UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aerogéis bioativos produzidos com amido de batata (*Solanum tuberosum L.*) fosfatado e incorporados com extrato de carambola (*Averrhoa carambola L.*)

Jéssica Bosenbecker Kaster

Tecnóloga em Alimentos

Pelotas, 2022

Jéssica Bosenbecker Kaster

Aerogéis bioativos produzidos com amido de batata (*Solanum tuberosum L.*) fosfatado e incorporados com extrato de carambola (*Averrhoa carambola L.*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel" da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Comitê de orientação:

Orientadora: Profª. Drª. Elessandra da Rosa Zavareze

Coorientador: Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias

Coorientadora: Drª. Laura Martins Fonseca

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

K19a Kaster, Jéssica Bosenbecker

Aerogéis bioativos produzidos com amido de batata (*Solanum tuberosum* L.) fosfatado e incorporados com extrato de carambola (*Averrhoa carambola* L.) / Jéssica Bosenbecker Kaster ; Elessandra da Rosa Zavareze, orientadora ; Alvaro Renato Guerra Dias, Laura Martins Fonseca, coorientadores. — Pelotas, 2022.

70 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Absorvedor de água. 2. Amido modificado. 3. Atividade antioxidante. 4. Embalagem ativa. 5. Fosfatação. I. Zavareze, Elessandra da Rosa, orient. II. Dias, Alvaro Renato Guerra, coorient. III. Fonseca, Laura Martins, coorient. IV. Título.

CDD : 664

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Jéssica Bosenbecker Kaster

Aerogéis bioativos produzidos com amido de batata (*Solanum tuberosum L.*) fosfatado e incorporados com extrato de carambola (*Averrhoa carambola L.*)

Dissertação aprovada como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel" da Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 10 de outubro de 2022.

Banca examinadora:

Profª. Drª. Elessandra da Rosa Zavareze (Orientadora)
Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande
Professora da Universidade Federal de Pelotas

Profª. Drª. Carla Rosane Barboza Mendonça
Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Professora da Universidade Federal de Pelotas

Pesquisadora Drª. Márcia Vizzotto
Doutora em Horticulture Science pela Texas Agricultural & Mechanics University, Estados Unidos
Pesquisadora da Embrapa Clima Temperado

Drª. Letícia Marques de Assis
Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande
Servidora do Instituto Federal Sul-rio-grandense

Dedico este trabalho aos meus pais,
meus grandes exemplos.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por se fazer presente em minha vida, guiando meus caminhos e sempre fazendo eu escolher o caminho certo a percorrer.

Aos meus pais Edson e Valquiria, meus grandes exemplos de vida, por todos os ensinamentos e valores que sempre nos pregaram desde a infância, assim como nunca mediram esforços para que jamais nos faltasse qualquer coisa, além de todo apoio que sempre recebi em tudo que eu planejasse fazer em minha vida. À minha irmã Vanessa, que nunca saiu do meu lado mesmo eu não estando em dias bons, sempre pronta a me ajudar em tudo que eu precisasse fazer e que muitas vezes não tinha tempo.

A minha sogra Marivone, que sempre esteve ali me transmitindo energias boas, ensinamentos e conselhos que levarei para o resto da minha vida.

Ao meu namorado Giovani por estar sempre disposto a me ouvir sem saber as vezes como lidar, mas sempre me apoiando e me incentivando nos momentos que mais precisei.

A minha dinda Dóris, que não está mais presente em vida, mas tenho certeza de que está torcendo por mim onde ela estiver. Muito obrigada por todo carinho e apoio que sempre recebi.

Aos meus avós que sempre se mostraram presentes me apoiando e me incentivando nas realizações dos meus sonhos.

Aos demais familiares e amigos que sempre acreditaram em mim e me apoiaram de uma forma ou de outra, muito obrigada.

A minha orientadora Elessandra Zavareze e co-orientadores Alvaro Dias e Laura Fonseca, pela orientação, dedicação, incentivo, confiança e principalmente a compreensão nos momentos difíceis.

As Pós-Doutorandas do programa Helen e Marjana e aos meus colegas, que ao longo do tempo se tornaram amigos muito especiais, Juliani, Élder, Estefani, Francine e Felipe por terem me auxiliado em todas as etapas, muito obrigada por tudo,

sem vocês nada disso seria possível, tenham certeza de que foram essenciais para o meu crescimento profissional e pessoal.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, por toda a dedicação e ensinamentos durante as aulas presenciais e a distância.

A Universidade Federal de Pelotas pelo ensino público de qualidade, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos e a CAPES pela concessão de bolsa.

Da mesma forma gostaria de agradecer a mim, que apesar da pandemia que atrasou a realização das análises e a falta de tempo nesses últimos meses, por estar trabalhando em duas empresas, nunca foi motivo de fazer eu desistir deste sonho que finalmente está se tornando realidade.

Muito obrigada!

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos, lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos.”

Paulo Beleki

Resumo

KASTER, Jéssica Bosenbecker. **Aerogéis bioativos produzidos com amido de batata (*Solanum tuberosum L.*) fosfatado e incorporados com extrato de carambola (*Averrhoa carambola L.*)**. Orientadora: Profª. Drª Elessandra da Rosa Zavareze. 2022. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

A carambola é rica em compostos bioativos que são capazes de sequestrar radicais livres danosos às células, porém alguns desses compostos podem apresentar solubilidade reduzida em água e sabor indesejável. A incorporação do extrato de carambola em aerogéis de amido foi abordada neste estudo como uma estratégia a ser desenvolvida para melhorias das suas limitações, tendo como objetivo produzir aerogéis bioativos a partir de amidos de batata, nativo e fosfatado, incorporados com extrato etanólico da fruta em diferentes concentrações (0, 10, 15 e 20%). Inicialmente, o amido de batata foi extraído e modificado por fosfatação, logo foi avaliado quanto ao teor de fósforo e amilose. Para a obtenção do extrato de carambola se utilizou como solução extratora o etanol 80% (v/v) e sua caracterização foi realizada em cromatógrafo líquido acoplado a espectrômetro de massas, obtendo-se como composto majoritário a Epicatequina. Os aerogéis bioativos foram caracterizados quanto as propriedades morfológicas e termogravimétricas, perfil espectroscópico, capacidade de absorção de água, perfil de textura, compostos fenólicos e atividade antioxidante. Os aerogéis elaborados com amido fosfatado apresentaram morfologia mais uniforme comparado aos aerogéis de amido nativo. Quanto à análise termogravimétrica, o extrato apresentou o primeiro evento de perda de massa a 104,6 °C e nos aerogéis, o aumento na concentração do extrato e a fosfatação aumentaram a temperatura de degradação e sua estabilidade térmica. No perfil espectroscópico foram apresentadas bandas características tanto nos aerogéis como no extrato e a capacidade de absorção de água se mostrou maior nos aerogéis de amido fosfatado em relação ao amido nativo. Na textura, comparando os aerogéis sem adição de extrato, a fosfatação do amido teve um efeito na redução da dureza do aerogel. Na atividade antioxidante, os valores encontrados para os compostos fenólicos se correlacionam, evidenciando uma maior atividade antioxidante nos aerogéis de amido nativo nas suas duas maiores concentrações de extrato frente ao radical hidroxila. Contudo, pode-se observar que o melhor tratamento obtido foi o aerogel de amido fosfatado com 15% de extrato, pois o mesmo obteve os efeitos desejáveis para que se alcançasse o objetivo do trabalho.

Palavras-chave: Absorvedor de água; Amido modificado; Atividade antioxidante; Compostos fenólicos; Embalagem ativa; Fosfatação.

Abstract

KASTER, Jéssica Bosenbecker. **Bioactive aerogels produced with phosphate potato (*Solanum tuberosum* L.) starch and incorporated with carambola (*Averrhoa carambola L.*) extract**. Advisor: Prof. Dr. Elessandra da Rosa Zavareze. 2022. 70f. Dissertation (Master in Food Science and Technology). Graduate Program in Food Science and Technology, Faculty of Agronomy Eliseu Maciel, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

Star fruit is rich in bioactive compounds that are capable of scavenging cell-damaging free radicals; however some of these compounds may have reduced water solubility and an undesirable taste. The incorporation of star fruit extract into starch aerogels was approached in this study as a strategy to improve its limitations, aiming to produce bioactive aerogels from potato starches, native and phosphate, incorporated with ethanolic extract of star fruit in different concentrations (0, 10, 15, and 20%). Initially, potato starch was extracted and modified by phosphating, then it was evaluated for phosphorus and amylose content. To obtain the star fruit extract, 80% ethanol (v/v) was used as extracting solution and its characterization was carried out in a liquid chromatograph coupled to a mass spectrometer, obtaining epicatechin as a major compound. The bioactive aerogels were characterized in terms of morphological and thermogravimetric properties, spectroscopic profile, water absorption capacity, texture profile, phenolic compounds, and antioxidant activity. The aerogels based in phosphate starch showed a more uniform morphology compared to the native starch aerogels. As for the thermogravimetric analysis, the extract presented the first event of mass loss at 104.6 °C and in the aerogels, the increase in extract concentration and phosphating increased the degradation temperature and its thermal stability. In the spectroscopic profile, characteristic bands were presented both in the aerogels and in the extract and the water absorption capacity was higher in the phosphate starch aerogels in relation to the native starch. In texture, comparing aerogels without extract, starch phosphate had an effect on reducing aerogel hardness. In the antioxidant activity, the values found for the phenolic compounds are correlated, evidencing a greater antioxidant activity against the hydroxyl radical in the native starch aerogels in their two highest extract concentrations. However, we can state that the best treatment obtained was the phosphate starch aerogel with 15% extract, as it showed the desirable effects to achieve the objective of the work.

Keywords: Active packaging; Antioxidant activity; Modified starch; Phenolic compounds; Phosphating; Water absorber.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura molecular da amilose (a) e amilopectina (b). 19
Figura 2. Representação da organização e estrutura do grânulo de amido. 21
Figura 3. Esquema da reação de fosfatação monoéster com tripolifosfato de sódio (tpf). 23
Figura 4. Esquema de liberação de compostos ativos por difusão, penetração de água ou degradação da matriz polimérica. 29
Figura 5. Aerogéis de amidos de batata, nativo e fosfatado, sem extrato de carambola (a, b), com 10% (c, d) 15% (e, f) e 20% (g, h) de extrato de 47
Figura 6. Aerogéis de amidos de batata, nativo e fosfatado, sem extrato de carambola (a, b), ...50
Figura 7. Espectros FTIR das amostras de extrato de carambola e aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, contendo diferentes concentrações de extrato de carambola.....53
Figura 8. Curvas de TGA dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com 55
Figura 9. Absorção de água dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola durante 5 horas de imersão em água.....57

Lista de Tabelas

Tabela 1. Delineamento experimental para produção e caracterização dos aerogéis de amidos de batata, nativo e fosfatado, incorporados com extrato etanólico de carambola em diferentes concentrações. 30
Tabela 2. Compostos fenólicos individuais do extrato de carambola 45
Tabela 3. Perfil espectroscópico por FTIR expresso em número de onda (cm^{-1}) das amostras de extrato e aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, contendo diferentes concentrações de extrato de carambola 52
Tabela 4. Propriedades termogravimétricas dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola 54
Tabela 5. Perfil de textura de amidos, nativo e fosfatado incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola 59
Tabela 6. Compostos fenólicos totais do extrato puro e dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola 60
Tabela 7. Atividade antioxidante dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola 62

Sumário

1 Introdução 15
2 Objetivos 17
3 Hipóteses 18
4 Revisão bibliográfica 19
4.1 Amido 19
4.2 Modificação de amido 21
4.3 Aerogéis 24
4.4 Compostos fenólicos 25
5 Materiais e métodos 30
6 Resultados e discussão 42
6.1 Rendimento da extração, teor de amilose e teor de fósforo 42
6.2 Compostos fenólicos individuais 43
6.3 Avaliação macroscópica dos aerogéis 46
6.4 Morfologia dos aerogéis 48
6.5 Perfil espectroscópico por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 51
6.6 Análise termogravimétrica (TGA) 53
6.7 Capacidade de absorção de água 56
6.8 Perfil de textura dos aerogéis 59
6.9 Compostos fenólicos totais 60
6.10 Atividade antioxidante frente aos radicais hidroxila e óxido nítrico 61
7 Conclusão 63
8 Referências Bibliográficas 64

1 Introdução

A carambola é uma fruta rica em compostos bioativos, como os fenólicos, que são capazes de sequestrar radicais livres danosos às células, podendo retardar o processo de envelhecimento celular. A fruta também possui vitamina C, um dos compostos antioxidantes naturais mais utilizados na indústria alimentícia, além do seu papel nutricional, atuando na preservação da cor e sabor natural dos alimentos, sendo considerado um dos mais poderosos da classe dos antioxidantes (VIEIRA, 2020). Todavia, muitos desses compostos apresentam instabilidade a fatores intrínsecos e extrínsecos, solubilidade reduzida em água e sabor indesejável, contudo, estratégias podem ser desenvolvidas para melhorar as limitações antes da sua incorporação em alimentos (OLIVEIRA et al., 2020).

Como a procura por sistemas para incorporação dos compostos bioativos vem aumentando, uma alternativa que vem se mostrando promissora são os aerogéis, considerados matrizes potenciais para entrega desses compostos, uma vez que possuem uma estrutura altamente porosa e elevada área superficial, podendo preservar os benefícios dos compostos e possibilitar sua liberação controlada nos alimentos (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2020).

Os aerogéis bioativos podem ser utilizados em embalagens ativas para protegerem o alimento frente a elementos externos, ou interagirem diretamente com o alimento, através da liberação dos compostos bioativos, aumentando sua segurança e vida útil. Além disso, os aerogéis bioativos podem ter como objetivo a absorção de umidade dos alimentos, por serem capazes de reter uma grande quantidade de água em sua estrutura ou ainda apresentarem atividade antioxidante (BHUSHANI et al., 2014; SILVA et al., 2020).

Os aerogéis podem ser elaborados a partir de polímeros naturais como o amido, o qual apresenta alto potencial para substituição aos polímeros sintéticos, devido a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (KONG et al., 2012; SILVA et al., 2020).

A formação de aerogéis à base de amido envolve três etapas, a primeira chamamos de gelatinização, em que ocorre a solubilização em meio aquoso em condições de aquecimento, a segunda é a retrogradação, que forma uma rede

tridimensional através de ciclos de congelamento e descongelamento, e por último a secagem, geralmente realizada em liofilizador, em que a água no estado sólido passa para o estado gasoso, devido ao alto vácuo em que opera o equipamento, em condições de temperaturas negativas (BIDUSKI et al., 2018).

A fim de ampliar a aplicação dos amidos nativos, modificações como a fosfatação ainda podem ser utilizadas para melhoria de suas propriedades. Esta modificação química consiste na introdução de grupos fosfatos no amido, carregados negativamente, causando repulsão entre as cadeias de amido e, consequentemente, alterando a temperatura de gelatinização, o poder de intumescimento, a solubilização dos grânulos, a claridade da pasta, a viscosidade do gel e a retrogradação (PASSAUER et al., 2009; BRUNI, 2016).

Assim, sugere-se que o uso de amido fosfatado na produção de aerogéis pode propiciar um material com maior poder de absorção de água e facilitar a incorporação de compostos bioativos na matriz. Embora existam diversas aplicações para aerogéis, a utilização destes materiais de grau alimentício é limitada. São encontrados na literatura aerogéis incorporados de compostos bioativos de amidos, nativo e modificado (FONSECA et al., 2020; SILVA et al., 2020) porém ainda não foram encontrados estudos que utilizem amidos de batata, nativo e fosfatado, incorporado de extrato de carambola rico em compostos fenólicos, para elaboração de embalagem ativa absorvedora de água e com atividade antioxidante.

Com isso, o objetivo deste estudo foi produzir aerogéis bioativos a partir de amidos de batata, nativo e fosfatado, incorporados com extrato etanólico de carambola, com potencial para serem utilizados na elaboração de embalagens ativas para alimentos.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Produzir aerogéis bioativos a partir de amidos de batata, nativo e fosfatado, incorporados com extrato etanólico de carambola, com potencial para serem utilizados na elaboração de embalagens ativas para alimentos.

2.2 Objetivos específicos

- Extrair e caracterizar o amido de batata;
- Modificar o amido de batata por fosfatação e caracterizá-lo em relação ao teor de fósforo e amilose;
- Elaborar o extrato etanólico de carambola e caracterizá-lo quanto aos compostos fenólicos individuais;
- Produzir e caracterizar os aerogéis bioativos de amidos de batata, nativo e fosfatado, quanto a morfologia, presença de grupos funcionais, propriedades térmicas, capacidade de absorção de água, perfil de textura, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante frente aos radicais hidroxila (OH) e óxido nítrico (ON).

3 Hipóteses

- Hipótese 1: É possível produzir aerogéis a partir de amidos de batata, nativo e fosfatado, com e sem incorporação de extrato de carambola;
- Hipótese 2: Os aerogéis de amido fosfatado possuem maior capacidade de absorção de água em comparação aos aerogéis de amido nativo;
- Hipótese 3: O extrato de carambola apresenta atividade antioxidante e quando incorporado nos aerogéis pode ser utilizado para elaboração de embalagens ativas para alimentos.

4 Revisão bibliográfica

4.1 Amido

O amido é um polissacarídeo biodegradável, renovável e abundantemente encontrado em diversas fontes botânicas, como raízes, caules, tubérculos, frutos e sementes, assim, apresenta diferentes características e propriedades (HONG et al., 2016). Em razão de sua abundância, é designado como a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana, consistindo em 70 a 80% das calorias ingeridas (DENARDIN; SILVA, 2009).

O amido é responsável pelas principais propriedades tecnológicas de produtos processados, contribuindo em diversas propriedades dos alimentos, como de textura, espessante, estabilizador de coloides, agente gelificante e de volume, adesivo e na retenção de água (SINGH et al., 2003).

Estruturalmente, o amido é composto por cadeias de amilose e amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α-1,4, dando origem à uma cadeia linear (Figura 1a). A amilopectina é formada por unidades de glicose α-1,4 e α-1,6, sendo assim uma estrutura ramificada (Figura 1b).

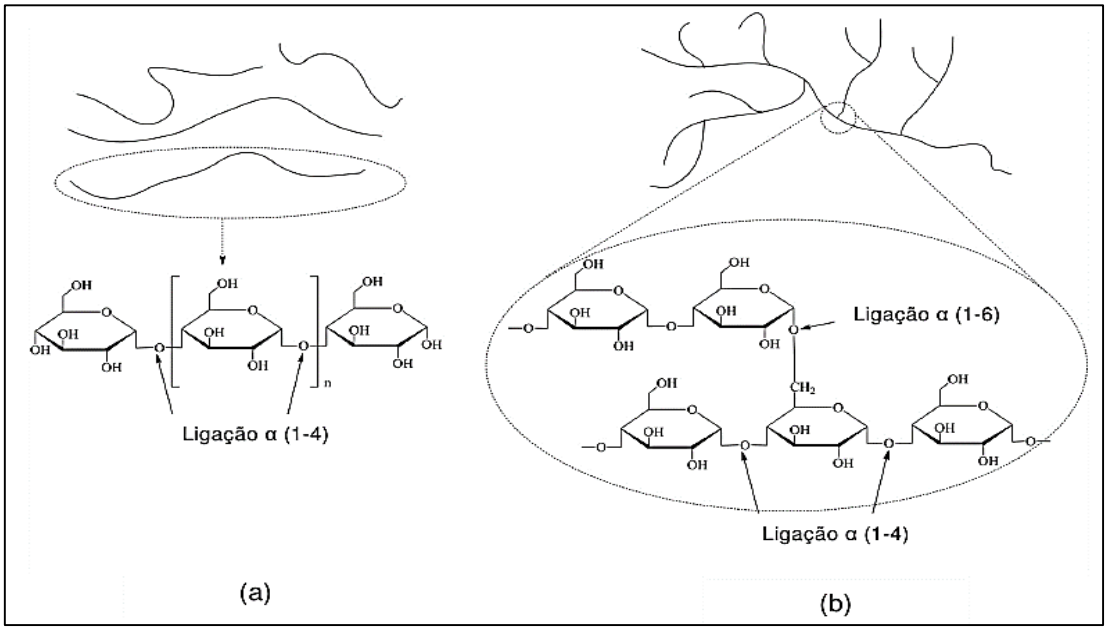

Figura 1. Estrutura molecular da amilose (a) e amilopectina (b).
Fonte: CHEN et al., 2015.

As diferentes formas em que as estruturas moleculares aparecem dispostas no grânulo está relacionado às diferentes fontes, espécies e ao grau de maturação da planta em que o amido é extraído (ELIASSON et al., 2004). Estas variações podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais diferenciadas, o que pode afetar na sua utilização em alimentos ou em aplicações industriais.

A formação de gel e pasta são os principais fatores que controlam a textura e a qualidade dos alimentos que contêm amido. Durante o aquecimento e com excesso de água, os grânulos de amido organizados (Figura 2) inicialmente incham-se até romperem-se, com destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades, pois ocorre a perda da organização estrutural com a fusão dos cristais (HOSENEY, 1991). O conjunto de mudanças composto pela ruptura da estrutura granular, inchamento, hidratação e solubilização das moléculas de amido é definido como gelatinização (THARANATHAN, 2002).

A gelatinização varia com a fonte de amido, fornecendo evidências da interação entre as cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos. Quando resfriado e armazenado, o amido gelatinizado pode sofrer o fenômeno denominado de retrogradação. Com o passar do tempo, as moléculas do amido perdem energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a se reassociarem-se num estado mais ordenado. Essa reassociação molecular ocasiona a formação de simples e duplas hélices, resultando na formação de zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas (DENARDIN; SILVA, 2009).

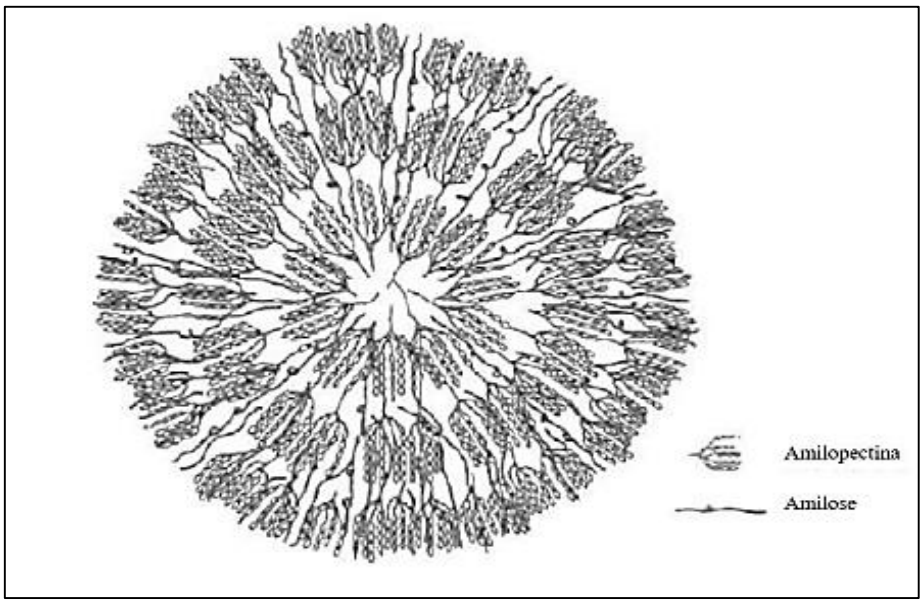

Figura 2. Representação da organização e estrutura do grânulo de amido.
Fonte: ALMEIDA, 2012, pág. 32.

O amido também tem sido alvo de estudos de aplicação em embalagens (MALI et al., 2010), uma possível alternativa de sua utilização é na produção de aerogéis (FONSECA et al., 2020). Evidentemente, seu uso industrial é crescente e necessário. A mandioca, o milho, a batata e o arroz são as principais fontes comerciais desse carboidrato (DENARDIN; SILVA, 2009), todavia a batata apresenta grande potencial para extração de amido e sua utilização em pesquisas.

4.1.1 Amido de batata

O amido de batata possui um atrativo devido suas propriedades que o tornam desejável para o consumo humano e para a aplicação na indústria, pois este amido apresenta maior viscosidade em relação a outros amidos comercialmente disponíveis, além de baixos níveis de proteína residual. Suas pastas são extremamente claras e longas, isto se deve a presença de grupos fosfatos em sua composição (ALEXANDER, 1995).

O amido assim que extraído das plantas, sem nenhuma alteração, é denominado nativo, e assim é aplicado em diversos setores como indústria têxtil, de papel, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentícia. No entanto, apesar de sua ampla utilização, algumas limitações dos amidos nativos ainda precisam ser enfrentadas (HALAL et al., 2015).

Sendo assim, o amido nativo pode passar por modificações originando o chamado amido modificado, alternativa que vem sendo desenvolvida com o objetivo de superar algumas destas limitações, melhorando suas propriedades e, consequentemente, aumentando sua utilidade nas aplicações industriais (ALMEIDA, 2012).

4.2 Modificação de amido

O amido, na sua forma nativa, nem sempre apresenta propriedades adequadas a determinados tipos de processamento, como baixa resistência à umidade, baixas propriedades mecânicas e pouca estabilidade dimensional para seus produtos finais. A modificação do amido é uma alternativa para atingir uma determinada funcionalidade ou mesmo, para ampliar as possibilidades de aplicação. A modificação

de espécies nativas de amidos altera de forma intensa suas propriedades de pasta, seu comportamento de gelatinização e na retrogradação (MOAD, 2011).

Como consequência das limitações dos amidos nativos, estes são muitas vezes modificados quimicamente ou fisicamente, a fim de alterar e aprimorar suas propriedades e permitir sua utilização em produtos à base de amido. A modificação altera a estrutura do amido e afeta a ligação de hidrogênio de maneira controlável para melhorar e aumentar a sua aplicação. Muitas modificações podem ser executadas ao nível molecular, sem alterar significativamente a aparência superficial do grânulo (MURPHY, 2000).

Os métodos físicos envolvem o uso de calor e de umidade, enquanto as modificações químicas consistem no uso de reagentes químicos com a introdução de grupos funcionais na molécula de amido, podendo ser por derivatização ou envolver reações de degradação (SINGH et al., 2007). Exemplos de modificações químicas são a oxidação, acetilação, fosfatação, entre outras.

4.2.1 Fosfatação do amido

A fosfatação é uma das técnicas mais antigas utilizadas na modificação química do amido, surgida no início do século XX (PASCHALL, 1964). Com o desenvolvimento de técnicas analíticas, estudos sobre amido fosfatado vêm sendo realizados. O amido é fosfatado naturalmente em alguns dos seus resíduos de glicose nas posições C3 e C6, fato necessário para desencadear o catabolismo do polissacarídeo pelas enzimas degradativas (FETTKE et al., 2009).

A fosfatação é uma modificação química utilizada para a modificação do amido em que a repulsão entre cadeias de amido adjacentes, causada pela introdução de grupos fosfatos carregados negativamente, reduz as associações entre cadeias, facilitando a hidratação do amido. Os grupamentos fosfatos estão ligados covalentemente as moléculas de amilose e amilopectina e sua presença é um importante fator na variação das propriedades funcionais dos amidos, incluindo a gelatinização e a retrogradação (BATISTA et al., 2010). Um dos reagentes mais utilizados na fosfatação é o tripolifosfato de sódio (TPS), o qual se caracteriza por ser um sal, relativamente, de baixo custo, por apresentar facilidade de execução do processo e pela produção de pastas com boa claridade (BATISTA et al., 2010).

A Figura 3 representa o mecanismo da fosfatação do amido com o reagente tripolifosfato de sódio.

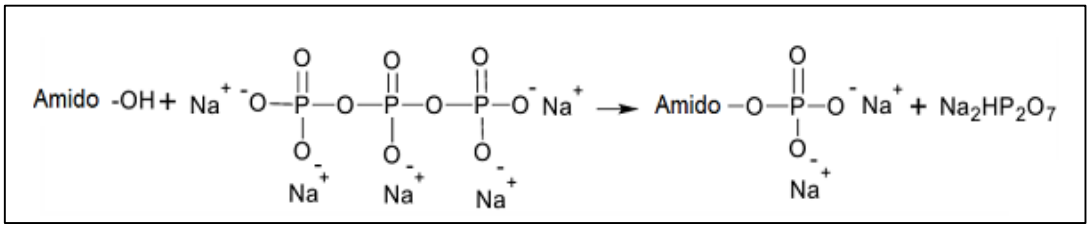

Figura 3. Esquema da reação de fosfatação monoéster com tripolifosfato de sódio (tpf).
Fonte: BRUNI, 2016, p. 22.

Em geral, as propriedades químicas e funcionais alcançadas com a modificação do amido dependem da fonte do amido, das condições da reação (concentração de reagente, tempo de reação, pH e presença de catalisador), do tipo de substituição e da distribuição do substituinte na molécula de amido (HIRSCH et al., 2002). Com a modificação por fosfatação, a capacidade coloidal do amido é afetada, provocando aumento do poder de intumescimento e da solubilização dos grânulos, redução da temperatura de gelatinização e aumento da claridade de pasta e da viscosidade do gel.

A Food and Drug Administration (FDA, 2022) permite, em alimentos, o uso de amidos modificados com tripolifosfato de sódio (desde que o fósforo residual não exceda 0,4%) e trimetafosfato de sódio (fósforo residual máximo de 0,04%), no entanto, nem sempre o amido fosfatado é utilizado para aplicação em alimentos. Durante a modificação por fosfatação, os sais de fósforo adicionados não se ligam em sua totalidade ao amido.

Portanto, para remover os sais de fósforo adicionados, que porventura não tenham se ligado ao amido, após a modificação por fosfatação, o amido deve ser submetido ao processo de diálise, o qual remove os sais de fósforo livres que não alteraram as características reológicas (LIMBERGER, 2008).

Quanto à aplicação, o amido fosfatado é utilizado em alimentos como estabilizante de emulsões, em produtos de panificação e alimentos que necessitem de maior estabilidade em ciclos de congelamento e descongelamento (XIE et al., 2013). O amido fosfatado também pode apresentar estabilidade em meio ácido e alcalino, devido à forte interação com os grupos fosfatos (GUTIÉRREZ et al., 2015).

A utilização de amido fosfatado também foi estudada para produção de aerogéis. Biduski et al. (2018) fosfataram amidos de arroz com diferentes teores de amilose e produziram hidrogéis estáveis com alta capacidade de absorção de água.

4.3 Aerogéis

Os aerogéis são materiais derivados de um gel que passou por um processo de secagem. Esses materiais são leves e porosos, e são formados por macromoléculas reticuladas por processo físico ou químico, as quais formam uma rede tridimensional que pode ser capaz de reter água em seu meio, sem que ocorra sua desintegração (OLIVEIRA et al., 2017). Quando o hidrogel é elaborado por ciclos de congelamento e descongelamento, a reticulação é física e a organização das moléculas ocorre de maneira aleatória, isto faz com que haja a formação de zonas mais preenchidas com moléculas do polímero utilizado e as zonas com mais moléculas de água. As zonas com as moléculas de água são responsáveis pela formação dos poros na estrutura do aerogel, que ocorre durante seu processo de congelamento e secagem (BAJPAI; SAINI, 2006).

A estrutura porosa do aerogel formada após o processo de secagem influencia diretamente em suas propriedades. Entre as propriedades dos aerogéis, a capacidade de absorção de água é oriunda dos grupos funcionais hidrofílicos ligados a cadeia principal do polímero utilizado, enquanto a resistência à dissolução decorre de ligações intercruzadas entre as cadeias da rede tridimensional (AHMED, 2015). Desta forma, as propriedades do polímero utilizado, bem como sua natureza (sintético ou natural) são fundamentais para estabelecer a capacidade do aerogel para absorver e reter líquidos em sua estrutura. Além disso, o processo utilizado para a polimerização da rede do aerogel é fundamental para a formação de uma estrutura estável após o intumescimento (FARRIS et al., 2009).

Diversas nomenclaturas foram atribuídas ao longo dos anos para diferenciar os tipos de aerogéis relacionados ao tipo de secagem que o material foi submetido. Conforme Francis e Sakthi (2013), quando a remoção de água for realizada pela evaporação e produzir encolhimento superior a 90% de seu volume, o material é denominado xerogel; quando for obtido por secagem supercrítica e o encolhimento for inferior a 5%, recebe o nome de aerogel; e se o material for obtido por sublimação e se manter com o mesmo volume, é denominado de criogel.

Em geral, os aerogéis podem ser preparados a partir de polímeros sintéticos, naturais, ou pela mistura de ambos, tendo-se um grande interesse no uso de polímeros naturais para este fim. O amido, como citado anteriormente, é um polímero de baixo custo, biodegradável, renovável e de qualidade alimentar geralmente reconhecido como seguro, pois seus resíduos não apresentam efeitos desfavoráveis ao meio ambiente (SMIRNOVA et al., 2018). Além disso, aerogéis a base de amido apresenta viabilidade de produção e grande aceitabilidade devido as suas propriedades biocompatíveis, que representam uma alternativa para diferentes áreas de aplicação (BRITO et al., 2011).

Os aerogéis podem apresentar diversas funções, como de absorvedores de água, como veículos de liberação de compostos bioativos provindos de matérias-primas naturais, como os de natureza fenólica. Biduski et al. (2018) produziram hidrogéis bioativos de amido de arroz incorporados com óleo essencial de alecrim com o objetivo de obter aerogéis com ação antibacteriana para serem aplicados em embalagens de alimentos.

Fonseca et al. (2020) em sua pesquisa, elaboraram aerogéis de amidos de milho, nativo e modificado incorporados com extrato da casca de pinhão para serem utilizados em aplicações biomédicas, sendo avaliada a digestibilidade *in vitro* na simulação da digestão biológica. Assim, diversos compostos podem ser incorporados em aerogéis com o intuito de proteção das propriedades, bem como para prolongar a atividade através de uma liberação controlada.

4.4. Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são substâncias fitoquímicas oriundas do metabolismo secundário de vegetais e são responsáveis por garantir o crescimento, reprodução e defesa da planta. Essas substâncias são derivadas da fenilalanina e podem ser encontradas conjugadas a um ou mais resíduos de açúcares, que por sua vez são ligados a grupos hidroxila (VEITCH et al., 2011).

Na natureza podem ser encontrados em diversos produtos naturais, conferindo características sensoriais únicas a frutas, folhas, tubérculos, sementes e raízes (PANDEY et al., 2009). As principais classes fenólicas incluem os ácidos fenólicos, flavonoides, estilbenos e ligninas (SHAHIDI et al., 2015).

A presença de compostos fenólicos específicos em cada fruta pode estar relacionada com fatores do tipo de fruta, cultivo, localização geográfica da planta e de condições ambientais e climáticas durante seu crescimento, assim como com a incidência de doenças (VIZZOTO et al., 2010).

Na dieta humana, os fenólicos são absorvidos através da ingestão de vegetais e produtos oriundos de seu processamento, tais como os chocolates, chás, sucos, vinhos, entre outros. Os compostos fenólicos são responsáveis por diversas reações e auxiliam no combate e prevenção de doenças (DAL MAGRO et al., 2016).

Uma maior atenção deve ser dada ao fato de que os compostos fenólicos apresentam alto poder antioxidante, podendo assim combater células cancerígenas. A ação antioxidante é modulada pela presença de ligações conjugadas dos anéis benzenos, característicos da estrutura fenólica, agindo como estabilizantes de radicais livres e processos oxidativos (VEITCH et al., 2011).

Estudo realizado por Vinson et al., (2001), 86% dos compostos fenólicos consumidos diariamente pela população americana provém de oito frutas, dentre elas: banana, maçã, melão, morango, uva, pera e pêssego. São compostos que têm participação no “flavor”, na coloração, na vida útil e na ação do produto como alimento funcional.

A carambola é um exemplo de fruto rico em compostos fenólicos, de sabor agridoce. Propriedades antioxidantes do fruto se devem a compostos como por exemplo, a vitamina C e o ácido oxálico. Normalmente, é consumida *in natura* ou em sucos e sua polpa é utilizada para doces, vinhos, licores e sobremesas (HUGLES et al., 1971).

4.4.1 Carambola

A carambola pertence à família Oxalidaceae e é originária da Ásia tropical, mais provavelmente da Índia (VENTUROSO et al., 2002), sendo a maior produtora e exportadora mundial. O Brasil é o quinto maior produtor, atrás da Malásia, Israel e Tailândia, e estima-se uma área cultivada de 300 ha em território brasileiro.

No estado de São Paulo, segundo a Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo, nos anos de 2000 a 2003 foram consumidas 2.000 ton/ano, tanto *in natura* ou na forma de compotas, doces, geleias ou suco (NATUREZA DA TERRA, 2009).

A caramboleira é considerada uma árvore de grande potencial mercadológico, dentre outros fatores, ao rápido desenvolvimento, alta produtividade, sabor e aparência peculiares (SAÚCO, 1994). É uma fruta que requer bastante cuidado na colheita, transporte e armazenamento por ser muito frágil e possuir alto teor de água, podendo apresentar vida de prateleira curta, mesmo em condições de temperatura e umidade controladas (SHIGUEMATSU et al., 2005).

A qualidade das frutas se relaciona às características químicas, como teor de sólidos solúveis, pH, acidez e outros, sendo dependente dos fatores climáticos e variando ainda com o tipo de solo onde vegeta a planta. Segundo Franco, 2008 a carambola amarela possui: 0,5 µ de retinol; 45 µ de tiamina; 45 µ de riboflavina; 0,3 g de niacina; 23,6 mg de ácido ascórbico. Em 100 g: 29 calorias; 7,5 g de glicídios; 0,5 g de proteína; 0,1 g de lipídios; 30 mg de cálcio; 11 mg de fósforo e 2,9 g de ferro.

A cor amarela intensa da carambola indica a presença de compostos fitoquímicos, os quais podem exercer propriedades antioxidantes (GROSS et al.,1983), com destaque para carotenoides e fenólicos, que estão relacionados com o retardamento do envelhecimento celular e a prevenção de doenças (HALLIWELL et al., 1984).

Shui e Leong (2004) relataram em sua pesquisa que os antioxidantes encontrados na carambola são ácido ascórbico, proantocianidinas e epicatequina. Nesse sentido, o uso do extrato de carambola para a incorporação em aerogéis se torna promissor para o desenvolvimento de embalagens ativas, atuando na liberação dos compostos fenólicos da carambola para os alimentos, com o intuito de prolongar a vida útil dos mesmos através da atividade antioxidante que os compostos da fruta apresentam.

4.5 Embalagens ativas para alimentos

As embalagens têm como função prolongar a vida útil de alimentos, evitando perdas na produção, transporte, comercialização e consumo. As embalagens são responsáveis por garantir proteção, conservação e apresentam a função de identificar, atrair e instruir o consumidor sobre o tipo de produto embalado (EVANGELISTA, 2008). Dentre os tipos de embalagens para alimentos, destacam-se as embalagens biodegradáveis, produzidas a partir de diferentes técnicas e polímeros naturais como o amido (MARIS et al., 2017).

Ainda, temos as embalagens ativas as quais são incorporadas de algum tipo de composto bioativo, com a finalidade de aprimorar as características de determinado alimento acondicionado e promover sua conservação e aumento da vida útil. Essas embalagens interagem de maneira intencional com o alimento, como por exemplo, as absorvedoras de oxigênio, de etileno, de umidade, de odores ou sabores, ou liberando determinada substância e garantindo proteção frente a elementos externos, podendo ser utilizados diferentes compostos com ação antimicrobiana ou antioxidante, dentre outras funcionalidades (BHUSHANI et al., 2014).

Os aerogéis oferecem novas oportunidades para o desenvolvimento de embalagens ativas, a partir de materiais biodegradáveis, eficientes, com propriedades desejáveis para embalagens de alimentos. A utilização de aerogéis em embalagens para produtos alimentícios é promissora, especialmente devido à possibilidade de incorporar e imobilizar células e compostos bioativos (FARRIS et al., 2009).

Segundo Neto et al. (2005) e Gonsalves et al. (2011), o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de compostos está diretamente ligado a utilização de sistemas matriciais permeáveis à água e capazes de reter ou absorver, transportar e liberar as substâncias eficientemente. A liberação controlada dos componentes ativos de dentro da estrutura do aerogel pode ocorrer por difusão, pela penetração da água e por degradação da matriz polimérica (Figura 4).

Na difusão, o composto está contido nos poros da matriz polimérica e a porosidade controlará a liberação do composto à medida que este absorve água ou solução, sendo a taxa de liberação dependente da solubilidade do composto (RATNER et al., 1996). Na liberação por penetração de água, o composto está disperso uniformemente na matriz polimérica hidrofílica reticulada, no estado sólido e quando esta entra em contato com um meio aquoso, ocorre sua expansão gradativa e assim a liberação do composto (GARCIA, 2002). Na degradação, pode ocorrer por ação de agentes químicos ou biológicos que degradarão a rede tridimensional, liberando o composto (LANGER et al., 2003).

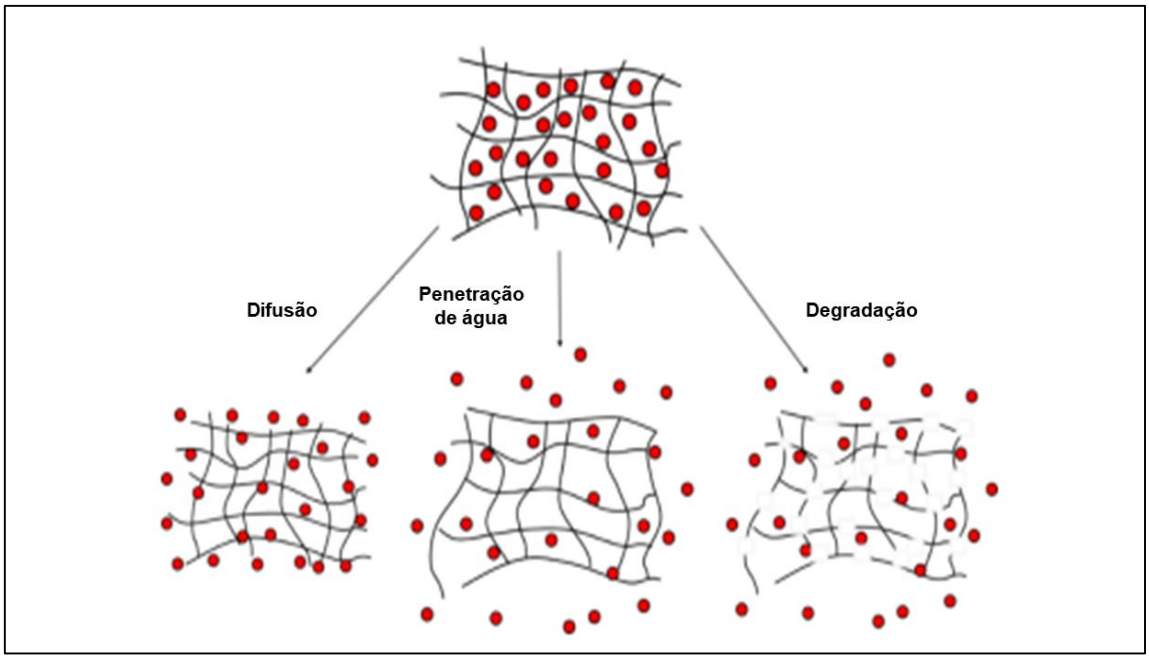

Figura 4. Esquema de liberação de compostos ativos por difusão, penetração de água ou degradação da matriz polimérica.
Fonte: Adaptado de SYLMAN; NEEVES (2013).

5 Materiais e métodos

5.1 Materiais

O experimento foi realizado no Laboratório de Biopolímeros e Nanotecnologia em Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, da Universidade Federal de Pelotas, situado no Campus Capão do Leão/RS.

As batatas do cultivar Baronesa (*Solanum tuberosum* L.) foram adquiridas no mercado local da cidade de Pelotas/RS e as frutas de carambolas (*Averrhoa carambola*) foram obtidas diretamente com os produtores no interior de Pelotas (31°36’33”S e 52º31’33.6”W). A água ultrapura foi obtida pelo sistema MegaPurity® da MecLab. Os demais reagentes foram adquiridos de locais diversos, todos grau analítico.

5.2 Delineamento experimental

O experimento foi realizado, resultante de 8 tratamentos provenientes de dois tipos de amidos, sendo um nativo e outro modificado por fosfatação, e 4 concentrações de extrato de carambola, de acordo com o delineamento inteiramente casualizado (Tabela 1).

Tabela 1. Delineamento experimental para produção e caracterização dos aerogéis de amidos de batata, nativo e fosfatado, incorporados com extrato etanólico de carambola em diferentes concentrações.

Tratamentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Aerogéis de amido de batata	Concentração do extrato de carambola (%, p/p)	
1	Nativo	0	**Amidos e Aerogéis:**
2	Fosfatado	10	Grupos funcionais
3		15	Morfologia
...		20	Propriedades térmicas
8			**Aerogéis:**

	Absorção de água
	Textura
	Atividade antioxidante

5.3 Métodos

5.3.1 Extração de amido de batata

A extração do amido de batata foi realizada conforme metodologia descrita por Liu et al. (2003) com adaptações. As amostras de batata foram lavadas, descascadas, cortadas em pedaços de 2-3 cm e colocadas em solução de 0,1% p/v de metabissulfito de sódio (Vetec) por um período de 2 h. O metabissulfito de sódio é adicionado como antioxidante, para inibir as reações de escurecimento, tanto enzimático quanto não enzimático, que são ocasionados pelo descascamento.

Após o material foi triturado em liquidificador industrial (Skymsen Ltda) por 5 min com água destilada, filtrado, peneirado (200 mesh) e o amido decantado. O amido foi lavado com água destilada no mínimo por três vezes e seco em estufa com circulação de ar (Ethiktechology) a 40 ºC por 24 h, posteriormente foi moído e armazenado em recipiente hermeticamente fechado. Por fim, o rendimento médio do processo extrativo (Equação 1) foi obtido, sendo os resultados expressos em porcentagem (%).

$$\text{Rendimento } (\%) = \frac{\text{Amido seco}}{\text{Massa de batata}} \qquad (1)$$

5.3.2 Fosfatação do amido

A modificação química de fosfatação foi realizada conforme método descrito por Paschall (1964). Foi preparada uma solução de 500 mL de água destilada com tripolifosfato de sódio (Synth, Lote: 154936) na concentração de 7,54%, na qual foi ajustado o pH para 5,5 com HCl (Synth, Lote: 84744) 1,5 mol.L^{-1}. Nesta solução foi misturado 200 g do amido de batata extraído (base seca) e agitado em agitador magnético (IKA, RW20, Alemanha) durante 20 min.

Após, a mistura foi submetida a filtração com bomba a vácuo, sendo o sedimento seco em estufa com circulação forçada de ar por 48 h a 45 °C e, logo a amostra foi aquecida a temperatura de 50 °C por 90 min e em seguida transferida para uma estufa estacionária (Nova ética) a 150 °C por 40 min.

Após o resfriamento, 300 mL de etanol (Dinâmica, CAS 64175) 50% (v/v, em água destilada) foi adicionado e as amostras centrifugadas em centrífuga (Centrifuge 5430R, Alemanha) a 2200 rpm por 5 min, por 3 vezes. O sobrenadante foi descartado e o produto resultante transferido para bandejas de alumínio, para secagem com circulação forçada de ar a 45 °C por 24 h.

Após a modificação, as amostras foram dialisadas para remover os sais de fósforo não ligados ao amido. Uma suspensão a 10% (p/v) de amido fosfatado foi colocada em membrana de celulose (Inlab) de 30 cm de comprimento, anteriormente hidratada, e submersa em água destilada trocada a cada 2 h durante o dia sob refrigeração, por um período de 3 dias.

Após a diálise, o amido foi filtrado a vácuo, seco em estufa a 45 °C por 24 h e armazenado em recipiente hermeticamente fechado, sob refrigeração. O grau de substituição foi determinado pela Equação 2, onde “GS” corresponde ao grau de substituição e “P” ao teor de fósforo.

$$GS = \frac{162P}{(3100-124P)} \qquad (2)$$

5.3.3 Teor de fósforo

O teor de fósforo do amido modificado foi determinado conforme método sugerido por Smith e Caruso (1964). Inicialmente, para realizar a curva padrão, foram pesados 0,439 g de fosfato de potássio monobásico anidro, que foi diluído em 1 L de água destilada.

Em seguida, alíquotas de 5, 10, 15, 20 e 25 mL da solução de fosfato contendo 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 mg de fósforo, respectivamente, foram pipetadas em balão volumétrico de 100 mL, enquanto 25 mL de água destilada foi adicionada em outro balão, sendo este balão denominado de “branco”.

Na sequência, foram adicionados 10 mL de ácido nítrico 29%, 10 mL de vanadato de amônio 0,25% e 10 mL de molibdato de amônio 5%, diluindo-se até

atingir o menisco. Após 10 min foi realizada a leitura em espectrofotômetro (FischerScientific, Jenway™ 6705, UK) a 460 nm.

A curva de calibração foi obtida pela plotagem da absorbância *versus* teor de fósforo (mg.100mL^{-1}). Para a análise das amostras, foram pesados em cadinhos, 5 g de amostra em base seca, adicionando 2,5 mL de acetato de zinco 10% uniformemente sobre a amostra que na sequência foi levada à evaporação.

As amostras foram levadas à mufla a 550 °C por 2 h. Após retirar da mufla, foram adicionados 0,75 mL de ácido nítrico 29%, e novamente a amostra foi evaporada em chapa quente e levada à mufla por mais 30 min. Em seguida, as partes laterais do cadinho foram lavadas com 2,5 mL de ácido nítrico 29% e 3,75 mL de água, que após foi colocado em banho maria por 10 min.

O conteúdo do cadinho foi filtrado em papel Whatman diretamente em balão volumétrico de 250 mL e ajustado o volume com água destilada. Para a leitura, foi preparado um balão contendo 25 mL da amostra anteriormente filtrada, 10 mL de ácido nítrico 29%, 10 mL de vanadato de amônio 0,25% e 10 mL de molibdato de amônio 5%, completando-se o volume para 100 mL. Após 10 min foi realizada a leitura em espectrofotômetro a 460 nm.

5.3.4 Teor de amilose

A análise foi realizada seguindo a metodologia adaptada de McGrance et al. (1998) para avaliação do teor de amilose dos amidos, nativo e fosfatado. Primeiramente, foram preparadas as soluções de dimetilsulfóxido (Synth, Lote: 186843) e iodo (Synth, Lote 210066) / iodeto de potássio (Synth, Lote: 210557). Para a DMSO a 90%, foram medidos em proveta 180 mL de DMSO, que posteriormente foram transferidos para um balão volumétrico de 200 mL e avolumado com água destilada até o menisco.

Para as soluções de iodo e iodeto de potássio (0,0025 mol.L $^{-1}$ de I_2/0,0065 mol.L $^{-1}$ de KI) foram pesados 0,2698 g de iodeto de potássio e 0,01586 g de iodo (previamente triturados em grau com pistilo) e misturadas com aproximadamente 200 mL de água destilada em béquer de 250 mL, e cobertos com papel alumínio.

As soluções foram agitadas até completa dissolução, sendo posteriormente transferidas para um balão volumétrico de 250 mL, sendo o volume completado com água destilada. Após o preparo das soluções, 20 mg de amidos previamente

desengordurados, com hexano (Synth, Lote 230870) em um extrator do tipo *Soxhlet*, foram pesados em tubos de Falcon de 15 mL em triplicatas, onde 8 mL de DMSO 90% foram adicionados.

Posteriormente, as amostras foram agitadas e levadas a banho-maria termostático (Fisatom 550, Brasil) a 85 °C, até total gelatinização, sendo homogeneizadas a cada 30 min em vórtex. A solução-mãe, contendo amilose e DMSO, foi resfriada por 15 min e transferida para um balão volumétrico de 25 mL.

O tubo de Falcon foi lavado com água destilada, a qual foi transferida até atingir o menisco do balão. Uma alíquota de 1 mL da solução-mãe foi transferida para um tubo de Falcon de 50 mL, no qual foram adicionados 5 mL da solução de I_2/KI, sendo o volume ajustado com 44 mL de água destilada. A solução foi deixada em repouso no escuro por 15 min, sendo posteriormente realizada a leitura em espectrofotômetro a 600 nm.

Para a curva padrão, preparou-se o branco e uma solução padrão de amilose de batata (20 mg). Em ambos, foram seguidos os mesmos procedimentos descritos anteriormente, até o avolumado no balão volumétrico de 25 mL, sendo então transferidas alíquotas de 0,0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 mL de solução de amilose (Sigma Aldrich, CAS 9005-82-7) para sete tubos de Falcon de 50 mL, e completadas com água destilada até o volume de 1 mL.

Após, adicionou-se 5 mL de solução de I_2/KI e 44 mL de água, deixando repousar por 15 min no escuro. A leitura da solução foi realizada em espectrofotômetro a 600 nm, sendo o branco o ponto zero da curva (McGrance et al., 1998). O teor de amilose foi determinado à partir da curva padrão ($y = 0,4466x + 0,0018$, $R^2 = 0,9997$) e expresso em porcentagem (%).

5.3.5 Preparo do extrato de carambola

As frutas foram colhidas entre março e abril de 2021, completamente maduras, de forma a se obter uma amostra representativa. As suas sementes foram separadas e as carambolas fracionadas e congeladas (-18 °C) até a liofilização. As amostras foram liofilizadas em liofilizador (Liobras, Liotop K 108, Brasil), trituradas com nitrogênio líquido e armazenadas em ultra-freezer a -80 ºC (Indrel Scientific, IULT – 86º, Brasil) em tubos Falcon selados até a análise.

Após a verificação de estudos na literatura, optou-se pela utilização do etanol como solvente, pois apresenta algumas vantagens quando comparado a solventes orgânicos tóxicos, visto se tratar de fonte renovável, biodegradável e não tóxico.

A extração dos compostos fenólicos da carambola foi realizada conforme descrito por Sawada (2012), com adaptações. Um volume de 350 mL da solução extratora de etanol 80% (Vetec) (v/v, em água destilada) foi adicionado a 40 g de carambola liofilizada e a mistura foi submetida a agitação mecânica constante usando um agitador magnético (Fisatom, 752/6, Brasil) por 24 h, à temperatura de 25 ºC ao abrigo de luz.

Após, realizou-se a filtração a vácuo e o filtrado foi retirado e armazenado ao abrigo da luz, enquanto 350 mL de solução de etanol foram adicionadas a mesma massa de carambola, mantendo-se novamente em agitação constante por 24 h, à temperatura de 25 ºC ao abrigo da luz.

Os filtrados de cada etapa foram homogeneizados para a obtenção de um único extrato etanólico de carambola rico em compostos fenólicos. Esse extrato foi submetido ao processo de concentração por rotaevaporação (Heidolph, Laborota 4000, Alemanha), em temperatura entre 50 e 55 ºC e rotação de 120 rpm por período de 20 min. Posteriormente, o extrato concentrado foi liofilizado e armazenado em freezer (Consul, CVU20, Brasil) a -18 ºC, protegido da luz, até a sua utilização.

5.3.5.1 Compostos fenólicos individuais do extrato de carambola

A identificação e quantificação dos compostos fenólicos individuais do extrato de carambola foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, Kyoto, Japão) acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução (tipo quadrupolo-tempo de vôo) (Impact HD, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). Para essa análise, uma amostra de 20 mg extrato de carambola liofilizado foi dispersa em 2 mL de etanol 80% (v/v, em água destilada). Após, realizou-se agitação em vórtex por 1 min e procedeu-se a centrifugação (Eppendorf, Centrifuge 5430R, Alemanha) por 10 min a 4 ºC e 5000 rpm.

A amostra foi então filtrada em filtro hidrofílico de nylon 22 µm e um volume igual a 10 µL dessa solução foi injetado no sistema High Performance Liquid Cromatography com coluna C18 Cogent Bidentate (100 mm x 2,1 mm x 2,2 µm ID, MicroSolv Technology Corporation, Estados Unidos da América). A fase móvel foi

composta de água acidificada com 0,1% de ácido fórmico (Sigma-Aldrich, CAS 64186) (solvente A) e acetonitrila (J. T. Backer, CAS 75058) com 0,1% de ácido fórmico (solvente B). O gradiente de eluição foi: 0-1 min, 10% B; 1-10 min, 100% B; 10-11 min, 100% B; 11-11,05 min, 10% B; 11,05-15 min, 10% B. O fluxo utilizado foi 0,2 mL, min^{-1} e a temperatura da coluna foi 40 °C.

O espectrômetro de massas foi operado em modo de ionização negativo, com espectros adquiridos ao longo de uma faixa de m/z 50 a 1200. A calibração do equipamento foi realizada com formiato de sódio 10 m $mol.L^{-1}$. Os parâmetros de aquisição foram: pressão do gás de nebulização (N_2) de 2 bar, gás de secagem em 8 L/min, temperatura da fonte de 180 °C, voltagem do capilar 4 kV, colisão de RF de 150 Vpp; transfer 70 mS e armazenamento pré-pulso de 5 mS.

A identificação dos compostos foi realizada comparando os valores observados de m/z, espectros de massa e padrões de fragmentação com o banco de dados *online* FooDB, considerando precisão de massa de 5 ppm. A análise e processamento de dados foi efetuada utilizando o software DataAnalysis versão 4.2 (Bruker Daltonics, Alemanha) o qual forneceu uma lista de possíveis fórmulas elementares usando a ferramenta Smart Formula.

As fórmulas moleculares candidatas foram escolhidas com base no erro de massa exato (ppm) e nos valores de similaridade da distribuição isotópica (mSigma). Para a quantificação foi realizada uma curva analítica do padrão de epicatequina (Sigma-Aldrich).

5.3.6 Elaboração dos aerogéis

Para a produção dos aerogéis foram utilizados amidos de batata, nativo e modificado por fosfatação, conforme método descrito por Silva et al. (2020). Uma amostra de 5 g de amido foi dispersa em 50 mL de água destilada, com posterior aquecimento a 90 °C em banho termostático por 15 min, sob agitação contínua. O gel foi resfriado a temperatura ambiente e incorporado o extrato de carambola nas concentrações de 0, 10, 15 e 20% (p/p, em relação a quantidade de amido).

Posteriormente, a solução foi homogeneizada em Ultra-Turrax (IKA®, T18B, Werke, Alemanha) a 11.000 rpm por 3 min. O gel foi colocado em moldes de 20 mm de diâmetro e 10 mm de altura, onde posteriormente foi congelado em ultra freezer por 24 h a -70 ºC. A reticulação física foi feita usando cinco ciclos de congelamento e

descongelamento, conforme descrito por Oliveira et al. (2019). Após a reticulação, os hidrogéis foram liofilizados e armazenados em uma caixa de isopor localizada em ambiente seco.

5.3.7 Caracterização dos aerogéis

5.3.7.1 Avaliação macroscópica dos aerogéis

Os aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola foram fotografados e avaliados quanto a sua estabilidade e integridade estrutural.

5.3.7.2 Morfologia dos aerogéis

A morfologia dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola (0, 10, 15 e 20%), foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol, JSM-6610LV, EUA) na Ceme Sul, que fica localizada na Universidade Federal de Rio Grande (FURG).

As amostras foram fraturadas com nitrogênio líquido e uma pequena porção foi fixada em *stubs* (porta amostra de alumínio) com fita de carbono dupla face e recobertas com um filme fino de ouro pulverizado sobre sua superfície utilizando um metalizador a vácuo (Sputtering, Denton Vacuum Desk, V, EUA). A tensão de aceleração usada foi de 10 kV e as imagens foram examinadas com ampliação de 100x.

5.3.7.3 Perfil espectroscópico por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes no extrato de carambola e nos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola (0, 10, 15 e 20%), foram avaliados utilizando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, na Central Analítica da Universidade Federal de Pelotas.

O equipamento foi previamente calibrado de acordo com as especificações do fabricante. As avaliações foram realizadas em equipamento FTIR IRAffinity-1 (ATR, Shimadzu), resolução de 400 – 4000 cm^{-1}, onde utilizou-se uma quantidade de amostra suficiente para cobrir o cristal do equipamento. Foram realizadas 45 varreduras com apodização na função Happ-Genzel. Para aquisição dos dados, expressos em número de onda, foi utilizado o programa IRsolution versão 1.60 (Shimadzu Corporation).

5.3.7.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas do extrato de carambola e dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola (0, 10, 15 e 20%), foram obtidas utilizando um Analisador Termogravimétrico TG-60 (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). As avaliações foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal de Pelotas.

As condições de avaliação foram: atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min, temperatura inicial de 30 ºC, e taxa de aquecimento de 10 ºC/min até alcançar temperatura final de 600 ºC. Para aquisição dos dados, temperatura inicial (T_{on}), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_{end}) e perda de massa (Δm) foi utilizado o programa TA-60WS versão 2.20 (Shimadzu Corporation). O equipamento foi previamente calibrado de acordo com as especificações do fabricante. Foram utilizadas aproximadamente 5 –10 mg das amostras acondicionadas em suporte de α-alumina aberto.

5.3.7.5 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola (0, 10, 15 e 20%), foi realizada pela imersão em água destilada de acordo Demitri et al. (2013), com adaptações. A medida foi realizada por pesagem das amostras antes e após a imersão em água em diferentes intervalos de tempo (0; 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5 h) a temperatura ambiente (20 ± 2 °C). A capacidade de absorção foi medida gravimetricamente de acordo com a Equação 3, em que Peso intumescido é o peso do aerogel hidratado e o Peso seco é o peso inicial do aerogel seco.

$$\text{Capacidade de absorção (\%)} = \frac{\text{Peso intumescido} - \text{Peso seco}}{\text{Peso seco}} \qquad (3)$$

5.3.7.6 Perfil de textura dos aerogéis

O perfil de textura dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola (0, 10, 15 e 20%), foi obtido de acordo com a norma ASTM D-1822-L. As medidas foram realizadas utilizando um texturômetro (Stable Micro Systems Texture Analysers, modelo TA.Xtplus) com uma velocidade constante de 50 mm/min à temperatura ambiente. Os parâmetros considerados foram dureza, flexibilidade, coesividade e gomosidade.

A dureza é expressa pela força máxima para comprimir a amostra na primeira compressão, a flexibilidade é medida pela altura que a amostra recupera durante o tempo que decorre entre o final da primeira compressão e o início da segunda, a coesividade é calculada como a razão entre a área do segundo pico pela área do primeiro pico e pôr fim a gomosidade é obtida pela multiplicação da dureza pela coesividade.

5.3.7.7 Compostos fenólicos totais

A avaliação de compostos fenólicos totais do extrato de carambola e dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola (0, 10, 15 e 20%), foi realizada de acordo com o método de Folin-Ciocalteau (SINGLETON et al., 1999).

Uma alíquota de 15 µL da amostra e o controle (15 µL de metanol) foram combinados com 15 µL de reagente Folin-Ciocalteau 0,25 N. Após 3 min de reação, foram adicionados 30 µL de carbonato de sódio 0,5 $mol.L^{-1}$ (Synth, CAS 497198) e as misturas foram incubadas durante 2 h à temperatura ambiente (2 0 ± 2 °C). Após a absorbância foi medida a 725 nm em espectrofotômetro (SpectraMax 190, Molecular Devices, EUA).

Os resultados foram expressos em porcentagem (%) como equivalentes de ácido gálico utilizando uma curva padrão ($y = 0,4466x + 0,0018$, $R^2 = 0,9997$).

5.3.7.8 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante do extrato de carambola e dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola (0, 10, 15 e 20%), foi determinada frente aos radicais hidroxila (OH) e óxido nítrico (ON) conforme as seções 5.3.7.8.1 e 5.3.7.8.2, respectivamente.

5.3.7.8.1 Atividade de eliminação do radical hidroxila (OH)

A capacidade de eliminação do radical OH foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Vinholes et al. (2011), com adaptações. Para este propósito, foram adicionados em microplacas de 96 poços, 25 µL de cada amostra, 110 µL de solução de FeSO4·7H2O 8 m mol.L^{-1}, 50 µL de solução de peróxido de hidrogênio 7,18 m mol.L^{-1} (Dinâmica, CAS 7722841) e 74,2 µL de solução de ácido salicílico 3 m mol.L^{-1} (Êxodo, CAS 69727). As placas foram agitadas manualmente e incubadas por 30 min a 37 °C dentro de um espectrofotômetro.

Posteriormente, a leitura foi feita no comprimento de onda de 515 nm. O cálculo foi realizado conforme a equação abaixo (Equação 4), em que I é a inibição, $A_{controle}$ é a absorbância da reação do controle (contendo todos os reagentes exceto o extrato) e $A_{amostra}$ é a absorbância do extrato testado na mistura de reação.

$$I = \frac{Acontrole - Aamostra}{Acontrole} \qquad (4)$$

5.3.7.8.2 Atividade de eliminação do radical óxido nítrico (ON)

A capacidade de eliminação do ON foi determinada de acordo com o procedimento descrito por Vinholes et al. (2011). Usando uma placa de 96 poços, 50 µL de nitroprussiato de sódio 20 m mol.L^{-1} (Dinâmica, CAS 13755389) foram adicionados a 50 µL da amostra. A mistura foi incubada a 22 °C sob luz durante 60 min.

Em seguida, foram adicionados 50 µL de solução de ácido fosfórico a 2% (Synth, CAS 7664382) e 50 µL de reagente de Griess. A microplaca foi incubada por

10 min a 22 °C no abrigo da luz, e então lida em um espectrofotômetro de microplaca no comprimento de onda de 562 nm. O cálculo foi realizado da mesma forma que foi feito para a atividade de eliminação do radical hidroxila (Equação 4).

5.3.7.9 Análise estatística

Os dados obtidos foram analisados quanto à normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk, e homocedasticidade pelo teste de Hartley. Posteriormente, os dados foram submetidos à análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$).

Constatando-se significância estatística foi aplicado o teste Tukey para comparação de médias ($p \leq 0,05$).

Foi utilizado o software estatístico RStudio versão 2021.09.1/372.

6 Resultados e discussão

6.1 Rendimento da extração, teor de amilose e teor de fósforo

O rendimento da extração do amido de batata foi de 8,7%. Pires (2021) relatou em seu estudo, um rendimento de extração de amido de batata de 7,8%, valor relativamente próximo ao presente estudo. O rendimento e as características físico-químicas do amido, como o teor de amilose e tamanho dos grânulos, variam de acordo com o estádio de desenvolvimento da planta de origem, fonte botânica, o tipo de solo e local, condições edafoclimáticas e armazenamento da matéria-prima (WANG et al., 2020).

O amido de batata nativo apresentou teor de amilose de 23,6%, enquanto o amido fosfatado apresentou 40,2%, indicando assim que a modificação do amido causou um aumento no teor de amilose. Costa (2021) e Fonseca et al. (2015) encontraram em seus estudos valores relativamente próximos para o amido de batata nativo, 28,2% e 26,90%, respectivamente. Bruni (2016) também relatou um aumento no teor de amilose para amido fosfatado de trigo em comparação ao amido nativo.

O teor de amilose influencia diretamente nas propriedades de gelatinização e retrogradação dos amidos, definindo sua aplicação final (ZHONG et al., 2009). Para amidos aplicados na elaboração de aerogéis, quanto maior o teor de amilose maior a tendência à retrogradação, ocorrendo a formação de aerogéis com uma rede tridimensional mais organizada e estrutura mais rígida (SMIRNOVA, 2018).

De acordo com Blaszczak et al. (2011), uma das consequências da incorporação de fósforo no amido de batata é a degradação de sua estrutura e aumento na tendência de ser degradado durante o tratamento térmico com formação de radicais. Essa possível degradação das moléculas pode explicar o aumento no teor de amilose, considerando que as cadeias de amilose menores (despolimerizadas) ou as cadeias laterais da amilopectina, podem terem sofrido quebra das ligações cruzadas.

Em relação ao teor de fósforo do amido, o valor encontrado para o amido modificado foi de 0,51% e o grau de substituição (GS) foi de 0,027. Este resultado é

indicativo da introdução dos grupos fosfatos na cadeia de amido modificado por fosfatação.

O amido contém dois tipos de grupos hidroxila, primários (6-OH) e secundários (2-OH e 3-OH), sendo essas hidroxilas capazes de reagir com regentes multifuncionais resultando em amidos reticulados (LIU et al., 1999). Bruni (2016) encontrou valores de teor de fósforo e grau de substituição de 0,570 e 0,030, respectivamente, para amido modificado por fosfatação usando como fonte o trigo.

Levando em consideração o valor estabelecido pela legislação para o uso alimentício, que deve seguir a recomendação do *Codex Alimentarius* (FAO, 2022), o qual preconiza teor de fósforo residual de no máximo 0,5% para amido fosfatado, pode-se dizer que esse amido não poderia ser aplicado para consumo direto, podendo ser aplicado em embalagens não comestíveis, como exemplo de embalagens ativas para alimentos.

6.2 Compostos fenólicos individuais

Os principais compostos fenólicos presentes na carambola são o ácido ascórbico, a proantocianidina e a epicatequina (SHUI; LEONG, 2002). A partir da comparação entre as massas, experimental e teórica, de cada composto, o pico 1 foi identificado como o composto procianidina B2, o pico 2 como o composto epicatequina e o pico 3 como o composto gingerol, sendo a epicatequina encontrada em maior concentração como pode ser observado na Tabela 2, em que os compostos individuais do extrato de carambola estão demonstrados.

Islam et al. (2020), utilizando ionização por paper spray acoplada à espectrometria de massa de alta resolução, identificaram metabólitos secundários de extratos etanólicos de *Averrhoa carambola*, em que, vários fitoconstituintes incluindo ácidos fenólicos, flavonoides, xantonas e terpenoides foram identificados.

Neste estudo, alguns compostos fenólicos podem não terem sido identificados pois existem vários fatores que podem influenciar a extração, como por exemplo o tipo de solvente utilizado, tempo de extração e concentração do extrato, assim como também existem fatores que podem influenciar na síntese dos compostos como o clima, manejo da planta, composição do solo, incidência de luz e de temperatura e incidência de patógenos como demonstrou o estudo realizado por Teixeira et al., 2001.

Ainda, a interação com outras frações, como fibras e proteínas também pode ter influência.

Pesquisas envolvendo compostos antioxidantes oriundos de fontes naturais têm sido desenvolvidas em diferentes centros de estudos (PANG et al., 2016) devido a sua importância na prevenção do desencadeamento das reações oxidativas, tanto nos alimentos como no organismo animal. Os antioxidantes podem agir retardando ou prevenindo a oxidação do substrato envolvido nos processos oxidativos, impedindo a formação de radicais livres (HALLIWEL, 1995).

Assim sendo, o teor de compostos fenólicos do extrato de carambola (Tabela 2) indicam que as utilizações desse extrato na incorporação de aerogéis para a elaboração de embalagens ativas para alimentos podem trazer grandes benefícios à saúde.

Tabela 2. Compostos fenólicos individuais do extrato de carambola.

Pico	TR	*m/z* mensurado	*m/z* teórico	Erro (ppm)	mSigma	CE (eV)	Fragmento de íon (*m/z*)	Tentativa de identificação	Fórmula molecular [M - H]-	Concentração (µg.g^{-1}) Extrato
1	5,40	577,1347	577,1351	0,8	32,6	37,3	125.0236 (100); 289.0735 (74.6); 245.0786 (34.2); 161.0263 (31.8); 407.0771 (30.9); 204.8439 (29.3); 151.0388 (29.1); 699.9412 (28.9) 203.0357 (22.7); 441.1607 (22.1); 407.1453 (18.6)	Procianidina B2	C30H25O12	18,89 ± 0,90
2	5,61	289,0717	289,0718	0,3	21,1	24,5	221.0825 (100); 109.0279 (89.2); 203.0724 (85.7); 245.0822 (79.6); 137.0245 (79.3); 125.0227 (78.7); 151.0407 (63.6); 289.0725 (59.2); 165.0201 (51.9); 123.0518 (49.3); 179.0321 (42.9)	Epicatequina	C15H13O6	41,24 ± 1,23
3	9,37	293,1755	293,1758	1	6,6	24,7	236.1047 (100); 220.1459 (94.5); 221.1534 (78.2); 127.0765 (16.7); 207.1383 (15.8); 235.1354 (14); 192.1166 (10.7)	Gingerol	C17H25O4	2,04 ± 0,18

TR - tempo de retenção (min); mSigma (ajuste entre o padrão isotópico medido e teórico, quanto menor o valor mSigma, melhor o ajuste isotópico); CE - energia de colisão (eV).

6.3 Avaliação macroscópica dos aerogéis

Na Figura 5 estão dispostas as fotografias dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola (0, 10, 15 e 20%). Os aerogéis mostraram estrutura estável e íntegra em todas as suas concentrações de extrato de carambola, tanto secos quanto durante seu intumescimento em água na forma de hidrogeis.

Embora o teor de amilose influencie na estrutura dos aerogéis, a diferença nos valores de amilose das amostras não influenciou nem diferenciou visualmente os aerogéis.

Em relação a coloração, pode-se dizer que os aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, sem a incorporação do extrato se mostraram com os aspectos esbranquiçados e os aerogéis de amidos, nativo e fosfato, com a incorporação de extrato nas concentrações de 10, 15 e 20% apresentaram uma coloração amarelada relativamente homogênea, se potencializando conforme o aumento da concentração. Os aerogéis bioativos de amido fosfatado se mostraram com a cor amarelada mais intensificada quando comparados aos aerogéis de amido nativo.

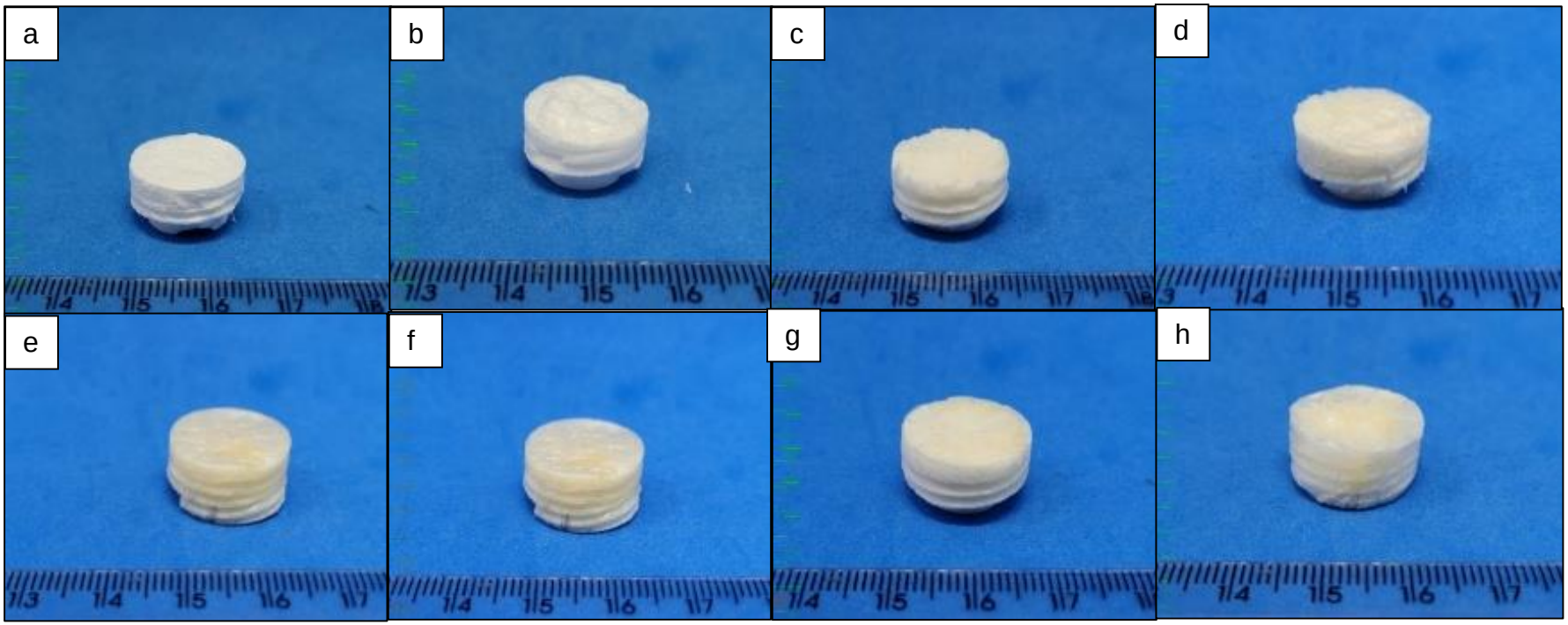

Figura 5. Aerogéis de amidos de batata, nativo e fosfatado, 0% de extrato (a, b), com 10% (c, d) 15% (e, f) e 20% (g, h) de extrato de carambola.

A integridade dos aerogéis é um importante parâmetro para sua aplicação na elaboração de embalagens ativas, pois aerogéis estáveis e íntegros promovem uma eficiente absorção de água e liberação controlada dos compostos bioativos com atividade antioxidante (SILVA et al., 2020).

6.4 Morfologia dos aerogéis

A morfologia dos aerogéis permite avaliar subjetivamente a formação de estruturas porosas ou não na rede tridimensional do material e pode afetar várias propriedades, como a capacidade de absorção de água e textura. Estas propriedades podem ser influenciadas principalmente pela formação de cristais e tipo de secagem ao qual o material foi submetido, sendo que os aerogéis liofilizados geralmente apresentam morfologia macroporosa (ZHU, 2019).

A microestrutura dos aerogéis elaborados com amidos, nativo e fosfatado, incorporado com diferentes concentrações de extrato de carambola, estão apresentadas na Figura 6, em que pode-se observar as mais variadas morfologias. Os aerogéis elaborados com amido fosfatado sem extrato (Figura 6b) possuem poros grandes, largos e uniformes. A presença de poros grandes facilita a penetração da água na estrutura dos aerogéis, aumentando sua capacidade de intumescimento (CHANG et al., 2010).

Os aerogéis de amido nativo sem extrato (Figura 6a), apresentaram poros menores e mais desorganizados. A incorporação de 10% de extrato de carambola nos aerogéis de amido nativo (Figura 6c) e fosfatado (Figura 6d), produziu uma estrutura mais compacta, aglomerada e desuniforme. Em contrapartida, quando adicionado 15% de extrato de carambola no aerogel de amido nativo (Figura 6e) se obteve poros mais arredondados, comparativamente ao aerogel de amido fosfatado (Figura 6f), tendo ambos mostrado com uma estrutura homogênea.

Na concentração de 20% de extrato o aerogel de amido fosfatado (Figura 6h) apresentou poros menores, mais abertos e mais bem distribuídos em comparação ao aerogel de amido nativo na mesma concentração (Figura 6g), sendo que este apresentou uma morfologia interna lisa e homogênea. Contudo, isso provavelmente se deve ao processo de fosfatação, o qual pode ter formado grupos diferentes na estrutura do amido, propiciando maior facilidade na formação de poros.

Uma microestrutura com poros mais fechados pode apresentar maior capacidade de reter a água quando uma força mecânica for exercida sobre o aerogel, pois não liberarão facilmente a água da sua estrutura, no entanto, se a microestrutura porosa for muito fechada, pode apresentar baixa capacidade de absorção de água.

Segundo o estudo de Biduski et al. (2018), os hidrogéis elaborados com amido de arroz, nativo e intercruzado, apresentaram, em geral, morfologia interna parecida com as obtidas no presente trabalho, com poros mais abertos em sua estrutura, também permitindo o transporte de água através do aerogel. Esses tipos de morfologias certamente podem estar correlacionados à modificação do amido, ao maior teor de amilose, encontrado no amido fosfatado, e as diferentes concentrações de extrato presentes na estrutura dos aerogéis.

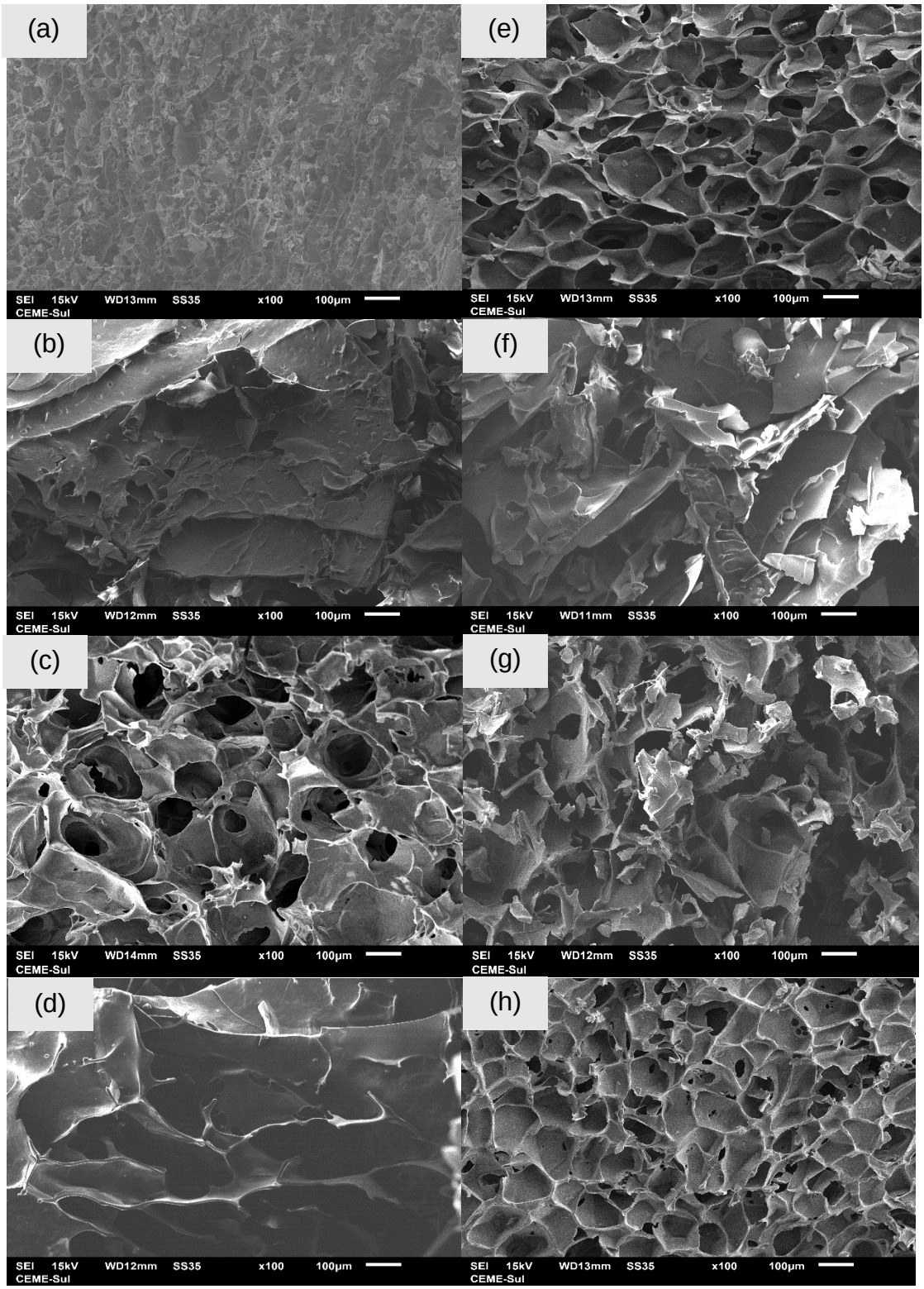

Figura 6. Aerogéis de amidos de batata, nativo e fosfatado, 0% de extrato (a, b), com 10% (c, d), 15% (e, f) e 20% (g, h) de extrato de carambola.

6.5 Perfil espectroscópico por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais do extrato de carambola e dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola são sumarizados na Tabela 3 e os espectros de FTIR são mostrados na Figura 7.

O extrato liofilizado apresentou bandas características de compostos presentes na carambola como carboidratos, ácidos, proteínas, entre outros. Foram observadas bandas em 3310 cm^{-1} (νO-H sobreposto a νN-H) referente à hidroxila presente em álcoois, ácidos e proteínas e a amina presente na caramboxina, bandas em 2932 – 2889 cm^{-1} (ν_sC-H; ν_aC-H) das cadeias cíclicas e alifáticas, banda em 1728 cm^{-1}(νC=O), referente aos grupos carbonila, 1641 cm^{-1}(νC=O) de carboxila.

Ainda foram observadas bandas em 1414 cm^{-1} (δCH), 1346 cm^{1} (δNH) e 1250 cm^{-1} (νC-N) de amina terciária. Por fim, ainda foram observadas bandas em 1032 cm^{-1} (νO-C) de éter cíclico e, 922 cm^{-1} (γC-H) fora do plano (Tabela 3).

Os aerogéis de amidos de batata, nativo e fosfatado, sem adição de extrato, apresentaram bandas características de amido em 3289 – 3312 cm^{-1} (νO-H) atribuídas às hidroxilas intra e intermoleculares entre as cadeias da amilose, 2928 cm^{-1} e 2907 cm^{-1} (ν_sC-H; ν_aC-H) da cadeia cíclica.

Bandas em 1152 cm^{-1} (ν_{as}C-O-C) da ligação glicosídica alfa 1-4 e, por fim, bandas de cadeia em 1080 cm^{-1} (νC-O), 1011 cm^{-1} (ν-O-C-C) e 934 cm^{-1} (νC-OH). Essas bandas estão de acordo com estudos anteriores usando amido como o de Biduski et al. (2018).

No entanto, o aerogel de amido fosfatado apresentou bandas que comprovam a presença de fosfato em 1339 cm^{-1} (νP=O) e 997 cm^{-1} (νC-P-O), o que está de acordo com os estudos de Shalviri et al. (2010), Gao et al. (2014) e Yang et al. (2016).

Tabela 3. Perfil espectroscópico por FTIR expresso em número de onda (cm^{-1}) das amostras de extrato e aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, contendo diferentes concentrações de extrato de carambola.

Vibração	**Extrato**	**Aerogéis de amido**							
		Nativo				**Fosfatado**			
		Concentração de extrato (%)							
		0	**10**	**15**	**20**	**0**	**10**	**15**	**20**
ν(OH)	3310	3289	3310	3319	3304	3312	3310	3304	3310
ν(CH)*a*	2932	2928	2932	2932	2932	2928	2932	2924	2932
	2889	2907	2889	2889	2889	2907	2889	2897	2889
(νC=O) carbonila	1728	-	-	-	-	-	-	-	-
(νC=O) carboxila	1640	-	-	-	1641	-	-	-	1645
δ(CH)	1414	-	-	-	-	-	-	-	-
δ(NH)amina	1346	-	-	-	-	-	-	-	-
ν(P=O)	-	-	-	-	-	1339	1339	1339	1339
ν(C-N)terc	1250	-	-	-	-	-	-	-	-
$ν_{as}$(COC)	-	1152	1150	1148	1153	1152	1150	1150	1150
ν(CO)	-	1080	1076	1080	1080	1080	1076	1076	1076
(νO-C)	1032	-	-	-	-	-	-	-	-
(ν-O-C-C)	-	1011	1005	1005	1001	1011		1001	1005
ν(COP)	-	-	-	-	-	997	997	997	997
νC-OH	-	934	934	934	934	934	932	930	930
γ(CH)	922	-	-	-	-	-	-	-	-

ν-estiramento, δ-deformação no plano, γ-deformação fora do plano, *a*-hibridizações sp_3 e sp_2.

Observa-se que a região *fingerprint* (900 < cm^{-1} < 1200) de ambos os aerogéis com 10 e 15% de extrato, foi semelhante a dos aerogéis sem extrato, sugerindo que, para estas concentrações, a incorporação do extrato foi mais eficiente que a incorporação de 20%, visto que, nesta concentração é possível observar a banda em 1641 – 1645 cm^{-1} (νC=O) de carboxila, antes observada no extrato de carambola em 1640 cm^{-1}, o que pode ter acontecido devido a um pequeno excesso de extrato no aerogel em ambos os casos. Os espectros FT-IR de NS, PS1, PS2, PS3 e CS são mostrados na Figura 7.

A espectroscopia FTIR pode ser usada para estudar as características estruturais da superfície dos grânulos de amido (SEVENOU et al., 2002), bem como

verificar mudanças em suas estruturas químicas. No presente estudo, importantes bandas vibracionais de NS, como O-H (próximo de 3200 cm) foram encontradas.

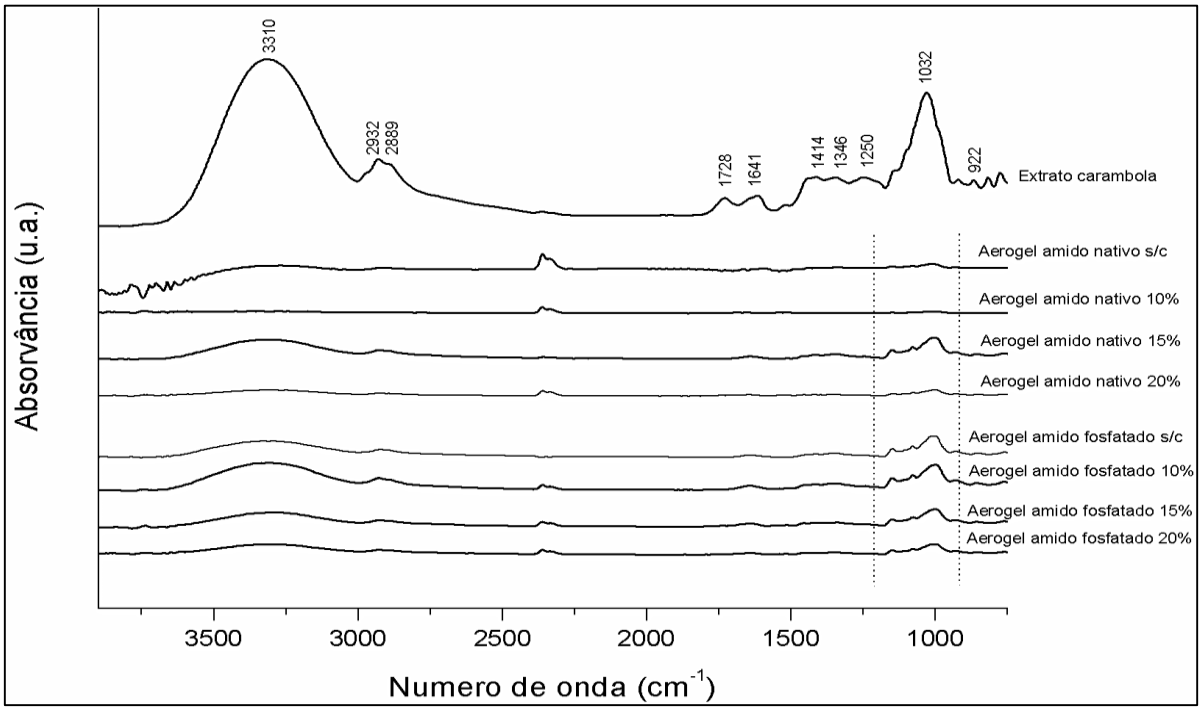

Figura 7. Espectros FTIR das amostras de extrato de carambola e aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, contendo diferentes concentrações de extrato de carambola.

6.6 Análise termogravimétrica (TGA)

As propriedades termogravimétricas dos amidos de batata, do extrato de carambola e dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola estão apresentadas na Tabela 4 e as curvas termogravimétricas na Figura 8.

Tabela 3. Propriedades termogravimétricas dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola.

Compostos puros		Propriedades termogravimétricas			
		$T_{inicial}$ – T_{final} (ºC)	ΔT (ºC)	Δm (%)	Resíduo (%)
Extrato		96,7 – 116,69 145,74 – 169,63 204,50 – 223,14 261,47 – 351,86	19,99 23,89 18,64 90,39	16,19 13,51 10,30 18,52	41,48
Amido nativo		61,78 – 109,87 284,18 – 305,00	48,09 20,82	66,64 16,53	16,83
Amido fosfatado		107,64 – 169,11 280,14 – 318,04	61,47 37,90	90,44 4,57	4,99
Aerogel					
Amido	Extrato (%)				
Nativo	0	49,09 – 102,58 319,84 – 347,01	53,49 27,17	7,14 63,54	29,32
	10	38,38 – 77,54 296,93 – 327,94	39,16 16,5	3,51 55,62	40,87
	15	48,73 – 90,70 318,12 – 353,17	41,97 35,05	5,09 58,15	36,76
	20	73,37 – 86,13 294,20 – 330,78	12,37 36,58	0,92 57,75	41,33
Fosfatado	0	54,30 – 99,60 318,13 – 343,62	45,30 25,49	3,89 62,30	33,81
	10	46,98 – 86,02 311,77 – 347,57	39,04 35,80	3,62 57,07	39,31
	15	52,66 – 104,46 308,08 – 349,65	51,8 41,57	2,38 59,51	38,11
	20	53,92 – 101,50 310,12 – 350,16d	47,58 40,04	4,12 52,62	43,26

$T_{inicial}$: Temperatura inicial; T_{final} : Temperatura final; ΔT: = (T_{final} – $T_{inicial}$); Δm: Perda de peso; Res.: Resíduo.

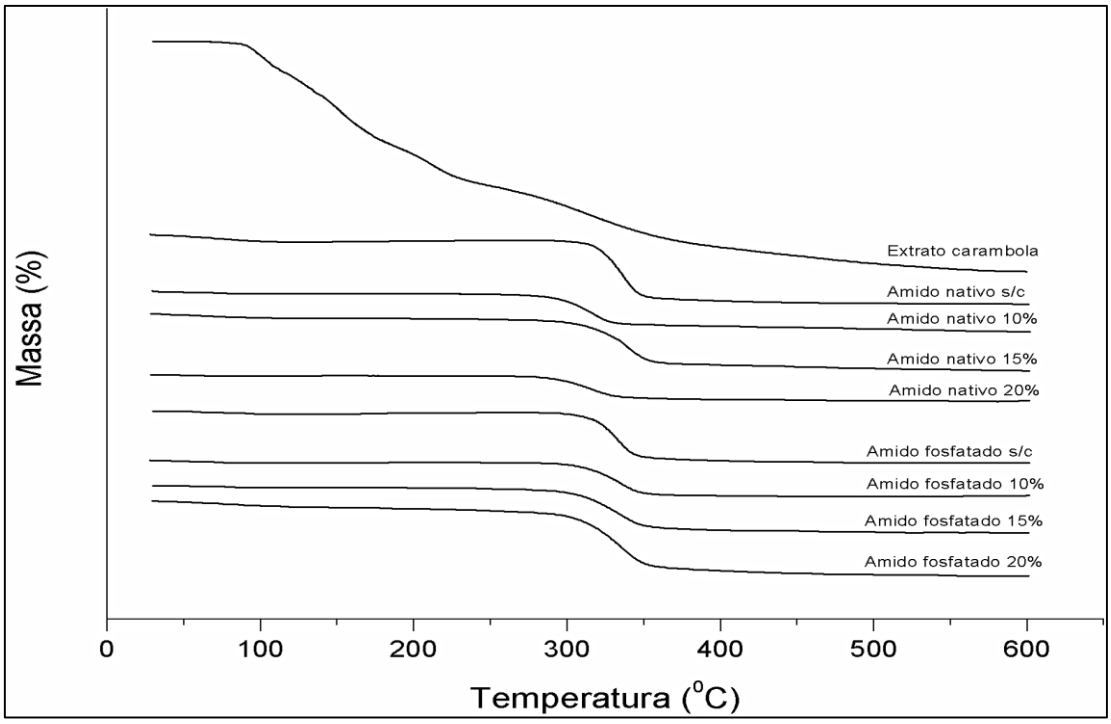

Figura 8. Curvas termogravimétricas dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola.

O extrato de carambola liofilizado (Figura 8) apresentou o primeiro evento de perda de massa em 104,6 ºC, que é relativo à evaporação de água e compostos voláteis, em que foram perdidos 16,19% da massa da amostra. Em 157 ºC iniciou-se a decomposição térmica dos carboidratos e outros compostos funcionais presentes, tendo nesta etapa a perda de massa de 13,51%, em seguida, o evento em 208,13 ºC, com perda de massa de 10,30% corresponde a decomposição de gorduras, e, por fim, o último evento em 306,71 ºC referente a decomposição de compostos carbonáceos que requerem uma temperatura mais alta para sua decomposição, tais como as fibras, tendo uma perda de massa de 18,52%.

Os aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, sem o extrato (Figura 8) tiveram o primeiro evento térmico de degradação em temperaturas de pico entorno de 70 ºC, referentes à evaporação de água e o segundo evento referente a decomposição térmica do aerogel, entorno de 330 ºC, ambos com perda de massa de aproximadamente 60%. Pires (2021) em seu estudo com amido de batata nativo obteve valores próximos referente a decomposição térmica e perda de massa.

Os aerogéis de amido nativo com 10, 15 e 20 % de extrato de carambola (Figura 8) mostraram dois eventos de degradação, sendo o primeiro em

aproximadamente 56, 64 e 77 ºC, referentes à perda de água e compostos voláteis presentes no extrato de carambola. O aumento na concentração do extrato aumentou a temperatura de degradação, assim é possível sugerir que a incorporação do extrato no aerogel, promoveu um aumento na estabilidade térmica do extrato.

No entanto, a degradação dos compostos, visualizado pelo segundo evento em 311, 334 e 311 ºC ocorreu em temperaturas muito próximas as observadas para o extrato puro.

Os aerogéis de amido fosfatados incorporados com 10, 15 e 20% de extrato de carambola (Figura 8) mostraram dois eventos térmicos, sendo estes em temperaturas mais elevadas se comparados com os aerogéis nativos nas mesmas concentrações de extrato. O primeiro evento, de perda de compostos voláteis e umidade adsorvida pelo aerogel, ocorreu em 59, 70 e 78 ºC e o segundo evento de degradação térmica ocorreu em 329, 338 e 329 ºC.

Nos dois eventos térmicos, observa-se que o aerogel de amido fosfatado apresentou maior temperatura de degradação se comparado com o aerogel de amido nativo, sendo assim, houve um aumento da estabilidade térmica do aerogel modificado. Assim, pode-se dizer que a modificação do amido é adequada para aplicações em que se utiliza altas temperaturas promovendo a proteção do extrato incorporado.

6.7 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água dos aerogéis foi utilizada para avaliar o quanto os aerogéis absorvem água até seu equilíbrio, mantendo sua integridade estrutural durante o intumescimento, pois essas são importantes características para definir sua aplicação final. Os aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, em todas as concentrações de extrato de carambola estudadas (0, 10, 15 e 20%), mantiveram sua integridade estrutural, assim como o tamanho e o formato após o intumescimento.

A curva de absorção de água dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola está apresentada na Figura 9.

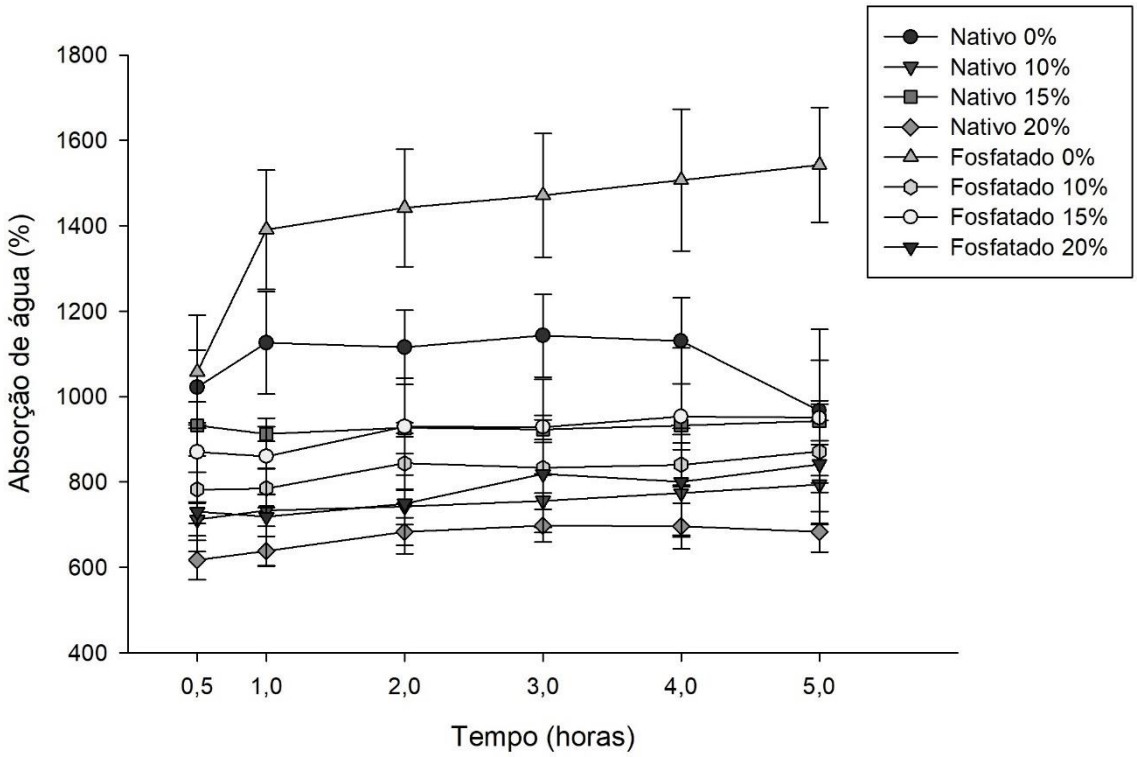

Figura 9. Absorção de água dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola durante 5 horas de imersão em água.

Na Figura 9, pode-se observar que na primeira hora o aerogel de amido fosfatado sem extrato mostrou-se com maior capacidade de absorção de água quando comparado ao aerogel de amido nativo sem extrato e aos demais.

Na concentração de extrato 10%, em ambos os amidos, o aerogel de amido fosfatado também demostrou uma maior capacidade de absorção em relação ao aerogel de amido nativo. Posteriormente, na concentração de extrato 15%, o aerogel de amido fosfatado obteve maior capacidade de absorção de água após 2 horas de imersão que ao aerogel de amido nativo.

E, por fim, na concentração de extrato 20%, o aerogel de amido fosfatado resultou em uma maior capacidade de absorção de água relacionando com o aerogel de amido nativo, na mesma concentração, o qual, obteve o menor resultado, comparado aos demais aerogéis analisados.

Esses altos valores encontrados na absorção de água se devem a alta hidrofilicidade do amido, que absorve facilmente a água ou outros líquidos hidrofílicos (WANG et al., 2020) e estão de acordo com o esperado, uma vez que a fosfatação do amido aumenta a capacidade de absorção de água dos aerogéis, como foi visto no trabalho de Passauer et al. (2009).

O aumento na concentração de extrato reduz a absorção de água dos aerogéis, isso se deve ao fato que a capacidade de absorção de água de um material pode ser diretamente afetada pela quantidade de sólidos que ele apresenta, podendo diminuir os espaços vazios disponíveis para penetração de água (COSTA, 2021).

A capacidade de absorção dos aerogéis também pode ser afetada por outros parâmetros, como a estrutura e porosidade do material observadas nas micrografias dos aerogéis (Figura 6) e, como citado por Lima-Tenório et al. (2015), este tipo de morfologia que se apresentou nos aerogéis de amido fosfatado, forma um caminho ao longo de toda a estrutura, permitindo o transporte de água através do aerogel, e possivelmente aumentando a absorção de água.

O teor de amilose dos amidos é uma propriedade que também influencia na quantidade de água que o material absorve, pois está relacionada diretamente com a formação de uma estrutura mais firme e consistente em relação à amilopectina, a qual afeta as propriedades de gelatinização do amido, que estão diretamente relacionadas à formação dos aerogéis, afetando assim as propriedades estruturais (DRUEL et al., 2017). Assim sendo, como visto anteriormente, a absorção de água teve uma correlação com os resultados encontrados para os teores de amilose do amido fosfatado e do amido nativo, respectivamente.

Costa (2021) relatou valores de capacidade de absorção de água relativamente próximos ao presente estudo, e Biduski et al. (2018) relataram que além da combinação polimérica, os métodos de gelatinização do amido durante a síntese de aerogéis também podem impactar os valores da capacidade de absorção de água.

Nas indústrias de alimentos, compostos bioativos antioxidantes podem ser incorporados em aerogéis absorventes de água para obter uma liberação controlada através da difusão bioativa na superfície do alimento (SILVA et al., 2020).

Aerogéis bioativos com alta capacidade de absorção de água, como os do presente estudo, podem ser aplicados para absorver os exsudatos de produtos cárneos e assim contribuindo na inibição da proliferação de microrganismos. Além

disso, os alimentos embalados também podem ter uma maior vida útil, principalmente pela presença de compostos bioativos incorporados na forma de absorvente.

6.8 Perfil de textura dos aerogéis

Os resultados da análise do perfil de textura dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola estão apresentados na Tabela 5.

Os parâmetros considerados foram a dureza, expressada pela força máxima para comprimir a amostra na primeira compressão, a flexibilidade que é medida pela altura que a amostra recupera durante o tempo que decorre entre o final da primeira compressão e o início da segunda, a coesividade que é calculada como a razão entre a área do segundo pico pela área do primeiro pico e a gomosidade que é obtida pela multiplicação da dureza pela coesividade.

Comparando os aerogéis sem adição de extrato, a fosfatação do amido teve um efeito na redução da dureza do aerogel, o que pode estar relacionado com a interação dos grupos fosfatos que tem mais afinidade com água fazendo com que o aerogel formado seja mais “mole”.

Tabela 4. Perfil de textura de amidos, nativo e fosfatado incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola.

Aerogel		Dureza (g)	Flexibilidade	Coesividade	Gomosidade (g)
Amido	Extrato (%)				
Nativo	0	4944,01 ± 369,68^{bc}	0,47 ± 0,06^{ab}	0,34 ± 0,05^{ab}	1424,84 ± 114,12^{bc}
	10	4425,15 ± 390,45^{cd}	0,45 ± 0,04^{ab}	0,35 ± 0,02^{ab}	1607,64 ± 93,93^{b}
	15	8053,28 ± 879,80^{a}	0,26 ± 0,02^{c}	0,28 ± 0,00^{b}	2260,97 ± 199,18^{a}
	20	3763,76 ± 469,72^{cd}	0,43 ± 0,04^{b}	0,33 ± 0,03^{ab}	1365,71 ± 67,12^{bc}
Fosfatado	0	3294,24 ± 283,99^{d}	0,53 ± 0,03^{a}	0,39 ± 0,04^{a}	968,63 ± 124,33^{d}
	10	7528,40 ± 404,29^{a}	0,28 ± 0,03^{c}	0,32 ± 0,01^{b}	2414,83 ± 127,39^{a}
	15	3400,26 ± 528,80^{d}	0,50 ± 0,03^{ab}	0,32 ± 0,02^{b}	1110,79 ± 119,97^{cd}
	20	5816,37 ± 932,67^{b}	0,45 ± 0,06^{ab}	0,33 ± 0,03^{ab}	1678,69 ± 191,58^{b}

Médias ± desvio padrão. Letras diferentes na coluna apresentam significância ($p<0,05$) pelo teste Tukey.

Os maiores valores encontrados para a dureza, nesse estudo, foram para o aerogel de amido nativo na concentração 15% e para o aerogel de amido fosfatado na concentração de 10% de extrato. Para a flexibilidade e a coesividade os maiores

valores encontrados foram os apresentados pelo aerogel de amido fosfatado sem a incorporação de extrato.

Segundo Silva et al. (2020), a coesividade mede a força das ligações internas que compõem a estrutura do aerogel. Um dos fatores que pode ter influência na textura dos aerogéis são os poros formados e seus tamanhos variados como foi visto anteriormente na morfologia dos aerogéis (Figura 6). Contudo, a gomosidade foi maior nos aerogéis de amido nativo na concentração 15% de extrato e nos aerogéis de amido fosfatado na concentração 10% de extrato.

Conhecer as propriedades mecânicas de um material é muito importante, pois estas podem destinar o material a sua aplicação. Assim, os resultados obtidos sugerem que os aerogéis desenvolvidos no presente estudo podem vir a ser utilizados para o desenvolvimento de embalagens ativas sem que ocorra perda da sua estrutura.

6.9 Compostos fenólicos totais

Os valores encontrados para os compostos fenólicos totais do extrato puro e dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 5. Compostos fenólicos totais do extrato puro e dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola.

Amido	Extrato (%)	Compostos fenólicos totais (%)
Nativo	0	$0,26 \pm 0,19^{ef}$
	10	$0,53 \pm 0,01^{e}$
	15	$2,08 \pm 0,20^{b}$
	20	$2,04 \pm 0,04^{b}$
Fosfatado	0	$0,0 \pm 0,0^{f}$
	10	$0,61 \pm 0,04^{de}$
	15	$1,07 \pm 0,0^{cd}$
	20	$1,35 \pm 0,03^{c}$
Extrato puro		$2,81 \pm 0,22^{a}$

Média ± desvio padrão. Letras diferentes na coluna apresentam significância ($p<0,05$) pelo teste Tukey.

Os compostos fenólicos totais foram avaliados tanto para o extrato puro quanto para os aerogéis incorporados com extrato, pois assim é possível observar a quantidade de compostos fenólicos que os aerogéis apresentam nas concentrações adicionadas de extrato.

Sendo assim, quando observado juntamente com a atividade antioxidante a seguir, os valores encontrados para compostos fenólicos se correlacionam, evidenciando uma maior atividade antioxidante nos aerogéis de amido nativo nas suas duas maiores concentrações de extrato frente ao radical hidroxila. Porém, na eliminação do radical óxido nítrico apresentou-se uma maior atividade nos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, nas suas duas maiores concentrações.

Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que na modificação química por fosfatação, realizada no amido na etapa de diálise, onde o amido foi lavado em água destilada com intervalo de tempo por 3 dias, pode ser que se tenha ocorrido a perda de compostos fenólicos juntamente com os sais de fósforo ligados ao amido. O amido nativo por não ter sofrido nenhum procedimento após a extração pode-se dizer que ele por si só já apresenta atividade antioxidante sem a incorporação do extrato.

6.10 Atividade antioxidante frente aos radicais hidroxila e óxido nítrico.

Os dados da atividade antioxidante do extrato puro e dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola estão apresentados na Tabela 7.

O extrato puro apresentou maior atividade antioxidante, para ambos os métodos avaliados, com valores de 79,97% de inibição para o radical OH e 86,43% de inibição para o radical ON. A alta atividade antioxidante do extrato de carambola se deve as altas concentrações de compostos fenólicos e Vitamina C presentes. Não foram encontrados estudos na literatura que visaram observar o efeito de extrato de carambola, ou de compostos extraídos, frente os radicais OH e ON.

Cabe ressaltar que estes resultados são importantes, pois o radical OH é o principal produzido pelo organismo humano, predispondo a peroxidação lipídica e outros danos biológicos ao organismo, enquanto o radical ON é responsável pelo processo inflamatório exacerbado (HAZRA et al., 2010).

Para a atividade antioxidante no método de inibição do radical OH, o aerogel de amido nativo com 20% de extrato apresentou o maior percentual de inibição, seguido dos demais aerogéis, levando em conta que quanto maior a concentração do extrato maior foi a sua atividade antioxidante.

No método de inibição do radical ON, os aerogéis com 15 e 20% de extrato, tanto para o amido nativo quanto para o fosfatado, não apresentaram diferença significativa entre si, apresentando os maiores valores de inibição em comparação com a incorporação de 10% de extrato.

Tabela 6. Atividade antioxidante dos aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com diferentes concentrações de extrato de carambola.

Amido	**Extrato (%)**	**Radical Hidroxila (%)**	**Óxido Nítrico (%)**
Nativo	0	10,87 ± 0,17^{f}	10,50 ± 0,50^{e}
	10	33,57 ± 0,60^{de}	45,15 ± 1,36^{c}
	15	36,92 ± 0,65^{c}	53,45 ± 0,05^{b}
	20	39,94 ± 1,57^{b}	57,77 ± 0,67^{b}
Fosfatado	0	8,58 ± 1,00^{f}	13,52 ± 0,33^{e}
	10	32,97 ± 0,11^{e}	32,08 ± 1,87^{d}
	15	35,96 ± 1,67^{cd}	54,25 ± 1,72^{b}
	20	34,68±0,53^{cde}	54,47 ± 1,66^{b}
Extrato puro		79,97 ± 0,83^{a}	86,43 ±0,41^{a}

Média ± desvio padrão. Letras diferentes na coluna apresentam diferença significativa ($p<0,05$) pelo teste Tukey.

Shui e Leong (2002) citaram os principais compostos fenólicos presentes na carambola como sendo o ácido ascórbico, a proantocianidina e a epicatequina, assim como também alguns desses compostos foram encontrados no presente estudo através da análise de compostos fenólicos totais e individuais. Com isso, podemos ressaltar que as atividades antioxidantes observadas nos radicais analisados estão diretamente ligadas com a quantidade desses compostos presentes no extrato da carambola, que quando incorporados no aerogel não se degradaram, o qual seria um dos problemas a ser enfrentado ao decorrer desse estudo.

Embora o extrato puro de carambola tenha apresentado maior atividade antioxidante, os aerogéis também apresentaram satisfatória atividade antioxidante, levando em consideração as baixas concentrações de extrato incorporadas nos aerogéis de 10, 15 e 20%. Ainda, devido à alta degradação de compostos fenólicos, pode-se ressaltar que o extrato incorporado nos aerogéis está protegido frente a elementos externos, podendo promover uma liberação controlada e específica dos compostos fenólicos, a qual poderá ser mensurada em futuros estudos.

Com isso, o uso de aerogéis para aplicação em embalagens ativas absorvedoras de água, sendo veículo de compostos antioxidantes para alimentos, é promissor.

7 Conclusão

A modificação química aumentou o teor de amilose e o teor de fósforo do amido de batata.

O extrato de carambola apresentou a Epicatequina como composto majoritário.

Aerogéis de amidos de batata, nativo e fosfatado, foram obtidos com incorporação de diferentes concentrações de extrato de carambola, apresentando uma morfologia alveolar e integridade após 5 h de imersão em água.

A fosfatação do amido proporcionou a elaboração de aerogéis com morfologia mais uniforme comparado aos demais.

O aumento na concentração do extrato e a modificação causada no amido aumentou a temperatura de degradação e a estabilidade térmica dos aerogéis.

A fosfatação promoveu um aumento na capacidade de absorção de água e uma redução da dureza dos aerogéis.

O tratamento mais promissor foi o aerogel de amido fosfatado com 15% de extrato, pois o mesmo obteve os efeitos desejáveis para que se alcançasse o objetivo do trabalho.

Os aerogéis de amidos, nativo e fosfatado, incorporados com extrato de carambola são materiais promissores para aplicação em embalagens ativas, uma vez que incorporação garantiu a proteção desse composto mantendo sua atividade antioxidante.

8 Referências Bibliográficas

AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, **Journal of Advanced Research**, v. 6, p. 105-121, 2015.

ALEXANDER, R. J. Potato Starch: new prospects for an old product. **Cereal Foods World**, v. 40, n. 10, p. 763-764, 1995.

ALMEIDA, E. C. **Amido modificado de Taro (Colocasia esculenta L. Schott): Propriedades Funcionais**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

BAJPAI, A. K.; SAINI, R. Preparation and characterization of novel biocompatible cryogels of poly (vinyl alcohol) and egg-albumin and their water sorption study, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 17, p. 49-61, 2006.

BATISTA, W. P.; SILVA, C. E. M.; LIBERATO, M. C. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 88-92, 2010.

BHUSHANI, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 38, p. 21–33, 2014.

BIDUSKI, B.; SILVA, W.M.F.; COLUSSI, R.; HALAL, S.L.M.; LIM, L.T.; DIAS, A.R.G.; ZAVAREZE, E.R. Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 443–449, 2018.

BLASZCZAK, W.; BIDZIŃSKA, E.; DYREK, K.; FORNAL, J.; MICHALEC, M.; WENDA, E. Effect of phosphorylation and pretreatment with high hydrostatic pressure on radical processes in maize starches with different amylose contentes. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 86-96, 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRUNI, G. P. **Fosfatação e ligação cruzada de amido de trigo e suas aplicações em filmes biocompósitos usando poli (óxido de etileno)** 2016. 77p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

CHANG, C.; DUAN, B.; CAI, J.; ZHANG, L. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 92–100, 2010.

CHEN, Q.; WANG, H. Y., L.; UL ABDIN, Z.; CHEN, Y.; WANG, J.; ZHOU, W.; YANG, X.; KHAN, R. U.; ZHANG, H. CHEN, X. Recent progress in chemical modification of starch and its applications. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 67459–67474, 2015.

COSTA, D. A. **Desenvolvimento de aerogéis biodegradáveis a partir de amidos de diferentes fontes no laboratório NanoBio – DCTA/UFPEL**. Trabalho de Conclusão de Curso. 2021. 32f. Bacharelado em Química de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

DAL MAGRO, L.; GOETZE, D.; RIBEIRO, C. T.; PALUDO, N.; RODRIGUES, E.; HERTZ, P. F; KLEIN, M. P.; RODRIGUES, R. C. Identification of bioactive compounds from vitis labrusca l. variety concord grape juice treated with comercial enzymes: improved yield and quality parameters. **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, n. 2, p. 365–377, 2016.

DEMITRI, C.; SCALERA, F.; MADAGHIELE, M.; SANNINO, A.; MAFFEZZOLI, A. Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture. **International Journal of Polymer Science**, p.1-6, 2013.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DRUEL, L.; BARDL, R.; VORWERG, W.; BUDTOVA, T. Starch Aerogels: A Member of the Family of Thermal Superinsulating Materials. **Biomacromolecules**, v. 18, n. 12, p. 4232-4239, 2017.

ELIASSON, A. C. **Starch in food - Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC, 2004. 605 p.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Atheneu, 2008. 690p.

FAO. **Codex Alimentarius, 2022**. Disponível em: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/about-codex/de/. Acesso em: 14 set. 2022.

FARRIS, S.; SCHAICH, K. M.; LIU, L.; PIERGIOVANNI, L.; YAM, K. L. Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio based polymers for food packaging applications: A Review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 20, p. 316–332, 2009.

FDA. U.S. Food and Drug Administration - **Code of Federal Regulations Title 21**, 2022. Disponível em: https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=172.892 Acesso em: 10 set. 2022.

FETTKE, J.; HEJAZI, M.; SMIRNOVA, J.; HÖCHEL, E.; STAGE, M.; STEUP, M. Eukaryotic starch degradation: Integration of plastidial and cytosolic pathways. **Journal of Experimental Botany**, v. 60, p. 2907–2922, 2009.

FONSECA, L. M.; GONÇALVES, J. R.; HALAL, S.L.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; JACQUES, A. C.; ZAVAREZE, E. R. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. **Food Science and Technology**, v. 20, p. 714-720, 2015.

FONSECA, L. M.; SILVA, F. T.; BONA, N. P.; STEFANELLO, F. M.; BORGES, C. D.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Aerogels from native and anionic corn starches loaded with pinhão (*Araucaria angustifolia*) coat extract: Anti-tumor activity in c6 rat glioma cells and in vitro digestibility. **Starch/Stärke**, v. 72, n. 7-8, p. 1-8, 2020.

FRANCIS, R.; SAKTHI, D. K. **Biomedical Applications of Polymeric Materials and Composites**. First edition, 2013. 416p.

FRANCO, G. **Tabela de composição química de alimentos**. 9ª edição: São Paulo. Ed. Atheneu, 2008.

GAO, F.; LI, D.; BI, C.; MAO, Z.; ADHIKARI, B. Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 310–318, 2014.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; ALNAIEF, M.; SMIRNOVA, I. Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1425– 1438, 2011.

GARCIA, J. L. L. Nuevos sistemas orales de liberacion modificada. **Schironia**, v. 1, p. 63-71, 2002.

GONSALVES, A. A.; ARAÚJO, C, R. M; SOARES, N, A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v, 34, p, 1215-1223, 2011.

GROSS, J.; IKAN, R.; ECKHARDT, G. Carotenoids of the fruit of *Averrhoa carambola*. **Phytochemistry**, v. 22, n. 6, p. 1479-1481, 1983.

GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Corn starch 80: 20 “waxy”: regular, “native” and phosphated, as bio-matrixes for edible films. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 304-310, 2015.

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A.R.G.; ZAVAREZE, E. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644-653, 2015.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. **Biochemical Journal**, v. 219, n. 1, p.1-14. 1984.

HALLIWEL, B.; AESCHBACH, R.; LÖLIGER, J.; ARUOMA, O. I. The characterization of antioxidants. **Food and Chemistry Toxicology**, v. 33, n. 7, p. 601-17, 1995.

HAZRA, B.; SARKAR, R.; BISWAS, S.; MANDAL, N. Comparative study of the antioxidant and reactive oxygen species scavenging properties in the extracts of the fruits of Terminalia chebula, Terminalia belerica and Emblica officinalis. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 10, n. 1, p. 1-15, 2010.

HIRSCH, J. B.; KOKINI, J. L. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl3, STMP and EPI) through swelling behaviour and pasting properties of crosslinked waxy maize starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, p. 102-107, 2002.

HONG, J.; ZENG, X. A.; BRENNAN, C.; BRENNAN, M.; HAN, Z. Recent Advances in Techniques for Starch Esters and the Applications: A Review. **Foods**, v. 5, n. 4, p. 50, 2016.

HOSENEY, R. C. Principios de ciencia y tecnología de los cereales. **Zaragoza. Espanã: Acribia**, 1991. 321 p.

HUGLES, C.; JONES, P.R. Natural and synthetic sources of vitamin C. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 22, p. 551-55, 1971.

ISLAM, S.; ALAM, M. B.; AHMED, A.; LEE, S.; LEE, S. H.; KIM, S. Identification of secondary metabolites in Averrhoa carambola L. bark by high-resolution mass spectrometry and evaluation for α-glucosidase, tyrosinase, elastase, and antioxidant potential. **Food Chemistry**, v. 332, p.127377, 2020.

KONG, L. **Fabrication of pure starch fibers by electrospinning**. Trabalho de Conclusão de Curso - Penn State University, University Park, 2012.

LANGER, R.; PEPPAS, N. A. Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology, **AICHE Journal**, v. 49, p. 2990-3006, 2003.

LIMA-TENÓRIO, M. K.; TENORIO-NETO, E. T.; GUILHERME, M. R.; GARCIA, F. P.; NAKAMURA, C. V.; PINEDA, E. A. G.; RUBIRA, A. F. Water transport properties through starch-based hydrogel nanocomposites responding to both pH and a remote magnetic field. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 620–629, 2015.

LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; DALPIEVE, L. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, v. 31, p. 84–88, 2008.

LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties and enzymatic digestibility of phosphorylated ae, wx, and normal maize starch prepared at different pH levels 1. **Cereal Chemistry**, v.76, p.938-943, 1999.

LIU, Q.; WEBER, E.; CURRIE, V. YADA, R. Physicochemical properties of starches during potato growth. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 213–221, 2003.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch films : production , properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MARIS, S.; MEIRA, M.; ZEHETMEYER, G.; ORLANDINI, J.; BRANDELLI, A. A novel active packaging material based on starch-halloysite nanocomposites incorporating antimicrobial peptides. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 561–570, 2017.

MCGRANCE, S. J.; CORNELL, H.J.; RIX, C.J. A simple and rapid colourimetric method for determination of amylose in starch products. **Starch/Stärke**, v. 50, p. 158-163, 1998.

MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v.36, p. 218–237, 2011.

MURPHY, P. **Starch**. In: Phillips GO, Williams PA, ed. England: Wood head Publishing, 2000. p. 41-65.

NATUREZA DA TERRA. **Caramboleira**.
Disponível em: http://www.naturezadaterra.com/2009/03/caramboleira.html. Acesso em: 09 jan. 2021.

NETO, C. G. T.; GIACOMETTI, J. A.; JOBB, A. E.; FERREIRA, F. C.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R. Thermal Analysis of Chitosan Based Networks. **Carbohydrate Polymers**, v. 1, p. 62-97, 2005.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; LIMA, K. O.; EL HALAL, S. L. M.; ROSA, G. S.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p.153-160, 2017.

OLIVEIRA, J.P.; BRUNI, G.P.; FABRA, M.J.; ZAVAREZE, E.R.; LOPEZ-RUBIO, A.; MARTÍNEZ-SANZ, M. Development of food packaging bioactive aerogels through the valorization of Gelidium sesquipedale seaweed. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 337-350, 2019.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; FONSECA, L. M.; SILVA, F. T.; ROCHA, J. C.; ZAVAREZE, E. R. Characterization of aerogels as bioactive delivery vehicles produced through the valorization of yerba-mate (*Illex paraguariensis*). **Food Hydrocolloids**, v. 107, p. 105931, 2020.

PANDEY, K. B.; RIZVI, S. I. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2, n. 5, p. 270–278, 2009.

PANG, D.; YOU, L.; ZHOU, L.; SUN-WATERHOUSE, D.; LIU, R.H. Perfis fenólicos e atividade antioxidante química e celular de quatro cultivares de carambola (*Averrhoa carambola*). **RSC Advances**, v. 6, p. 90646-90653, 2016.

PASCHALL, E. F. **Methods in carbohydrate chemistry**. In: Whiistler, R. L. 4. ed. New York, 1964, p. 294.

PASSAUER, L.; LIEBNER, F.; FISCHE, K. Starch phosphate hydrogels. Part I: Synthesis by mono-phosphorylation and cross-linkin of starch. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 621–627, 2009.

PIRES, J. B. **Encapsulação de curcumina em fibras e cápsulas de amido de batata por mecanismos eletrohidrodinâmicos**. 2021. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

RATNER, B.; HOFFMAN, A.; SCHOEN, F.; LEMONS, J. **Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine**, Academic Press, 1 ed., 1996.

SAÚCO, V.G. Possibilities of no-citrus tropical fruit in the Mediterranean. **Acta Horticulturae**, Hague, n.365, p.25-41, 1994.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de Soja: cinética de extração e índices de qualidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo. 2012.

SEVENOU, O.; HILL, S. E.; FARHAT, I. A.; MITCHELL, J. R. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, n. 1-3, p. 79-85, 2002.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects. **Journal of Functional Foods**, v. 18, p. 820–897, 2015.

SHALVIRI, A.; LIU, Q.; ABDEKHODAIE, M. J.; WU, X. Y. Novel modified starch–xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 898–907, 2010.

SHIGUEMATSU, E.; EIK, N. M.; KIMURA, M.; MAURO, M. A. **Influência de pré tratamentos sobre a desidratação osmótica de carambolas**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 25, n. 3, p. 536-545, 2005.

SHUI, G.; LEONG, L. P. An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets. **Food Chemistry**, v. 76, p. 69-75. 2002.

SHUI, G.; LEONG, L. P. Analysis of polyphenolic antioxidants in star fruit using liquid chromatography and mass spectrometry, **Journal of Chromatography A**, v. 1022, n. 1- 2, p. 67-75, 2004.

SILVA, T. F; OLIVEIRA, J. P.; FONSECA, BRUNI, G. P.; ZAVAREZE, E. R. DIAS, A. R. G. Physically cross-linked aerogels based on germinated and non-germinated wheat starch and PEO for application as water absorbers for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 6-13, 2020.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231, 2003.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. **Food Hydrocolloids**, v.21, p. 1-22, 2007.

SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p.152-178. 1999.

SMIRNOVA, I.; GURIKOV. P. Aerogel production: Current status, research directions, and future Opportunities. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 134, p. 228-233, 2018.

SMITH, R. J.; CARUSO, J. Determination of phosphorus. In: **Methods in carbohydrate chemistry: starch**. 4.ed. New York: Academic Press, 1964, p.42-46.

SYLMAN, J. L.; NEEVES, K. B. An Inquiry-based investigation of controlled-release drug delivery from hydrogels: an experiment for high school chemistry and biology. **Journal of Chemical Education**, v. 90, p. 918-921, 2013.

TEIXEIRA, G. H. de A.; DURIGAN, J. F.; DONADIO, L. C.; DA SILVA, J. A. A. Caracterização pós-colheita de seis cultivares de carambola (*Averrhoa Carambola* L.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, n. 3, p. 546-550, 2001.

THARANATHAN, R. N. Food-derived carbohydrates – structural complexity and functional diversity. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 22, p. 65-84, 2002.

VEITCH, N. C.; GRAYER, R. J. Flavonoids and their glycosides, including anthocyanins. **Natural Product Reports**, v. 28, n. 10, p. 1626–1695, 2011.

VENTUROSO, Jr. A.; RUEDA, W.C.; SAMPAIO, R.M.; MARCOS, S.K. Estudo da secagem de carambola (*Averrhoa carambola* L.). SBCTA, 2002. In: XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologias de Alimentos, 2002, Porto Alegre, **Anais**. Porto Alegre: 2002.

VIEIRA, A. C. R. **Atividade antioxidante da vitamina C: Aplicações na indústria farmacêutica de alimentos e formas de evitar a oxidação mantendo sua**

estabilidade. 2020. 49f.Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2020.

VINSON, J. A.; SU, X.; ZUBIK, L.; BOSE, P. Phenol antioxidant quantity and quality in foods: fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.49, p.5315-5321, 2001.

VINHOLES, J.; GROSSO, C.; ANDRADE, P.; GIL-IZQUIERDO, A.; VALENTÃO, P.; PINHO, P.; FERRERES, F. In vitro studies to assess the antidiabetic, anti-cholinesterase and antioxidant potential of Spergularia rubra. **Food Chemistry**, v. 129, p. 454-462, 2011.

VIZZOTO, M.; KROLOW, A. C.; TEIXEIRA, F.C.; Alimentos Funcionais: Conceitos Básicos, **Embrapa Clima Temperado**, ISSN 1516-8840, Pelotas, RS, 2010.

WANG, H.; YANG, Q.; FERDINAND, U.; GONG, X.; QU, Y.GAO, W. Isolation and characterization of starch from light yellow, orange, and purple sweet potatoes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 160, p. 660–668, 2020.

XIE, F.; POLLET, E.; HALLEY, P. J.; AVEROUS, L. Starch-based nanobiocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1590-1628, 2013.

YANG, L.; ZHOU, Y.; WU, Y.; MENG, X.; JIANG, Y.; ZHANG, H.; WANG, H. Preparation and physicochemical properties of three types of modified glutinous rice starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 305–313, 2016.

ZHONG, F.; LI, Y.; IBÁÑEZ, A. M.; OH, M. H.; MCKENZIE, K. S.; SHOEMAKER, C. The effect of rice variety and starch isolation method on the pasting and rheological properties of rice starch pastes. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 2, p. 406-414, 2009.

ZHU, F. Aerogéis à base de amido: produção, propriedades e aplicações. **Trends of Food Science and Technology**, v. 89, p. 1-10, 2019.