

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

FLÁVIA RAFAELA LUDKA

FILMES BIODEGRADÁVEIS CONTENDO EXTRATO DO BAGAÇO DE MALTE:
DESENVOLVIMENTO E POTENCIAL ANTIOXIDANTE

PONTA GROSSA

2022

FLÁVIA RAFAELA LUDKA

FILMES BIODEGRADÁVEIS CONTENDO EXTRATO DO BAGAÇO DE MALTE:
DESENVOLVIMENTO E POTENCIAL ANTIOXIDANTE

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Ciências Farmacêuticas pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, área de concentração: Avaliação Química e Biológica de Produtos Naturais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof. Dra. Juliana Bonametti Olivato.

PONTA GROSSA

2022

L94 Ludka, Flávia Rafaela
Filmes biodegradáveis contendo extrato do bagaço de malte:
desenvolvimento e potencial antioxidante / Flávia Rafaela Ludka. Ponta Grossa,
2022.
81 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas - Área de Concentração:
Fármacos, Medicamentos e Biociências Aplicadas à Farmácia), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Bonametti Olivato.

1. Subproduto. 2. Bagaço de malte. 3. Amido de mandioca. 4. Compostos
bioativos. 5. Cosmético. I. Olivato, Juliana Bonametti. II. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Fármacos, Medicamentos e Biociências Aplicadas à Farmácia.
III.T.

CDD:

Programa de
Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas Programa de
Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas

Associação Ampla entre a

Universidade Estadual do Centro-Oeste e a Universidade Estadual de Ponta Grossa

ATA DE EXAME DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS - ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÁRMACOS, MEDICAMENTOS E BIOCÊNCIAS APLICADAS À FARMÁCIA NÚMERO **04/2022** DA MESTRANDA **FLÁVIA RAFAELA LUDKA**, REALIZADA NO DIA 30 DE MAIO DE 2022, NA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA.

Aos trinta dias do mês de maio de dois mil e vinte e dois, às 14h, na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), em sessão aberta, por videoconferência (<https://meet.google.com/qrq-bsno-zav>), sob a presidência do Professora Doutora Juliana Bonametti Olivato, reuniu-se a Banca Examinadora de exame de defesa de dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas da mestranda **FLÁVIA RAFAELA LUDKA**, na linha de pesquisa: Avaliação Química e Biológica de Produtos Naturais, constituída pela Professora Doutora Juliana Bonametti Olivato (UEPG/PR), demais Doutores (membros titulares): Patricia Mathias Doll Boscardin (UEPG/PR) e Marianne Ayumi Shirai (UTFPR/PR). Iniciados os trabalhos, a presidência deu conhecimento aos membros da banca e à candidata das normas que regem o exame de defesa de dissertação de Mestrado e definiu-se a ordem a ser seguida pelos examinadores, para arguição.

O título do trabalho foi: "**FILMES BIODEGRADÁVEIS CONTENDO EXTRATO DO BAGAÇO DE MALTE: DESENVOLVIMENTO E POTENCIAL ANTIOXIDANTE**".

Encerrada a defesa, a banca considerou **APROVADA** a Dissertação, considerada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Farmacêuticas. A aluna deverá entregar, no prazo de até 30 (trinta) dias, a versão definitiva da Dissertação de Mestrado, com as modificações sugeridas pelos membros da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar, lavrou-se a presente ata que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Observações (se necessário): _____

Alteração de título: sim não

Novo título:




Juliana Bonametti Olivato (UEPG/PR)

Presidente



Patricia Mathias Doll Boscardin (UEPG/PR) Titular



Marianne Ayumi Shirai (UTFPR/PR) Titular

Ponta Grossa, 30 de maio de 2022.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho durou algum tempo e nesse tempo além de viver a pesquisa passei por vários sentimentos dentre eles a alegria e a tristeza a empolgação e o desânimo. Chegar ao final traz uma emoção e alívio únicos. E apesar desse trabalho constar apenas o meu nome ele não teria acontecido sem o auxílio de algumas pessoas que estiveram ao meu lado.

Primeiramente a Deus, por trilhar meu caminho mostrando essa oportunidade e de quanto sou capaz, amparando-me e abençoando-me a cada dia. Trazendo equilíbrio e discernimento em tudo que vivencio.

A minha família que é insubstituível. Aos meus pais Orestes Silvio Ludka e minha mãe Salete Adur Ludka, pela minha vida, pelo apoio, incentivo, pelas noites mal dormidas, pela companhia nas viagens e por não descreditarem que eu conseguiria finalizar o mestrado. Obrigada por compreenderem minha falta de tempo, pelos dias e noites em frente ao computador.

A minha irmã Fabiana Kalyne Ludka pela paciência em me ensinar, em ajudar, acreditar no meu potencial quando nem eu mesma acreditava e me mostrar que era apenas mais um degrau para alcançar os meus objetivos.

A minha família que os laços de união nos acompanham. Eu não seria nada sem vocês. Meu muito obrigada.

Ao meu namorado Marlon Douglas Martinhuk que entendeu que muitas vezes precisei renunciar de nós para os estudos, que se fez presente me apoiando mesmo quando não estávamos fisicamente perto, sendo meu companheiro de vida e de estrada.

A minha orientadora Prof^ª Dr^ª. Juliana Bonametti Olivato, pela paciência, ensinamentos, orientações que teve desde o início. As palavras acolhedoras mesmo quando os experimentos não saiam como planejado.

Ao Giovani Almeida Camargo que me ajudou sem nem mesmo me conhecer pessoalmente, mas não mediu esforços para que eu não precisasse me deslocar tantas vezes até Ponta Grossa e me ajudou com sua paciência em tudo que estava ao seu alcance.

A minha colega e hoje amiga Francisca Jussandra Alves Viera a qual dividimos além de experiências de Laboratório, histórias de vida e que carregou comigo em pensamento. É uma das pessoas mais doces e empáticas que já conheci nessa vida.

A aluna de Iniciação Científica Jordana Aparecida Rosa Duarte, a qual se empenhou e se dedicou com os experimentos para que eu terminasse em tempo hábil de pegar a estrada e voltar para casa.

As mestres do laboratório de Fitoterapia, Tecnologia de Fitoterápicos e Química de Produtos Naturais Evelyn Assis de Andrade e Aline da Silva Justo Machado pelos ensinamentos, experimentos e discernimento com as respostas.

A egressa da UEPG Luiza Stolz Cruz pela paciência para me explicar os resultados e análises estatísticas e me acalmar antes da apresentação.

A técnica do laboratório de Bromatologia Maria Aparecida Ribeiro da Luz que me auxiliou no encontro dos materiais e reservas do Laboratório.

A técnica de laboratório de tecnologia de fermentações e análises de alimentos, Denise Maria de Souza Mendes, carismática, pacienciosa, um amor de pessoa. Obrigada por todas as vezes que me auxiliou nas análises.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários- SEBISA, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A cervejaria Schultz de Ponta Grossa que cedeu o bagaço de malte para os experimentos.

A Prefeitura Municipal de Canoinhas a qual autorizou minha ausência para a realização do mestrado.

A minha amiga Yara Zanlorensi que cedeu várias vezes a casa, o carinho, as palavras e principalmente a amizade sempre que precisei.

As minhas colegas de trabalho as farmacêuticas Karine Kohl e Claudia Paloma Gadotti as quais trabalharam dobrado nos dias que precisei sair do trabalho para estar presente no mestrado.

Minha irmã de coração Georgia Trevisani que me escutou, aconselhou, riu e chorou desde a minha decisão para iniciar os estudos e que sempre esteve do meu lado.

Aos meus amigos que vibraram tanto quanto eu com as minhas vitórias e os quais eu sei que posso contar se precisar Emanuelle Liller da Silva e Laiz de Fátima Muehlbauer.

Aos amigos e compadres Renan Augusto de Melo e Marana Paula Sobczack que sempre estão do meu lado nas conquistas e derrotas. E a minha linda afilhada Paola Sobczack Melo a qual trouxe muito mais alegria para nossas vidas.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Meu muito obrigada!

RESUMO

Existe uma preocupação crescente com o descarte de resíduos industriais e a consequência que esse ato traz ao meio ambiente, sendo a reutilização desses resíduos uma alternativa possível de sustentabilidade. A utilização do bagaço de malte, que é um subproduto da indústria cervejeira, torna-se uma possibilidade a esta problemática. Esse subproduto é rico em compostos fenólicos que possuem ação antioxidante, o que torna interessante sua utilização em produtos cosméticos para manutenção da saúde da pele. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de filmes biodegradáveis formulados com amido de mandioca e poli (vinil álcool), glicerol e extrato de bagaço de malte, e posteriormente avaliar o teor de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante (ABTS^{•+}) e (DPPH[•]) dos extratos e as propriedades mecânicas, ópticas e de barreira dos filmes, e ainda a cinética de liberação de compostos fenólicos totais dos filmes biodegradáveis. A extração dos compostos bioativos do bagaço de malte foi realizada pela técnica de Soxhlet, utilizando-se acetona como solvente. A atividade antioxidante do extrato de bagaço de malte avaliada pelo método ABTS^{•+} mostrou resultados de IC₅₀ de 2,0 ± 0,6, enquanto a atividade antioxidante pelo método do DPPH[•] mostrou um resultado de 196,0 ± 18,6 para o IC₅₀. O teor de fenólicos para o extrato foi de 310,1 ± 62,6 mg EAG/g. Em relação à caracterização dos filmes, o aumento na proporção de extrato de bagaço de malte resultou em filmes mais densos, registrando maiores valores de densidade para as formulações 3% (0,063 ± 0,009 g/cm³) e 5% (0,058 ± 0,015 g/cm³). Foi possível perceber que houve liberação dos compostos fenólicos dos filmes avaliados usando acetona como solvente, em ambas as amostras houve o aumento do teor de fenólicos liberados pelo filme em decorrência do tempo, atingindo valores de 217,8 mg EAG/mL para o Filme 3% (m/m) e 201,6 mg EAG/mL para o Filme 5% (m/m) ao final de 4 horas. No meio aquoso, tanto o filme 3% quanto o filme 5% apresentaram aumento do teor de fenólicos liberados em decorrência do tempo. Foram registrados valores do teor de fenólicos de 163,3 ± 20,9 mg EAG/mL para o Filme 3% e 165,7 ± 23,6 EAG/mL para o Filme 5%, ao final de 4 horas. A análise microestrutural dos filmes indicou que o Filme Padrão apresentou uma característica contínua, lisa e homogênea, sem poros, rachaduras ou irregularidades. Com inclusão de extrato de bagaço de malte, a superfície do filme tornou-se mais heterogênea e observou-se aumento da rugosidade, sugerindo que concentrações maiores de extrato de bagaço de malte alteraram a regularidade e homogeneidade, da matriz polimérica. O desempenho mecânico dos filmes biodegradáveis não foi significativamente influenciado pela inclusão dos extratos, assim como sua permeabilidade ao vapor de água. A inclusão de extrato de bagaço de malte resultou em filmes biodegradáveis com propriedades físico-químicas e potencial antioxidante promissores, podendo representar uma alternativa a ser aplicada na obtenção de máscaras faciais antienvhecimento.

Palavras-Chave: Subproduto. Bagaço de malte. Amido de mandioca. Compostos bioativos. Cosmético.

ABSTRACT

There is a growing concern about the disposal of industrial waste and the consequence that this act brings to the environment. Thus the reuse of these wastes is a possible alternative for sustainability. The use of malt bagasse, which is a by-product of the brewing industry, becomes a possibility for this problem. This by-product is rich in phenolic compounds that have antioxidant action, and its use in cosmetic products to maintain skin health is interesting. This work aimed to develop biodegradable films formulated with cassava starch and poly (vinyl alcohol), glycerol and malt bagasse extract. Later, to evaluate the content of total phenolic compounds, antioxidant activity (ABTS⁺), and (DPPH[•]) of the extracts and the mechanical, optical and barrier properties of the films, as well as the release kinetics of total phenolic compounds from the biodegradable films. The extraction of bioactive compounds from malt bagasse was performed by the Soxhlet technique, using acetone as solvent. The antioxidant activity of malt bagasse extract evaluated by the ABTS⁺ method showed IC₅₀ results of 2.0 ± 0.6 , meanwhile the antioxidant activity by the DPPH[•] method showed the result of 196.0 ± 18.6 for the IC₅₀. The phenolic content for the extract was 310.1 ± 62.6 mg EAG/g. Regarding the characterization of the films, the increase in the proportion of malt bagasse extract resulted in denser films, recording higher density values for the 3% (0.063 ± 0.009 g/cm³) and 5% (0.058 ± 0.015 g/cm³) formulations. It was possible to notice that there was a release of phenolic compounds in the films evaluated, using acetone as a solvent, at both samples there was an increase in the content of phenolics released by the films as a result of time, reaching values of 217.8 mg GAE/mL for Film 3 % (m/m) and 201.6 mg GAE/mL for the 5% (m/m) Film at the end of 4 hours. In the aqueous medium, both the 3% film and the 5% film showed an increase in the content of phenolics released as the result of time. It was recorded values of phenolic compounds of 163.3 ± 20.9 mg GAE/mL for the 3% Film and 165.7 ± 23.6 GAE/mL for the 5% Film at the end of 4 hours. The microstructural analysis of the films indicated that the Standard Film presented a continuous, smooth, and homogeneous characteristic, without pores, cracks, or irregularities. With the inclusion of malt bagasse extract, the surface of the films became more heterogeneous, and an increase in roughness was observed, suggesting that higher concentrations of malt bagasse extract altered the regularity and homogeneity of the polymer matrix. The mechanical performance of biodegradable films was not significantly influenced by the inclusion of extracts as well as their permeability to water vapor. The inclusion of malt bagasse extract resulted in biodegradable films with promising physicochemical properties and antioxidant potential, which can represent an alternative to be applied to obtain anti-aging masks.

Keywords: By product. Malt bagasse. Cassava starch. Bioactive compounds. Cosmetic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Flavonoides mais comumente encontrado: catequinas (A), antocianinas (B)..... | 23 |
| Figura 2 - Principais componentes da pele e do tecido subcutâneo..... | 24 |
| Figura 3 - Espécimes de pele de grupo jovem (A) e idosos (B). As fibras elásticas são observadas em preto e fragmentam com o passar do tempo..... | 26 |
| Figura 4 - Estrutura química de amilose (a) e amilopectina.(b)..... | 28 |
| Figura 5 - Estrutura da macromolécula de amilopectina..... | 28 |
| Figura 6 - Bagaço bruto coletado imediatamente após a filtração do mosto..... | 35 |
| Figura 7 - Padronização do tamanho de partículas do bagaço de malte..... | 36 |
| Figura 8 - Filme biodegradável a base de amido e extrato de BM após o processo de secagem e remoção das placas de acrílico..... | 54 |
| Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução obtidas para a superfície das amostras (ampliação 2000x)..... | 57 |
| Figura 10 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução obtidas para a superfície das amostras (ampliação 1000x)..... | 58 |
| Gráfico 1 - Opacidade aparente dos filmes..... | 60 |
| Gráfico 2 - Teor de fenólicos liberados dos filmes quando avaliados em meio acetona | 63 |
| Gráfico 3 - Teor de fenólicos liberados dos filmes quando avaliados em meio aquoso..... | 64 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Fatores de conversão de nitrogênio total em proteínas..... | 39 |
| Tabela 2 - Concentrações dos componentes dos filmes..... | 42 |
| Tabela 3 - Composição centesimal do bagaço de malte..... | 47 |
| Tabela 4 - Atividade antioxidante do extrato do bagaço de malte pelo método <i>scavenger</i> de ABTS ^{•+} e <i>scavenger</i> de DPPH [•] | 50 |
| Tabela 5 - Atividade antioxidante do extrato de bagaço de malte..... | 52 |
| Tabela 6 - Teor de compostos fenólicos totais do bagaço de malte..... | 52 |
| Tabela 7 - Espessura, perda de peso em água e densidade dos filmes..... | 54 |
| Tabela 8 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes contendo extrato de bagaço de malte..... | 61 |
| Tabela 9 - Resistência máxima à tração, alongação e módulo de Young dos filmes..... | 65 |

ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------------------------|--|
| a* | Coordenada vermelho/verde |
| ABTS ⁺⁺ | Radical cátion de ácido 2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolína-6-sulfônico |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de testes e materiais) |
| ANOVA | <i>Analysis of variance</i> (análise de variância) |
| b* | Coordenada amarelo / azul |
| BM | Bagaço de malte |
| BOD | <i>Biochemical Oxygen Demand</i> (demanda bioquímica de oxigênio) |
| b.u | Base úmida |
| CaCl ₂ | Cloreto de cálcio anidro |
| CuSO ₄ | Sulfato de cobre |
| DNA | <i>Deoxyribonucleic acid</i> (ácido desoxiribonucleico) |
| DPPH | 1,1-difenil-2-picrilhidrazil |
| EAG | Equivalente de Ácido Gálico |
| EROs | Espécies Reativas de Oxigênio |
| FEG-SEM | <i>Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope</i> (Pistola de Emissão de Campo - Microscópio Eletrônico de Varredura) |
| GSH | Glutathiona reduzida |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| H ₃ BO ₃ | Ácido bórico |
| HPMC | Hidroxipropilmetilcelulose |
| IAL | Instituto Adolfo Lutz |
| IC ₅₀ | <i>Inhibition Concentration 50%</i> (Concentração Inibitória 50%) |
| K ₂ SO ₄ | Sulfato de potássio |
| L | Luminosidade |
| MEV-FEG | Microscopia Eletrônica de Varredura - <i>Field Emission Gun</i> (Pistola de Emissão de Campo) |
| Mg(NO ₃) ₂ | Nitrato de magnésio |
| Na ₂ CO ₃ | Carbonato de sódio |
| NaCl | Cloreto de sódio |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| PA | Para análise |
| PR | Paraná |
| PVA | Poli (vinil álcool) |
| q.s.p | Quantidade suficiente para |
| rpm | Rotação por minuto |
| SOD | Superóxido dismutase |
| UR | Umidade Relativa |
| UV | Ultravioleta |
| UVA | Ultravioleta A |
| UVB | Ultravioleta B |
| UVC | Ultravioleta C |
| v. | Versão |

| | |
|----|-------------------------------|
| Y | Opacidade |
| Yb | Opacidade de um padrão branco |
| Yp | Opacidade de um padrão preto |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 16 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 16 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 16 |
| 3 | REVISÃO DA LITERATURA..... | 17 |
| 3.1 | PRODUÇÃO DA CERVEJA..... | 17 |
| 3.1.1 | Bagaço de malte..... | 18 |
| 3.2 | PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES E EXTRATOS VEGETAIS..... | 19 |
| 3.2.1 | Compostos fenólicos..... | 22 |
| 3.3 | FISIOLOGIA DA PELE E ENVELHECIMENTO CUTÂNEO..... | 23 |
| 3.4 | MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE AMIDO..... | 27 |
| 3.5 | O AMIDO EM COSMÉTICOS..... | 30 |
| 3.5.1 | Aplicações cosméticas dos filmes: máscaras faciais..... | 31 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 34 |
| 4.1 | MATERIAIS..... | 34 |
| 4.1.1 | Reagentes e solventes..... | 34 |
| 4.1.2 | Equipamentos e acessórios..... | 34 |
| 4.2 | MÉTODOS..... | 35 |
| 4.2.1 | Obtenção, preparação e armazenamento do bagaço de malte..... | 35 |
| 4.2.2 | Determinação da composição centesimal do bagaço de malte..... | 36 |
| 4.2.2.1 | <i>Determinação de cinzas.....</i> | <i>36</i> |
| 4.2.2.2 | <i>Determinação de fibras brutas.....</i> | <i>37</i> |
| 4.2.2.3 | <i>Determinação de gordura.....</i> | <i>38</i> |
| 4.2.2.4 | <i>Determinação de proteínas totais.....</i> | <i>38</i> |
| 4.2.2.5 | <i>Determinação de umidade.....</i> | <i>39</i> |
| 4.2.3 | Obtenção do extrato de bagaço de malte..... | 40 |
| 4.2.3.1 | <i>Análise da atividade antioxidante do extrato do bagaço de malte pelo método ABTS^{•+}.....</i> | <i>40</i> |
| 4.2.3.2 | <i>Análise da atividade antioxidante do extrato do bagaço de malte pelo método DPPH[•].....</i> | <i>40</i> |
| 4.2.3.3 | <i>Determinação do teor de compostos fenólicos totais do extrato de bagaço de malte.....</i> | <i>41</i> |
| 4.2.4 | Preparo dos filmes..... | 41 |
| 4.2.5 | Caracterização dos filmes..... | 42 |
| 4.2.5.1 | <i>Espessura dos filmes.....</i> | <i>42</i> |
| 4.2.5.2 | <i>Perda de peso em água.....</i> | <i>42</i> |
| 4.2.5.3 | <i>Densidade dos filmes.....</i> | <i>42</i> |
| 4.2.5.4 | <i>Microestrutura dos filmes.....</i> | <i>43</i> |
| 4.2.5.5 | <i>Opacidade aparente.....</i> | <i>43</i> |
| 4.2.5.6 | <i>Permeabilidade ao vapor da água.....</i> | <i>44</i> |
| 4.2.5.7 | <i>Liberção de compostos fenólicos totais dos filmes.....</i> | <i>45</i> |
| 4.2.5.8 | <i>Propriedades mecânicas.....</i> | <i>45</i> |
| 4.2.6 | Análise estatística dos dados..... | 46 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 47 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.1 | COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO BAGAÇO DE MALTE..... | 47 |
| 5.2 | ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO DO BAGAÇO DE MALTE. | 49 |
| 5.3 | TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DO EXTRATO DO BAGAÇO DE MALTE..... | 52 |
| 5.4 | CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES CONTENDO EXTRATO DE BAGAÇO DE MALTE | 53 |
| 5.4.1 | Espessura, perda de peso em água e densidade..... | 54 |
| | Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)..... | 57 |
| 5.4.2 | Opacidade aparente..... | 59 |
| 5.4.3 | Permeabilidade ao vapor da água..... | 61 |
| 5.4.4 | Liberação de compostos fenólicos totais dos filmes | 63 |
| 5.4.5 | Propriedades mecânicas | 65 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 68 |
| | REFERÊNCIAS..... | 69 |

1 INTRODUÇÃO

O termo sustentabilidade vem ganhando forças, reunindo ações que não prejudiquem o meio ambiente e, ao mesmo tempo, que sejam economicamente rentáveis. A reutilização dos resíduos industriais é uma alternativa de redução do impacto ambiental, aliado à possibilidade de valorização destes subprodutos. Com isso, a destinação correta dos resíduos nas indústrias vem adquirindo notável importância (TRUJILLO *et al.*, 2018).

O bagaço de malte (BM) é considerado o principal subproduto da indústria cervejeira, sendo constituído principalmente de restos de cascas e polpa de cevada, como também de grãos adjuntos como arroz, milho e trigo. O BM representa cerca de 85% dos subprodutos totais gerados na produção da cerveja. Ele é rico em fibras e proteínas, sendo que sua composição química pode variar de acordo com as condições da moagem, época da colheita da cevada, variedade e tipos de adjuntos (MELLO; MALI, 2014; MELLO; VERGÍLIO; MALI, 2013). Esse subproduto da indústria cervejeira é rico em compostos fenólicos que possuem ação antioxidante (QUEIROZ *et al.*, 2021). A considerável necessidade de novos destinos alternativos e rotas sustentáveis para o bagaço de malte se dá devido à grande quantidade desse subproduto sendo continuamente gerado (MACHADO *et al.*, 2020), além de estar disponível o ano todo a baixo custo (FERREIRA, 2017).

Os produtos para cuidados com a pele de origem natural geralmente são rapidamente absorvidos (AFONSO *et al.*, 2019). Com o intuito de complementar os tratamentos rotineiros de cuidados diários, as máscaras faciais são uma alternativa excelente (AFONSO *et al.*, 2019).

A demanda por ingredientes cosméticos naturais é crescente, visando à obtenção de produtos sustentáveis. Um dos constituintes mais importantes da indústria cervejeira, o malte, pode acrescentar bioatividade para aplicações em formulações cosméticas, devido à presença de compostos fenólicos. Os compostos fenólicos e flavonoides demonstraram ações antioxidante e antimicrobiana (ALMENDINGER; ROHN; PLEISSNER, 2020), podendo atuar na prevenção do envelhecimento precoce causado pela exposição da pele à radiação ultravioleta (FRUET, 2015).

Uma combinação assertiva são os filmes produzidos com amido e Poli (vinil álcool) (PVA). Poli (vinil álcool) (PVA) apresenta alta compatibilidade com a matriz polimérica. As características do Poli (vinil álcool) proporcionam uma boa capacidade na formação de filmes. Dentre essas características estão a hidrofiliabilidade, biodegradabilidade, não toxicidade além de ser um polímero sintético (FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como foco principal o estudo da utilização do BM, como fonte de antioxidantes para a produção de filmes biodegradáveis contendo extrato de bagaço de malte.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Coletar, caracterizar e extrair os compostos bioativos do bagaço de malte (BM) e aplicá-los em filmes a base de amido e poli (vinil álcool) (PVA).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar o BM úmido, utilizado na obtenção de cervejas do tipo Witbier (malte de cevada e aveia), da cervejaria Schultz de Ponta Grossa - PR;
- Determinar a composição centesimal e de fibras brutas do BM;
- Obter extratos dos compostos bioativos do BM por meio da técnica de Soxhlet;
- Caracterizar os extratos quanto ao teor de fenólicos totais e a sua atividade antioxidante, utilizando-se o método de captura dos radicais ABTS^{•+} e DPPH[•]
- Produzir um filme biodegradável a base de amido de mandioca e poli (vinil álcool) (PVA) pela técnica de *casting* e caracterizar o filme produzido quanto às suas propriedades mecânicas, estruturais e de barreira;
- Incorporar diferentes concentrações de extrato de BM nas formulações dos filmes e avaliar as propriedades mecânicas, de barreira e a capacidade de liberação dos antioxidantes dos materiais produzidos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PRODUÇÃO DA CERVEJA

Considerada a bebida mais popular entre os brasileiros (GIORGI, 2015), terceiro lugar entre as bebidas no geral e a bebida alcoólica mais consumida (HUMIA *et al.*, 2019), a cerveja é produzida basicamente por malte (e seus adjuntos), lúpulo, água e levedura (QUESADA-MOLINA *et al.*, 2019). Quando esses produtos (malte e adjuntos) são adicionados ao processo de produção ocorre um aumento de conteúdo de antioxidantes naturais, principalmente os compostos fenólicos. Os compostos fenólicos podem influenciar na melhoria do prazo de validade e estabilidade, e também influenciam o sabor da cerveja. É interessante a determinação dos compostos fenólicos devido à influência na qualidade sensorial e estabilidade da cerveja (MOURA-NUNES *et al.*, 2016).

A cerveja é derivada de cereais e grãos maltados, como a cevada e trigo e menos comum o sorgo e centeio. O aroma da cerveja deriva principalmente de compostos fenólicos voláteis provenientes do malte de cevada, do metabolismo do lúpulo e da levedura (HUMIA *et al.*, 2019).

Grande parte da produção do malte deriva da cevada da mais alta qualidade, sendo fonte de niacina, vitaminas do grupo B e minerais. Um grão saudável e com alto teor energético conseguirá produzir um malte de alta qualidade. Outra influência são as condições climáticas, principalmente chuvas e temperatura podendo ter redução da qualidade do malte (KSIENIEWICZ-WOŹNIAK *et al.*, 2019).

A produção da cerveja é dividida em etapas, onde a primeira é a maltagem que acontece a temperaturas mais baixas e consiste na germinação da cevada ou outros cereais. A temperatura reduzida pode ser justificada pelo fato de favorecer a germinação dos grãos e minimizar a perda respiratória dos carboidratos. A segunda etapa é a germinação, onde as enzimas (α amilase, amiloglucosidase e β amilase) são ativadas para degradar o açúcar, que será metabolizado pelas leveduras. Para finalizar a germinação, o grão de malte é seco e segue para a terceira etapa, a moagem. Nesta o malte é umedecido e triturado (MASTANJEVIĆ *et al.*, 2019).

Seguindo ao processo de maltagem, o malte úmido e triturado segue para a etapa de mosturação. Após a filtragem é formado um líquido, chamado mosto, que é

retirado para levar à fervura e o principal resíduo desta etapa é chamado de bagaço de malte, sendo retirado e descartado. Na sequência são adicionados o lúpulo e/ou especiarias, sendo esses responsáveis pelo aroma, padrão e sabor amargo da cerveja e inicia-se o processo de fervura (HUMIA *et al.*, 2019).

A finalização do processo produtivo inclui o pós-tratamento da cerveja, consistindo nas etapas de filtração, modificação do sabor e aroma, padronização da cor, entre outras. Na filtragem são extraídas as partículas de material vegetal, detritos e proteínas precipitadas e, na maturação, a cerveja é conservada em temperaturas mais baixas (HUMIA *et al.*, 2019).

A produção da cerveja gera como resíduo o bagaço de malte que apresenta a maior carga de descarte industrial (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). De 100 litros de cerveja fabricados, 17 quilos são resíduos sólidos, sendo, portanto um resíduo disponível em grande quantidade e baixo custo (NADOLNY *et al.*, 2020).

3.1.1 Bagaço de malte

O bagaço de malte (BM) ou resíduo sólido do malte é o principal subproduto da indústria cervejeira (cerca de 85% do total de resíduos) (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). O bagaço é formado pela parte sólida obtida da filtração do mosto antes da fervura e consiste em pastas de sobra de malte e cascas (MELLO; MALI, 2014).

A composição do BM apresenta variações dependendo da fertilidade do solo, variedade da cevada, da produção e o teor de umidade (ALMEIDA, 2014), sendo formado por aproximadamente 10% de lignina, 20% de celulose, 35% de hemicelulose e 10% de gorduras saturadas (NADOLNY *et al.*, 2020). A composição química do BM também pode variar de acordo com a origem dos grãos da cevada e a adição ou não de outros cereais como trigo, milho, aveia e arroz (ALMEIDA, 2014). O valor nutricional está diretamente relacionado ao tipo de cerveja fabricada e processo realizado (ALMEIDA, 2014), sendo rico em proteína bruta (em média 22,5% m/m) além de vitaminas e minerais, com alto valor nutritivo, pois é fonte de vitaminas do complexo B (PORTILHO, 2010).

A umidade do BM bruto é elevada (maior que 75%), o que dificulta seu transporte e armazenamento. Ainda, o BM apresenta 1,2 % de mono e diácidos

fenólicos. Comparado a outros cereais, o grão de cevada maltada possui elevado teor de antioxidantes e compostos fenólicos (ALMEIDA, 2014).

Preocupações ambientais e econômicas fazem com que haja interesse na reutilização e/ou destinação correta do BM, uma vez que após 7 a 10 dias o BM torna-se um problema devido à alta umidade e a produção de açúcares fermentáveis (GUPTA; JAISWAL; ABU-GHANNAM, 2013).

A literatura apresenta algumas aplicações do BM como: na alimentação animal, na produção de biocombustíveis, na produção de tijolos como aditivo e na obtenção de açúcares fermentáveis. Rotas sustentáveis e destinos alternativos continuam sendo indicados pela grande quantidade gerada desse produto (MACHADO *et al.*, 2020).

Na alimentação animal, o BM é dado a ruminantes devido ao seu alto teor de celulose e hemicelulose (RUSS; MÖRTEL; MEYER-PITTROFF, 2005). Na produção de tijolos, o bagaço é usado para aumentar a porosidade, pois os grãos depois de queimados deixam poros nos tijolos. A propriedade dos tijolos pode ser influenciada pelo tipo de argila e materiais adicionados (RUSS; MÖRTEL; MEYER-PITTROFF, 2005).

Para a produção do biocombustível a partir do BM é utilizada a conversão termoquímica através da pirólise (BOREL *et al.*, 2018). O bagaço tem na sua composição química amido residual, que pode então ser convertido por hidrólise enzimática ou por substâncias químicas em açúcares para produção de energia (LUFT *et al.*, 2019).

A necessidade de produzir materiais renováveis e, sendo o Brasil um país rico em recursos naturais, traz possibilidades aos pesquisadores de novos estudos para utilizar esses materiais e submetê-los a aplicações tecnológicas. Exemplo é o BM produzido em larga escala pelas cervejarias do Brasil e que pode ser usado para diversos fins como um material biodegradável (HAFEMANN *et al.*, 2019).

3.2 PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES E EXTRATOS VEGETAIS

Quando o organismo humano fica exposto à radiação ultravioleta ou através do seu próprio metabolismo são geradas espécies reativas de oxigênio (EROs), as quais são então neutralizadas por antioxidantes que protegem as células e o material

genético da oxidação (STEINER; PROCOPIO; BECKER, 2015). Os antioxidantes são substâncias capazes de bloquear ou neutralizar a oxidação provocada pelas EROs, sendo classificados em endógenos e exógenos. Sendo os antioxidantes exógenos aqueles inseridos através da alimentação, como os flavonoides, zinco, selênio, vitamina C e E, e carotenoides (SILVA *et al.*, 2022), além de alimentos naturais, suplementos dietéticos e plantas medicinais (ASLANI; GHOBADI, 2016; XU *et al.*, 2017). Dentre os antioxidantes de origem endógena se destacam a glutathiona reduzida (GSH), superóxido dismutase (SOD), catalase e glutathiona peroxidase (SILVA *et al.*, 2022).

O organismo humano desenvolveu um sistema antioxidante para se proteger do ambiente adverso (RUSS; MÖRTEL; MEYER-PITTOFF, 2005). O estresse oxidativo é resultado de um desequilíbrio entre o sistema de defesa antioxidante e a geração de compostos oxidantes, podendo causar danos celulares que podem desencadear algumas doenças além de contribuírem para o processo de envelhecimento (PETRUK *et al.*, 2018). O processo de envelhecimento pode ser acelerado pela exposição à radiação ultravioleta e a poluição, pelo consumo excessivo de álcool e/ou tabaco (ARAÚJO *et al.*, 2019; DILORETO; MURPHY, 2015). Durante o envelhecimento, o desempenho do sistema antioxidante endógeno diminui, de modo que idosos são mais propensos ao estresse oxidativo (PETRUK *et al.*, 2018).

Os antioxidantes exógenos são usados para melhorar o dano causado pelo estresse oxidativo, agindo como sequestradores das espécies reativas de oxigênio (XU *et al.*, 2017). Os extratos vegetais são um exemplo de antioxidante derivado de produtos naturais (ARMENDÁRIZ-BARRAGÁN *et al.*, 2016). Os extratos vegetais são uma mistura de vários compostos químicos derivados dos caules, raízes, folhas ou frutos das plantas medicinais, os quais podem apresentar atividade antioxidante, antifúngica, antiparasitária, anticâncer e anti-hipertensiva (ARMENDÁRIZ-BARRAGÁN *et al.*, 2016). Dentre os antioxidantes de materiais vegetais encontram-se principalmente os polifenóis (flavonoides), carotenoides e vitaminas. Além da atividade antioxidante, os polifenóis e carotenoides exibem também atividade antibacteriana, antienvhecimento, antiviral e anticâncer (XU *et al.*, 2017).

Para a obtenção dos extratos vegetais são utilizadas diferentes técnicas extrativas:

- Soxhlet: primeiramente essa técnica foi usada para extração de lipídios e depois se estendeu para extração de princípios ativos. Nessa técnica ocorre a extração intermitente pela passagem de solvente, o qual é aquecido, evaporado e então condensado, entrando em contato com o cartucho que possui a amostra. As vantagens deste método são: a extração pode ser atingida com pouco solvente, pode ser aplicado em pequena escala, mas também em média e grande escala (PISOSCHI *et al.*, 2016).

- Maceração: técnica utilizada para extrair compostos bioativos e óleos essenciais. Nessa técnica extrativa, o material previamente triturado (para aumentar a área superficial) é adicionado de solvente e permanece em contato por vários dias. O líquido ou extrato é retirado por filtração ou decantação (AZMIR *et al.*, 2013).

- Hidrodestilação: técnica de extração utilizada para extrair óleos essenciais e compostos bioativos. Baseia-se em três etapas principais: hidrodifusão, hidrólise e decomposição térmica. O material a ser destilado fica em contato com a água que, quando entra em ebulição, arrasta os compostos voláteis inclusive o óleo. Quando condensa forma a mistura heterogênea, com diferença de polaridade e densidade entre água e óleo (AZMIR *et al.*, 2013). Pode haver degradação das substâncias termolábeis (PISOSCHI *et al.*, 2016).

- Infusão: o material vegetal é deixado macerando brevemente com água fria ou fervente. Resultado de um procedimento de percolação ou maceração modificado são as infusões concentradas (PISOSCHI *et al.*, 2016; AZMIR *et al.*, 2013).

- Percolação: é um método de extração aplicado para extratos fluidos e tinturas, sendo utilizado um percolador. O material sólido é umedecido e fica em contato com o solvente por cerca de 4 horas. O princípio ativo é extraído exhaustivamente pela extração das drogas maceradas previamente (PISOSCHI *et al.*, 2016; AZMIR *et al.*, 2013).

- Decocção: utilizada para componentes hidrossolúveis e termoestáveis, sendo realizado por um período definido, onde material vegetal é submetido à fervura, depois passa por resfriamento e por fim por filtragem (PISOSCHI *et al.*, 2016).

Existem também algumas técnicas que são não convencionais, ditas modernas como: extração de fluido supercrítico, microextração em fase sólida e extração assistida por microondas (PISOSCHI *et al.*, 2016).

Os produtos cosméticos podem conter compostos bioativos isolados ou fitoextratos brutos. Formulações a base de extratos vegetais vem sendo estudadas

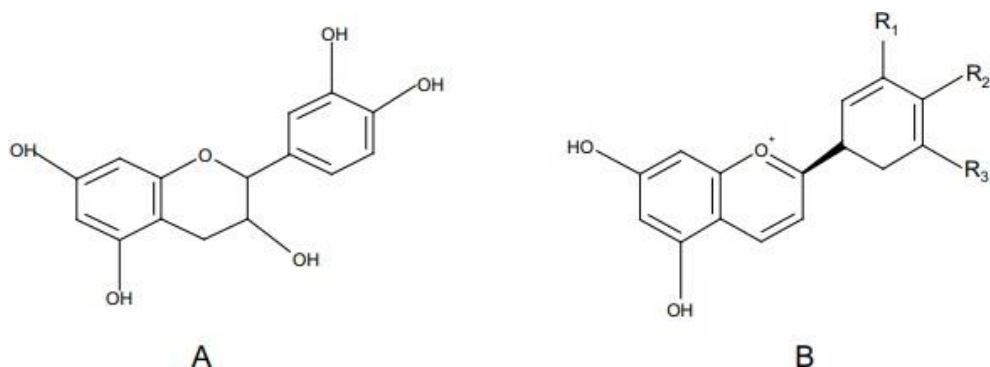
visando o efeito antienvhecimento e efeito anti-inflamatório, além da atividade antioxidante e proteção ultravioleta (UV). Esses compostos podem reduzir a inflamação, o estresse oxidativo e prevenir a penetração de radiações na pele (PETRUK *et al.*, 2018). Polifenóis (flavonoides) e carotenoides são exemplos dos bioativos presentes em vários cosméticos feitos à base de matérias primas naturais (JADOON *et al.*, 2015)

3.2.1 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são produzidos nas plantas e podem atuar na defesa contra herbívoros e patógenos, também na proteção contra a radiação ultravioleta (UV), reduzindo o crescimento de plantas competidoras adjacentes ou ainda podendo atuar como atrativo de polinizadores ou dispersores de frutos (KHODDAMI; WILKES; ROBERTS, 2013). Estão presentes em quase todos os alimentos consumidos, incluindo chá, vinho, cerveja, também em especiarias e ervas como tomilho e cúrcuma (MULLER *et al.*, 2019).

A estrutura dos compostos fenólicos apresenta um anel aromático com um ou mais grupos hidroxila (Figura 1), possuindo estrutura diversa podendo variar de uma simples molécula fenólica a uma macromolécula complexa de alta massa molecular (MULLER *et al.*, 2019). Nesse anel aromático acontece ao menos uma substituição, de um hidrogênio por um grupamento hidroxila. A via do ácido chiquímico e a via do ácido mevalônico são as duas rotas principais para sua sintetização (OLIVEIRA; MAIOR; DRESCH, 2018).

Figura 1 - Flavonoides mais comumente encontrado: catequinas (A), antocianinas (B).



Fonte: Silva *et al.* Compostos fenólicos , carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

O mecanismo interno do organismo tenta reparar e ou prevenir os danos causados pela radiação ultravioleta (UV) e, quando esse mecanismo se torna insuficiente, ocorrem os efeitos lesivos na pele. Alguns compostos fenólicos com atividade antioxidante podem ser usados para a prevenção das condições de exposição da pele a radiação UV. Esses compostos reduzem o estresse oxidativo e as espécies reativas de oxigênio, uma vez que são ricos em flavonoides, fenilpropanoides e fenólicos (FRUET, 2015).

O consumo de polifenóis atua na prevenção de alguns tipos de câncer, prevenção de doenças cardiovasculares e doenças associadas ao envelhecimento (NUNES FILHO, 2017). Os compostos fenólicos podem ser extraídos por técnicas comumente utilizadas empregando solventes que podem ser orgânicos ou inorgânicos. A escolha do solvente de extração influencia no rendimento, assim como em outros parâmetros como: tempo de extração, temperatura e número de extrações (KHODDAMI; WILKES; ROBERTS, 2013).

Os compostos fenólicos são responsáveis pelas propriedades sensoriais, conseqüentemente são de grande importância para alimentos e bebidas derivados de plantas. Compostos fenólicos estão presentes na cerveja e esses têm ação antioxidante e antitumoral (HUMIA *et al.*, 2019).

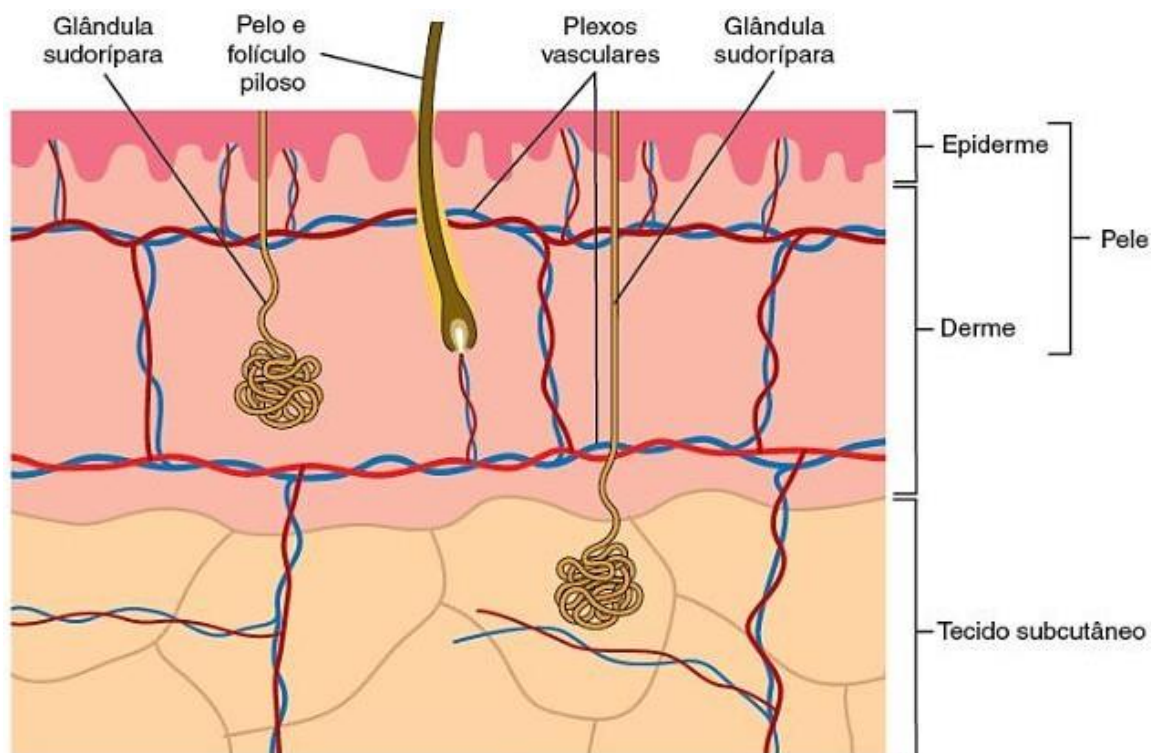
3.3 FISIOLOGIA DA PELE E ENVELHECIMENTO CUTÂNEO

A pele é considerada o maior órgão do corpo humano, sendo responsável por 16% do peso corporal (ARAÚJO *et al.*, 2019; ROCHA; SARTORI; NAVARO, 2016).

Desempenha papel de regulação térmica, proteção contra agressões externas, microrganismos, agentes físicos, incluindo os raios solares e produtos químicos. A pele reveste a superfície externa do corpo absorvendo substâncias que podem beneficiar ou prejudicar a sua função sendo, portanto, envolvida nos processos de envelhecimento (DE ARAÚJO *et al.*, 2019; HARRIS, 2009; ROCHA; SARTORI; NAVARO, 2016).

Epiderme, derme e hipoderme são as três camadas da pele (Figura 2). A epiderme é a camada não vascularizada da pele, composta por epitélio estratificado pavimentoso e queratinizado (GARTNER; HIATT, 2012). É formada por quatro tipos celulares: os queratinócitos, melanócitos, células de Langerhans e células de Merkel. A epiderme é a camada mais externa da pele, a qual tem contato com o ambiente (ABELS; ANGELOVA-FISCHER, 2018). É responsável pela termorregulação, pela proteção contra infecção e pela capacidade de renovação constante (NEWTON *et al.*, 2015; SELES *et al.*, 2016). Glândulas sudoríparas, folículos pilosos e outros anexos epidérmicos são formados com as invaginações dessa camada para a derme (LOWE; ANDERSON, 2016).

Figura 2 - Principais componentes da pele e do tecido subcutâneo.



Fonte: ABRAHAMSOHN, P. **Histologia**. 1 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2017.

Subjacente à epiderme localiza-se a derme, formada por tecido conjuntivo, vasos sanguíneos, terminações nervosas e nervos (LOWE; ANDERSON, 2016). Essa camada é composta por dois principais componentes que são as fibras de colágeno e a elastina. A derme se inicia com tecido frouxo e à medida que vai aprofundando o tecido torna-se densa pelo aumento do colágeno (ABRAHAMSOHN, 2017).

A hipoderme corresponde à camada mais profunda da pele, estando localizada abaixo da derme. Varia de pessoa para pessoa em espessura/extensão e conteúdo (GARTNER; HIATT, 2012; LOWE; ANDERSON, 2016).

Com o passar dos anos o corpo humano sofre modificações e esse processo é natural a todos os seres humanos. A pele é um órgão que apresenta alterações cutâneas visíveis ao envelhecimento a qual está continuamente em contato com fatores que aceleram o envelhecimento (SHAO *et al.*, 2017).

O envelhecimento pode ser definido como o aumento na vulnerabilidade e deterioração da função fisiológica (MAGALHÃES; STEVENS; THORNTON, 2017), resultando em dano cumulativo das moléculas e função celular pela interação de processos biológicos, bioquímicos e físicos (KIM *et al.*, 2018). Trata-se de um processo fisiológico que ocorre desde o nascimento em qualquer organismo vivo, porém se torna mais aparente a partir da terceira idade (ARAÚJO *et al.*, 2019; DILORETO; MURPHY, 2015).

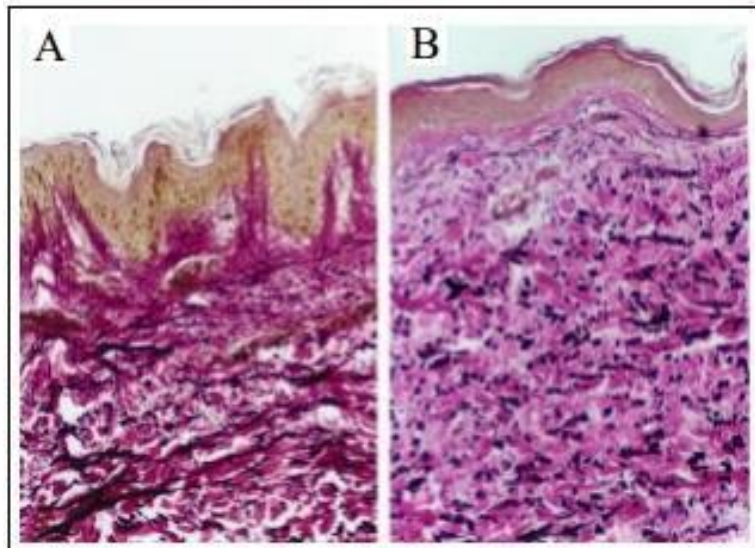
A capacidade do corpo de manter a homeostase, com alterações celulares e moleculares e um aumento na senescência e/ou apoptose são resultado do processo biológico complexo que é o envelhecimento. O processo de envelhecimento varia de indivíduo para indivíduo e dos órgãos que atinge (ARAÚJO *et al.*, 2019; DILORETO; MURPHY, 2015).

O envelhecimento pode ser definido como intrínseco ou extrínseco (BOTCHKAREV, 2017; CHANG, 2016; GHOSH; CAPELL, 2016; RINNERHALER; RICHTER, 2018; WANG; DREESSEN, 2018). O envelhecimento intrínseco acontece internamente por alterações na elastina da pele devido à passagem do tempo, além de alterações estruturais e moleculares, sendo influenciado por questões anatômicas, genéticas, hormonais e étnicas (Figura 3). O envelhecimento extrínseco atinge as áreas expostas e é resultado da exposição da pele à radiação ultravioleta, à exposição solar (fotoenvelhecimento), à poluição ou ainda ao estilo de vida (APRAJ; PANDITA, 2016).

Espécies reativas de oxigênio são formadas quando as radiações UVA e UVB (radiações ultravioletas que diferem pelo comprimento de onda) da energia solar penetram na pele através de reações fotoquímicas, as quais ocorrem com a absorção da energia solar por um oxigênio molecular ou diretamente pelo DNA, por exemplo (FRUET, 2015).

A radiação ultravioleta possui comprimento de onda de 100 a 400 nanômetros, sendo considerada uma parte do espectro eletromagnético composta por três tipos de radiação: UVA, UVB e UVC. A radiação UVA tem o comprimento de onda mais longo e é responsável pelo envelhecimento da pele, já o UVB e UVC apresentam comprimentos de onda mais curtos. Quando o corpo humano é exposto a essa radiação, os melanócitos são ativados e conseqüentemente inicia-se a produção de melanina, tendo como resultado danos à pele, DNA e as células, além de exposições mais intensas que podem levar a queimaduras e morte celular (WATSON; HOLMAN; MAGUIRE-EISEN, 2016). A exposição da pele à radiação ultravioleta (UV) exacerba a produção de espécies reativas de oxigênio (EROs), as quais geram um estresse oxidativo.

Figura 3 - Espécimes de pele de grupo jovem (A) e idosos (B). As fibras elásticas são observadas em preto e fragmentam com o passar do tempo.



Fonte: ORIÁ, R. B. *et al.* Estudo das alterações relacionadas com a idade na pele humana, utilizando métodos de histo-morfometria e autofluorescência. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 78, n. 4, 2003.

A pele fotoenvelhecida apresenta rugas profundas, seca, despigmentação, além da espessura epidérmica aumentada e perda acentuada de elastina na derme

mais profunda, podendo ser observada microscopicamente. Outras características da pele foto envelhecida é o aumento da vascularização da pele (JADOON *et al.*, 2015; SPADA; LUI; BARNES, 2019).

O desequilíbrio do mecanismo de defesa antioxidante, resultando na formação de espécies reativas de oxigênio, é uma das principais razões apontadas pelos pesquisadores como responsável pelo processo de envelhecimento (SANTOS, 2012; NAKAGAMI; PINTO, 2020), que acarreta em alterações cutâneas trazendo um impacto emocional e psicológico (SHAO *et al.*, 2017).

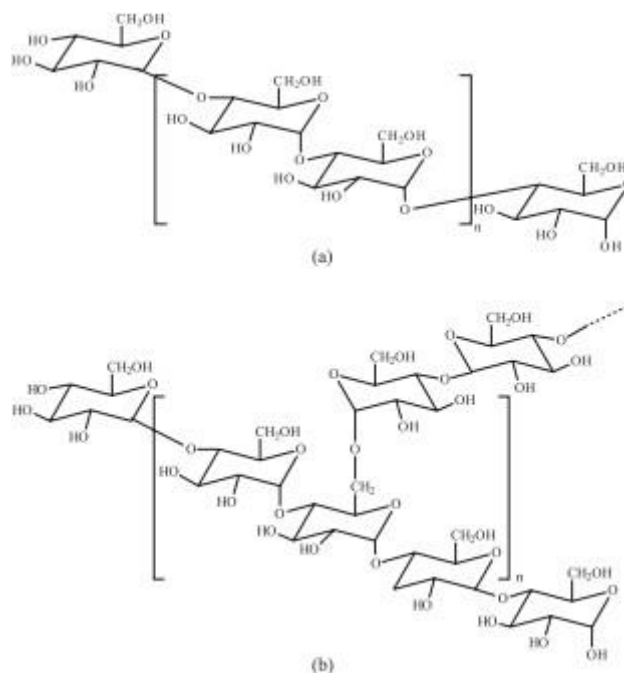
3.4 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE AMIDO

A utilização de biopolímeros de fontes renováveis está se tornando cada vez mais atraente (LUCHESE *et al.*, 2018). O amido é particularmente interessante pelo baixo custo, por ser atóxico, além das suas propriedades físicas, mecânicas e de barreira, de ser renovável e abundante (NOURI; NAFCHI, 2014).

O amido é um carboidrato sintetizado por plantas e algas para armazenar energia, sendo formado por moléculas de anidroglicose unidas por ligações covalentes e é armazenado nas plantas em forma de grânulos. A utilização final do amido pode variar de acordo com as diferenças estruturais do mesmo, sendo elas diferenças moleculares, de estrutura, tamanho dos grânulos e sua composição (PFISTER; ZEEMAN, 2016).

O tamanho dos grânulos varia de desde poucos micrômetros até 100 μm de diâmetro, com caráter semicristalino sendo formado por amilopectina e amilose (Figura 4) (PFISTER; ZEEMAN, 2016). A amilopectina é formada por uma estrutura ramificada de anidroglicose com ligações α - 1- 4 na cadeia principal, e diferindo da amilose pelas ramificações, onde cerca de 4 a 5% das unidades de anidroglicose apresentam ligações α -1-6 com outras unidades de anidroglicose (Figura 5).

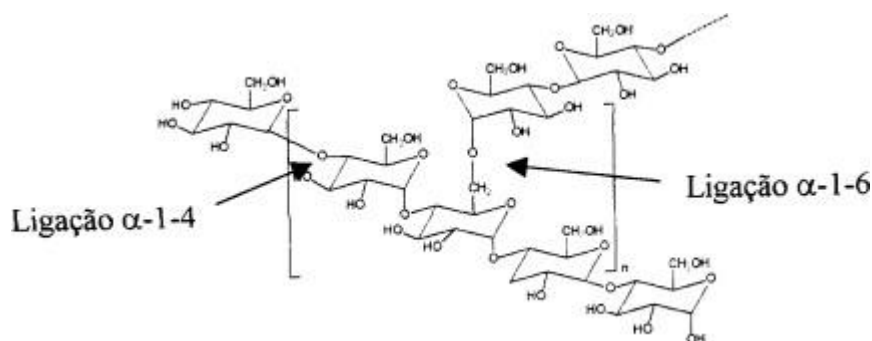
Figura 4 - Estrutura química de amilose (a) e amilopectina.(b).



Fonte: CORRADINI, E. *et al.* Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, 2005.

A amilose possui estrutura linear unida por ligações glicosídicas α -1-4 e com massa molecular menor que da amilopectina, cuja estrutura química com grupos hidroxila permite a interação entre si, atingindo uma conformação próxima de uma hélice. Tanto a amilose quanto a amilopectina possuem dois grupos importantes: um que permite as reações de substituição (grupo hidroxila – OH) e outro que permite a ruptura de cadeias (grupo éter C-O-C) (SANTOS *et al.*, 2015).

Figura 5 - Estrutura da macromolécula de amilopectina.



Fonte: ROZ, A. L. da. **Preparação e caracterização de amidos termoplásticos**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

Inodoro, insípido, incolor, biodegradável e não tóxico são algumas das características do amido. O amido na indústria alimentícia é utilizado para aumentar adesão, viscosidade e o poder gelificante (LUCHESE *et al.*, 2018).

Comercialmente o amido pode ser obtido do milho, batata, arroz, trigo e mandioca. A mandioca é uma planta brasileira que produz toneladas de amido. O amido de mandioca possui grânulos que variam de 5 a 25 μm (ROZ, 2004). O amido de aveia por exemplo possui uma quantidade de lipídeos maior que amidos de outras fontes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

O amido é amplamente utilizado no Brasil devido à crescente produção da mandioca no país, assim como pesquisadores vem estudando o amido para aplicação em filmes biodegradáveis (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Os filmes a base de amido podem ser feitos apenas com água como plastificante, porem irá produzir um filme com propriedades mecânicas deficientes (MOTA *et al.*, 2013). O plastificante como o glicerol possui baixa massa molar e é adicionado aos filmes para aumentar a flexibilidade do polímero, aumentar a mobilidade molecular das cadeias e diminuir a transição vítrea (mudança do material de estado vítreo (menor mobilidade) para um estado gomoso (com maior mobilidade)), além de favorecer a plastificação (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010) e alterar a temperatura de fusão dos mesmos (DINIZ *et al.*, 2021). O amido puro possui uma temperatura de processamento acima da temperatura de degradação, sendo necessária a adição de um plastificante, associado à gelatinização e/ou fusão dos grânulos, para obtenção do amido termoplástico (OLIVEIRA, 2015).

Os plastificantes devem ser compatíveis com o polímero, serem estáveis ao processo termomecânico e não serem tóxicos. Outra característica importante é que apresentem um grau de pureza elevado. Diversos plastificantes podem ser utilizados como a glicerina, o ácido láctico, etilenoglicol, entre outros (LUCHESE *et al.*, 2018; ROZ, 2004). Nos filmes de amido os plastificantes mais comuns são glicerol e sorbitol (CUQ *et al.*, 1995; MCHUGH; KROCHTA, 1994; MALI *et al.*, 2005).

Os plastificantes podem influenciar todas as características dos filmes. Dependendo da quantidade, geralmente abaixo de 20%, podem provocar um efeito contrário à flexibilidade e hidroflicidade (GAUDIN *et al.*, 1999, 2000). Podem interagir com a matriz polimérica, mas não suficiente para aumentar a mobilidade (CUQ *et al.*, 1995; MCHUGH; KROCHTA, 1994; MALI *et al.*, 2005).

Para a obtenção de filmes a base de amido pode ser utilizada a técnica de *casting*. Essa técnica consiste na gelatinização do amido em um solvente (água), formando uma solução filmogênica. Nessa etapa, amilose e amilopectina se dispersam na água e, durante a secagem em um suporte adequado, se reorganizam formando os filmes após a evaporação do solvente (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A espessura pode influenciar os resultados de permeabilidade ao vapor da água, ou seja, quanto maior o valor da espessura maior a permeabilidade ao vapor da água. A transmissão de água em materiais hidrofílicos foi relatada por alguns autores os quais observaram diferentes capacidades de se ligar a água, com diferentes permeabilidades em diferentes espessuras. A viscosidade das soluções filmogênicas é responsável pela espessura dos filmes, sendo assim a técnica de *casting* exige um controle para evitar desníveis durante a secagem (SOBRAL, 2000).

Para os filmes de amido é muito importante que se conheça a permeabilidade ao vapor de água assim um filme pouco ou muito permeável poderá indicar a utilização desse filme (CUQ *et al.*, 1995; MCHUGH; KROCHTA, 1994; MALI *et al.*, 2005).

3.5 O AMIDO EM COSMÉTICOS

Em tempos de sustentabilidade muito se procura por produtos para substituir os polímeros tradicionais por polímeros biodegradáveis de fontes renováveis. Dentre os materiais biodegradáveis, o mais estudado é o amido (SUEIRO *et al.*, 2016).

O amido está sendo procurado pela indústria cosmética por ser natural, renovável e melhorar os atributos sensoriais, sendo que o mesmo pode ser usado de duas maneiras: na forma granular (particulado) e amido solúvel como dispersões coloidais. Ele pode ser obtido de várias fontes e fornecer propriedades diferentes devido ao formato e tamanho da partícula (DAUDT, 2016).

Os amidos nativos e modificados podem ser usados para cremes e loções como espessantes (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2002). O amido garante melhor fluidez e suavidade se acrescentado sobre a pele em uma aplicação cosmética. Além de apresentar poder espessante, que garante a estabilidade da formulação e capacidade de formação de gel (DAUDT *et al.*, 2015).

Para a utilização do amido na forma granular, modificação de suas partículas são realizadas de modo que as ligações de hidrogênio não podem ser hidrolisadas e

os grânulos não podem ser rompidos. Essa forma reduz a oleosidade, auxiliando na absorção de óleo e/ou umidade. Dependendo de qual amido é utilizado os benefícios são modificados. Amido de arroz apresenta partículas menores e traz acúmulos de produtos sobre a pele, já as partículas de amido de mandioca e de milho trazem boa fluidez e apresentam partículas maiores (LOCHHEAD, 2007).

A população em geral está cada vez mais preocupada com a aparência da pele, procurando um aspecto de pele saudável (sem manchas e sem rugas). Com isso alguns produtos naturais vêm ganhando espaço no mercado para a produção de filmes para o rosto, os quais reduzam o aspecto envelhecido da pele. A indústria farmacêutica procura por excipientes capazes de promover um efeito cosmético. Os polímeros naturais presentes nos filmes estão sendo uma possibilidade promissora (LIBIO *et al.*, 2016).

Estudos anteriores demonstram resultados obtidos para filmes de amido de mandioca acrescidos de pululana e celulose bacteriana. Os dados direcionam esses filmes para a área farmacêutica, como matriz polimérica para liberação controlada de fármacos ou para incorporação de ativos para uso em cosméticos (SUEIRO *et al.*, 2016). Aliado a isso, alguns filmes vêm sendo produzidos com materiais biodegradáveis e atóxicos (QUINTANA *et al.*, 2013). Um plastificante natural que pode ser acrescentado aos filmes são os plastificantes a base de citrato, além dos polióis como o glicerol que é amplamente utilizado (QUINTANA *et al.*, 2013).

3.5.1 Aplicações cosméticas dos filmes: máscaras faciais

Segundo a legislação brasileira, máscaras faciais são classificadas como produtos cosméticos “os quais tem o objetivo de estimular, amaciar, refrescar e limpar. São constituídas de materiais coloidais ou argilosas. Depois de aplicadas no rosto devem sofrer endurecimento para poderem ser removidas” (BRASIL, 1977).

Acessíveis e com efeitos instantâneos sobre a pele, as máscaras faciais são utilizadas desde a antiguidade. As máscaras de argila eram utilizadas por egípcios e gregos para a limpeza da pele e mais tarde na era Cristã aparecem alguns registros, porém feitos com formulações semelhantes em que eram impregnadas substâncias como mel, ovo e pó de chifre de bovinos em lã bruta. Com o conhecimento dos dias de hoje, pode se perceber que essas substâncias eram utilizadas pelas características

tensoras do ovo, hidratante do mel e esfoliante do pó de chifre. Passado o tempo, as máscaras faciais deixaram de ser usadas até a Renascença Italiana, onde as mulheres utilizavam mascaras para clarear a pele, conhecida como “*liccio*” que são à base de sais de mercúrio (ZAGUE, 2007). Atualmente, as máscaras faciais apresentam algumas finalidades específicas como: limpeza, hidratação, emoliência, revitalizante, anti radicais livres e efeitos tensores, e são largamente empregadas para alcançar seus objetivos dependendo dos componentes utilizados (VELASCO *et al.*, 2014).

Existem vários tipos de máscaras faciais, que vão desde máscaras caseiras; máscara de folha que estão no mercado há mais tempo; máscaras laváveis: como exemplo as hidratantes, tonificantes, esfoliantes, cerosas e de lama; e os hidrogeis que são máscaras geralmente usadas para pele sensível e tem efeito calmante e refrescante (NILFOROUSHZADEH *et al.*, 2018; PERUGINI *et al.*, 2020).

As características físicas das máscaras estão relacionadas com a forma farmacêutica das mesmas, podendo ser líquida, gel, pasta, emulsão e pó. A forma líquida é constituída principalmente de extratos vegetais, óleos essenciais e vitaminas. Já as máscaras argilosas se apresentam sobre a forma de pó ou pasta, em sachês e são preparadas em água no momento da aplicação. Por fim as máscaras de géis e emulsão formam películas (filme) e são constituídas principalmente em hidrocoloides e resinas polivinílicas (ZAGUE, 2007).

As máscaras faciais também podem ser agrupadas de acordo com a categoria: podem ser à base de borracha, terra, cera ou vinil e feitas com substâncias filmogênicas como poli (vinil álcool) ou acetato de vinila. Máscaras de borracha são geralmente de látex e de fácil aplicação. Máscaras de terra são aquelas à base de argila absorvente como a bentonita. Máscaras de cera impedem a perda de água e, por isso, são recomendadas para pessoas com a pele seca (LIU *et al.*, 2014). A máscara pode ser escolhida de acordo com o tipo de pele (NILFOROUSHZADEH *et al.*, 2018).

Outra maneira de classificação das máscaras é a forma de aplicação das mesmas, se a frio, à quente ou então com auto aquecimento. As argilosas são a frio, as de cera são a quente e algumas máscaras preparadas com sulfato de cálcio são auto aquecíveis. Por último as máscaras são classificadas de acordo com a remoção das mesmas que podem ser retiradas com água, conhecidas como *wash type*, *peel off* que é retirado a película que se forma na pele depois da aplicação da máscara e *tissue type*

em que o excesso deve ser removido com papel toalha ou esponja umedecida e depois são lavadas com água (ZAGUE, 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes e solventes

Acetona (Reatec[®]), Amido de mandioca (Agrícola Horizonte, Paraná), Poli (vinil álcool) (PVA 87-89% grau de hidrólise) (Sigma- Aldrich[®]), glicerol PA (Reatec[®]), hidróxido de sódio (Reatec[®]), éter de petróleo (Biotec[®]), CuSO₄ (sulfato de cobre) (Dinâmica[®]), K₂SO₄ (sulfato de potássio) (Synth[®]), H₂SO₄ (ácido sulfúrico) concentrado (Synth[®]), H₃BO₃ (ácido bórico) (Synth[®]), NaOH (hidróxido de sódio) (Synth[®]), álcool etílico (Reagen Produtos para Lab Ltda), persulfato de potássio (2,46 mM, Sigma-Aldrich[®]), ABTS^{•+}, fosfato de sódio 10 mM, reagente Folin-Ciocalteau (Dinâmica[®]), DPPH[•] (2,2-difenil-1-picrilidrazilo) (Sigma-Aldrich[®]), etanol, metanol, Na₂CO₃ (PA, Biotec[®]), solução padrão de ácido gálico (Merck[®]), cloreto de cálcio anidro (Reagen Produtos para Laboratórios Ltda).

4.1.2 Equipamentos e acessórios

Os equipamentos utilizados para a realização dos experimentos foram: liquidificador convencional, tamis granulométrica de mesh 48 (300 mm), geladeira, estufa de secagem, mufla (Modelo 0216, Fornitec[®], São Paulo, Brasil), dessecadores de vidro, Bico de Bunsen, saquetas de filtro, Soxhlet, balão de fundo chato de 250 mL, rotaevaporador (modelo 830, Fisatom[®], São Paulo, Brasil), banho-maria (modelo 558, Fisatom[®], São Paulo, Brasil), bomba de vácuo (modelo MA053, Marconi[®], Piracicaba, São Paulo, Brasil), tubo de digestão, destilador de Nitrogênio (Marconi, modelo MA036, Piracicaba, Brasil), Erlenmeyer de 125 mL, pesa-filtros, estufa (Modelo 1306, Biomatic[®], Porto Alegre, Brasil), balança, leitor de microplacas multimodo híbrido SynergyTM H1 com software Gen 5.2 (BioTek[®], USA), tubo de ensaio, placas redondas de acrílico (150 x 20 mm), manta aquecedora, incubadora BOD (Tecnal[®], modelo TE-371, Piracicaba, Brasil), micrômetro manual com a resolução 0,001 mm (Mitutoyo – São Paulo), aparelho metalizador SC7620 Sputter Coater da marca Quorum, microscópio eletrônico TESCAN (modelo Mira 3, Brno, República Tcheca),

colorímetro (Mini Scan EZ da marca HunterLab), máquina universal de ensaios Shimadzu.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção, preparação e armazenamento do bagaço de malte

O bagaço de malte (BM) foi fornecido pela cervejaria local (Schultz da cidade de Ponta Grossa - PR) (Figura 6), e coletado imediatamente após o processo de filtragem do mosto, sendo imediatamente levado à estufa para secagem (65 °C por 72 horas). Em seguida, sua granulometria foi padronizada antes do processo de extração, através de trituração em liquidificador convencional e padronização utilizando tamis granulométrica de mesh 48 (300 µm) (Figura 7). O bagaço de malte foi armazenado em geladeira convencional (4-7 °C) em sacos plásticos devidamente identificados até a sua utilização.

Figura 6 - Bagaço bruto coletado imediatamente após a filtração do mosto.



Fonte: a autora.

Figura 7 - Padronização do tamanho de partículas do bagaço de malte.



Fonte: a autora.

4.2.2 Determinação da composição centesimal do bagaço de malte

Os métodos para determinação da composição centesimal seguiram as referências do IAL - Instituto Adolfo Lutz (2008), onde foram realizadas a quantificação de cinzas (resíduo mineral bruto), umidade, lipídios, proteínas e fibras brutas. Todas as análises foram realizadas em duplicatas.

4.2.2.1 Determinação de cinzas

Cinzas ou resíduo mineral bruto é o resíduo obtido quando um produto é incinerado (550-570 °C) com destruição da matéria orgânica, porém sem apreciável perda por volatilização ou decomposição dos constituintes do resíduo mineral (IAL, 2008).

Inicialmente, cadinhos vazios foram padronizados durante 1 hora em mufla a 600 °C. Em seguida foram retirados e resfriados em dessecador até temperatura ambiente e então pesados ainda vazios. Foram adicionados de 2 a 5 g de amostra (realizado em duplicata) e os pesos exatos foram anotados. As amostras foram incineradas inicialmente em bico de Bunsen e em seguida, os cadinhos foram colocados na mufla a 600 °C até as amostras adquirirem uma coloração branca

acinzentada. Após este período, os cadinhos foram retirados da mufla, resfriados e então pesados (peso exato) (IAL, 2008). O teor de cinzas foi calculado através da Equação 1:

$$\% \text{ Cinzas} = (100.N)/P \quad \text{Eq. (1)}$$

onde, N é a massa do resíduo após a incineração e P é a massa inicial da amostra.

4.2.2.2 Determinação de fibras brutas

Primeiramente foram cortadas saquetas de filtro com lados iguais no tamanho 5 x 7 cm, as mesmas foram colocadas em contato com acetona por 15 minutos e secas em estufa a 105 °C por pelo menos 6 horas. Em seguida, aproximadamente 2 g da amostra foram pesadas nas saquetas e seladas. As amostras foram presas no equipamento (saqueta de filtro) com agitação e aquecimento a 95 °C por 40 minutos. As mesmas entraram em contato com meio ácido (ácido sulfúrico) (6,8 mL/L) (100 mL/saqueta), após contato foram lavadas com água destilada. Posteriormente o processo foi repetido com o meio básico (hidróxido de sódio) (12,52 g/L) e lavadas com água destilada dessa maneira extraíndo as fibras.

Depois que saíram do equipamento, as saquetas foram colocadas na acetona (cerca de 10 minutos), sendo posteriormente levadas a estufa a 105 °C por pelo menos 6 horas, até secagem. Após estarem secas foram pesadas e posteriormente colocadas no cadinho e levadas à mufla a 550 °C. Em seguidas foram resfriadas em dessecador até a temperatura ambiente, pesadas e as operações de aquecimento e resfriamento foram repetidas até peso constante. A perda de peso é igual à quantidade de fibra bruta, sendo o teor de fibras calculado através da Equação 2:

$$\% \text{ Fibra bruta} = (100.N)/P \quad \text{Eq. (2)}$$

onde, N é a massa de fibras bruta (peso constante da saqueta) e P é massa inicial da amostra.

4.2.2.3 Determinação de gordura

Um balão de fundo chato de 250 mL foi previamente pesado e padronizado em estufa a 105 °C e resfriado em dessecador. Foram adicionados cerca de 5 g de amostra em papel filtro e estes foram presos para que as partículas da amostra não fossem perdidas. O balão com a amostra foi conectado ao conjunto de Soxhlet, adicionado de hexano e realizada a extração intermitente durante 4 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado e o balão colocado em estufa a 105 °C por 1 hora, resfriado em dessecador e pesado (IAL, 2008). O teor de gordura foi calculado conforme Equação 3:

$$\% \text{ Gordura} = (100 \cdot N)/P \quad \text{Eq. (3)}$$

onde, N é a massa de lipídeos após ser resfriado em dessecador e pesado e P é a massa inicial da amostra.

4.2.2.4 Determinação de proteínas totais

Para a determinação das proteínas foi utilizado o método de Kjeldahl. No tubo de digestão foram pesados aproximadamente 0,5 g de amostra (realizada em duplicata) e adicionados de 0,2 g de CuSO_4 (sulfato de cobre), 1,0 g de K_2SO_4 (sulfato de potássio) e 5 mL de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) concentrado, agitando cuidadosamente e misturando a amostra. A amostra foi aquecida gradativamente até atingir 350 °C, até completa digestão. No destilador de Nitrogênio (Marconi, modelo MA036, Piracicaba, Brasil), após a diluição da amostra no tubo de digestão com 10 mL de água destilada, foi colocado um Erlenmeyer de 125 mL contendo 10 mL de H_3BO_3 2% (ácido bórico) com indicador no suporte abaixo do condensador. O tubo da amostra foi encaixado no local apropriado e adicionado de NaOH 50% (hidróxido de sódio) no funil dosador. A torneira do dosador foi aberta lentamente até neutralizar a amostra (de roxo para azul). Terminada a neutralização foram coletados 50 mL do destilado e realizada a subsequente titulação com H_2SO_4 0,02 N padronizado. O fator de conversão de nitrogênio em proteína utilizado foi de 6,25 e o teor de proteínas calculado de acordo com a Equação 4:

$$\% \text{ Proteínas} = (V \cdot 0,14 \cdot f) / P \quad \text{Eq. (4)}$$

onde, V diferença entre o nº de mL de ácido sulfúrico 0,05 M e o nº de mL de hidróxido de sódio 0,1 M gastos na titulação P = é a massa inicial da amostra f = fator de conversão (conforme Tabela 1).

Tabela 1 - Fatores de conversão de nitrogênio total em proteínas.

| Alimentos | Fator de correção |
|--------------------|--------------------------|
| Amêndoas | 5,18 |
| Amendoim | 5,46 |
| Arroz | 5,95 |
| Aveia | 5,83 |
| Avelã | 5,30 |
| Castanha do Pará | 5,46 |
| Cevada | 5,83 |
| Coco | 5,30 |
| Farinha de centeio | 5,83 |
| Farinha de trigo | 5,83 |
| Gelatina | 5,55 |
| Leite e derivados | 6,38 |
| Macarrão | 5,70 |
| Margarina | 6,38 |
| Outros alimentos | 6,25 |
| Outras nozes | 5,30 |
| Soja | 6,25 |

Fonte: IAL, 2008.

4.2.2.5 Determinação de umidade

Para a análise de umidade foram padronizados os pesa-filtros vazios durante 1 hora em estufa a 105 °C, sendo retirados e resfriados em dessecador até temperatura ambiente e pesados vazios. Em seguida foram adicionados aproximadamente 4 g de amostra e colocados na estufa a 105 °C até peso constante (IAL, 2008). O cálculo do teor de umidade da amostra em duplicata foi realizado com base na Equação 5:

$$\% \text{ Umidade} = (100 \cdot N) / P \quad \text{Eq. (5)}$$

onde, N é a massa perdida em gramas (umidade) e P é a massa inicial da amostra.

4.2.3 Obtenção do extrato de bagaço de malte

O BM previamente padronizado foi pesado (cerca de 5 g) em balança analítica com a utilização de papel filtro em formato de cartucho e o mesmo foi colocado dentro do extrator de Soxhlet. Um balão de 250 mL foi acoplado e 100 mL de acetona foram adicionadas dentro do tubo extrator. Manteve-se a temperatura a 60 °C, sendo a extração realizada durante três horas. Após esse processo, o excesso de solvente foi removido em rotaevaporador, com temperatura controlada de 65 °C e 30-40 rpm.

4.2.3.1 *Análise da atividade antioxidante do extrato do bagaço de malte pelo método ABTS^{•+}*

Para analisar a atividade antioxidante foi utilizado o método de ação *scavenger* sobre ABTS^{•+} (radical cátion ácido 2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico).

O radical catiônico ABTS^{•+} foi preparado utilizando 5 mL de solução estoque de ABTS^{•+} (7 mM) com 88 µL de persulfato de potássio, deixando a reação ocorrer em temperatura ambiente, ao abrigo da luz, durante 12 horas antes do uso (RE *et al.*, 1999). Antes do ensaio, a solução de ABTS^{•+} foi diluída com tampão fosfato de sódio 10 mM (1:20, v/v). Para o ensaio, adicionou-se 300 µL das amostras a serem testadas e 300 µL da solução de ABTS^{•+} em cada tubo. Após 30 minutos de reação na ausência de luz, 200 µL das amostras foram transferidas para placa de 96 poços para a determinação da absorbância em espectrofotômetro leitor de microplacas multimodo híbrido, em comprimento de onda de 734 nm. As amostras foram testadas em triplicata e como padrão utilizou-se quercetina.

4.2.3.2 *Análise da atividade antioxidante do extrato do bagaço de malte pelo método DPPH[•]*

Para a realização da atividade *scavenger* sobre DPPH[•] (2,2-difenil-1-picrilidrazilo Sigma-Aldrich[®]) o meio foi composto de uma amostra do extrato de bagaço de malte solubilizadas em etanol PA 100%, solução de DPPH[•] 60 mM e o meio reacional completado para 1000 µL realizado em triplicata. Por 15 minutos a 25 °C e ao abrigo da luz a mistura foi incubada. A atividade antioxidante foi observada

pelo declínio da absorbância em $\lambda = 531$ nm em leitor de microplacas multi-modo híbrido SynergyTM H1 com software Gen5.2 (BioTek[®], USA) (ROSAS, 2019).

4.2.3.3 Determinação do teor de compostos fenólicos totais do extrato de bagaço de malte

A determinação do teor de fenólicos totais foi realizada em triplicata de acordo com o método de Folin-Ciocalteu. O extrato foi diluído em acetona para obtenção da concentração final de 1 mg/mL. Em seguida, 200 μ L desta diluição foram transferidos para um tubo de ensaio e combinados com 7 mL de água destilada, 500 μ L do reagente Folin-Ciocalteu e depois de 30 segundos, foram adicionados 2,5 mL de Na₂CO₃ 10,6% (m/v). Após 5 minutos de incubação à temperatura de 50 °C, a absorbância foi medida em $\lambda=715$ nm em leitor de microplacas multimodo híbrido. A solução padrão de ácido gálico (Merck[®]) 50, 100, 200, 400, 600 e 800 μ g/mL foi utilizado para o desenvolvimento da curva de calibração (MUNHOZ *et al.*, 2014; SWAIN; HILLS, 1959). Os resultados do teor de compostos fenólicos totais foram expressos como equivalentes de ácido gálico (mg EAG/g amostra).

4.2.4 Preparo dos filmes

Para o preparo dos filmes biodegradáveis foram utilizados 3% (m/m; b.u.) de amido de mandioca, glicerol na proporção de 20% (m/m; em relação ao amido) e 20% (m/m; em relação ao amido) de poli (vinil álcool) (PVA). Os filmes de amido foram preparados pela técnica de *casting* adaptada de Gontard, Guilbert e Cuq (1993). A mistura dos componentes, relacionados na Tabela 2, foi aquecida gradativamente até atingir 95 °C, sob agitação constante, para obtenção dos filmes padrão (ausência de extrato de bagaço de malte). Para obtenção dos filmes com extrato, utilizaram-se as etapas anteriormente descritas e, em seguida, a solução filmogênica foi resfriada para adição do extrato de BM nas concentrações de 3% ou 5% (m/m) em relação à quantidade de amido. Verteu-se o conteúdo em placas redondas de acrílico (150 x 20 mm), que foram então secas em estufa com circulação de ar a 60 °C, por 8 horas. Os filmes secos foram removidos manualmente das placas e condicionados em câmara tipo BOD a 25 °C.

Tabela 2 - Concentrações dos componentes dos filmes.

| Formulações | Amido de mandioca (b.u.) (%) | Glicerol (%) | Poli (vinil álcool) (%) | Extrato de bagaço de malte (%) ^a |
|-------------|------------------------------|--------------|-------------------------|---|
| Padrão | 3,32 | 0,66 | 0,66 | 0,0 |
| Filme 3% | 3,32 | 0,66 | 0,66 | 3,0 |
| Filme 5% | 3,32 | 0,66 | 0,66 | 5,0 |

Fonte: a autora.

Nota: ^aConcentração em relação ao amido

4.2.5 Caracterização dos filmes

4.2.5.1 Espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi mensurada utilizando um micrômetro manual com a resolução 0,001 mm. A espessura foi fixada como a média das dez medidas aleatórias dos filmes (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

4.2.5.2 Perda de peso em água

Seis amostras de cada formulação foram cortadas no tamanho 2 x 2 cm previamente secas por 3 dias em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. Em seguida, as amostras foram pesadas e imersas em aproximadamente 20 mL de água destilada e armazenadas durante 48 horas a 25 °C. Depois desse processo, o excesso de água foi descartado e as amostras foram secas a 105 °C por 4 horas e pesadas novamente. Com a massa obtida foi possível calcular a % de perda de peso em água dos materiais, pela diferença do peso inicial e do peso final das amostras (OLIVATO *et al.*, 2014).

4.2.5.3 Densidade dos filmes

Cinco amostras de cada um dos filmes foram cortadas nas dimensões de 2 x 2 cm e acondicionadas no dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl₂) para secagem por 20 dias. Em seguida elas foram pesadas e as massas e áreas foram determinadas. A densidade foi determinada pela massa do filme e dimensões e foram consideradas a média das cinco determinações, sendo expressos em g/cm³ (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

4.2.5.4 Microestrutura dos filmes

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy* – FEG-SEM) utilizando microscópio eletrônico foi utilizada para a análise da microestrutura dos filmes. Para isso foram cortadas amostras de Filme Padrão (p/p), 3% (p/p) e 5% (p/p) no tamanho 20 X 20 mm. Os mesmos foram secos em dessecador contendo CaCl_2 por 3 semanas até sua utilização (OLIVATO *et al.*, 2015).

Cada amostra seca foi então submetida ao aparelho metalizador para que fossem recobertas com ouro, sendo posteriormente analisadas em microscópio eletrônico com uma corrente de 10 miliampères. Foram feitas imagens da superfície das amostras (OLIVATO *et al.*, 2015).

4.2.5.5 Opacidade aparente

A opacidade aparente foi determinada com o auxílio do colorímetro em um ângulo de 10° , nos parâmetros L, a^* , b^* usando o iluminante D65 (luz do dia), seguindo os Hunterlab. A opacidade (Y) foi calculada como a razão entre a opacidade de um padrão branco (Y_b) e de um padrão preto (Y_p). Os resultados da opacidade foram determinados em função da espessura. A escala arbitrária de a (0 – 1 %/ μm), sendo que esse experimento foi realizado em triplicata. O cálculo para a determinação da opacidade da amostra em triplicata foi realizado com base na Equação 6:

$$\% \text{ Opacidade} = (100 \cdot L_b) / L_p \quad \text{Eq. (6)}$$

onde, L representa a luminosidade, L_p padrão preto e L_b padrão branco (OLIVATO *et al.*, 2014).

4.2.5.6 Permeabilidade ao vapor da água

A técnica da permeabilidade ao vapor da água foi realizada de acordo com o método gravimétrico *American Society for Testing and Material* (ASTM E-96-95) (1995). Primeiramente os Filmes 3% (p/p), 5% (p/p) e Padrão (p/p) foram cortados em duplicata no tamanho da abertura circular de 60 mm de diâmetro da célula. Posteriormente foram condicionados em umidade relativa de 53% (solução saturada de $Mg(NO_3)_2$) durante uma semana. Em seguida os filmes foram posicionados na abertura de cada célula e selados com cola impermeável, sendo o interior das células preenchido com cloreto de cálcio anidro com cola impermeável (OLIVATO *et al.*, 2011).

As células foram pesadas no tempo zero e depois introduzidas em dessecador o qual continha cloreto de sódio (NaCl), com UR de 75%. Com esse sistema cria-se um gradiente de umidade relativa, passando o vapor da água para dentro das células. Sucessivas pesagens foram feitas a cada duas horas totalizando um tempo de pesagem de 10 horas. Posteriormente foram pesadas depois de 24 e 48 horas (OLIVATO *et al.*, 2011). A taxa de permeabilidade ao vapor de água foi calculada de acordo com a Equação 7, e a permeabilidade ao vapor de água por meio da Equação 8.

$$TPVA = \left(\frac{m}{t}\right) \cdot \left(\frac{1}{A}\right) \quad \text{Eq. (7)}$$

onde, m é a massa (g), t é o tempo (h) e A é a área de permeação do corpo de prova (m^2).

$$PVA = \left(\frac{TPVA \cdot e}{ps}\right) \cdot (UR1 - UR2) \quad \text{Eq. (8)}$$

onde, e é a espessura média do corpo de prova (m), ps é a pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa), $UR1$ é a umidade relativa no interior do dessecador e $UR2$ é a umidade relativa no interior do frasco. Os valores de umidade relativa utilizados na equação foram divididos por 100. O ensaio foi realizado em duplicata.

4.2.5.7 Liberação de compostos fenólicos totais dos filmes

A análise foi conduzida de acordo com o descrito por Alves, Mainardes e Khalil (2016), com algumas adaptações. Sendo feitos análises em meio acetona e em meio aquoso.

Para os filmes que foram deixados em acetona, os filmes foram cortados em tamanho 10 x 10 mm, em triplicata e deixados em dessecador de cloreto de cálcio anidro por 20 dias. Adicionou-se 10 mL de acetona (concentração final de 1 mg/mL) sobre cada um dos filmes (10 x 10 mm) e após o tempo determinado (1, 2, 3 e 4 horas) foi retirado 1 mL de solução, sendo determinados o teor de compostos fenólicos das alíquotas pelo método de Folin-Ciocalteu, como se segue: 200 μ L desta diluição foram transferidos para um tubo de ensaio e combinados com 7 mL de água destilada, 500 μ L do reagente Folin-Ciocalteu e depois de 30 segundos, foram adicionados 2,5 mL de Na₂CO₃ 10,6% (m/v). Após 5 minutos de incubação à temperatura de 50 °C, a absorbância foi medida em $\lambda=715$ nm em leitor de microplacas multimodo híbrido.

Para meio aquoso, os filmes foram cortados em tamanho 20 x 20 mm, em triplicata e deixados em dessecador de cloreto de cálcio UR 53% por 48 horas. Adicionou-se 10 mL de água destilada sobre cada um dos filmes (20 x 20 mm) e após o tempo determinado (0,1, 2, 3 e 4 horas) foi retirado 1 mL de água, sendo determinados o teor de compostos fenólicos das alíquotas pelo método de Folin-Ciocalteu, como se segue: 200 μ L desta diluição foram transferidos para um tubo de ensaio e combinados com 7 mL de água destilada, 500 μ L do reagente Folin-Ciocalteu e depois de 30 segundos, foram adicionados 2,5 mL de Na₂CO₃ 10,6% (m/v). Após 5 minutos de incubação à temperatura de 50 °C, a absorbância foi medida em $\lambda=715$ nm em leitor de microplacas multimodo híbrido.

4.2.5.8 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais foram determinadas por meio do teste de tração de acordo com o método da *American Society for Testing and Material* (ASTM D-882-91) (1996), com o auxílio de uma máquina universal de ensaios (Shimadzu). Foram cortadas 6 amostras de cada formulação no tamanho 50 x 20 mm e acondicionadas pelo período de 48 horas dentro do dessecador de cloreto de cálcio

a 53% UR. No aparelho, as amostras foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento, com distância entre as garras estabelecidas de 30 mm e a velocidade de tração de 0,8 mm/s. Foram analisadas as propriedades de tensão máxima na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa) (OLIVATO *et al.*, 2014).

4.2.6 Análise estatística dos dados

Os dados obtidos foram expressos como média \pm desvio padrão ou média \pm erro padrão da média. O IC₅₀ do ensaio de atividade *scavenger* de ABTS^{•+} e *scavenger* de DPPH[•] foram calculados por análise de Probit, método de Finney (StatPlus, v. 5.9.8). Os resultados referentes à caracterização dos filmes foram avaliados por análise de variância (ANOVA) de uma via, seguidos de pós-teste de Tukey (GraphPad Prisma, v. 5.00), com nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO BAGAÇO DE MALTE

Os valores obtidos na determinação da composição centesimal do BM estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição centesimal do bagaço de malte.

| Cinzas (%) | Fibras (%) | Gordura (%) | Proteínas (%) | Umidade (%) | Referências |
|------------|-------------|-------------|---------------|-------------|---|
| 2,4** | 14,7 ± 0,1* | 10,7 ± 1,3* | 23,3 ± 0,5* | 8,8 ± 0,04* | A autora |
| 2,3 a 4,4 | | 3,9 a 10,6 | | | LOPES; OLIVATO, 2020 |
| 2,7 a 5 | | | 22 | | BALOGUN; SOTOUDEHNIKARAN; MCDONALD,2017 |
| 1,3 | 4 | 8,9 | 22 | | RIGO <i>et al.</i> , 2017 |
| 3,3 a 4,3 | 3,3 a 17,66 | | | 8 | NAIBAHO; KORZENIOWSKA,2021 LI <i>et al.</i> , 2018; COSTA <i>et al.</i> , 2020 |
| 3,35 | | | | | ROTH; JEKLE; BECKER, 2019 |
| | 6 e 11 | | | | NIEMI <i>et al.</i> , 2012 |
| | 11 | 11 | | | |
| | | | 2,4 a 24 | | ALIYU; BALA, 2011 |
| | | | | 6,32 ± 0,05 | ROSAS, 2019 |

Fonte: a autora.

Nota: *Dados expressos como média ± desvio padrão (n=2). ** Houve perda de amostra na análise de cinzas(n=1).

As cinzas são responsáveis por identificar a quantidade de minerais de uma amostra; são as cinzas que identificam possíveis fraudes ou adulterações, como também, segundo Rosas (2019), o valor das cinzas está relacionado ao processo de fabricação ou de armazenamento.

O BM bruto mostrou um resultado de 2,4% para o teor de cinzas (resíduo mineral bruto), corroborando com trabalhos publicados anteriormente que apontam níveis de cinzas do bagaço de malte seco entre 2,3 a 4,4% (LOPES; OLIVATO, 2020) e um segundo estudo mostrou valores entre 2,7 a 5% para o bagaço de malte (BALOGUN; SOTOUDEHNIKARANI; MCDONALD, 2017).

A avaliação físico-química e sensorial de biscoitos tipo *cookie*, adicionados de farinha de BM como fonte de fibras, traz como resultado para as cinzas obtidas da

farinha de bagaço de malte o valor de 1,3% (RIGO *et al.*, 2017). Uma análise sobre a variabilidade das propriedades físico-químicas do bagaço de malte a partir de oito cervejarias diferentes registrou valores para as cinzas 3,3 a 4,3% (NAIBAHU; KORZENIOWSKA, 2021). Por fim, um trabalho que estudou a elaboração e caracterização físico-química da farinha de bagaço de malte trouxe como resultado um valor para as cinzas de 3,35% (LI *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2020).

O BM é considerado um material lignocelulósico rico em proteínas e fibras, principalmente arabinoxilano, lignina e celulose, além de uma quantidade considerável de sílica e compostos fenólicos do grão de cevada. A composição do BM varia de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada (ROTH; JEKLE; BECKER, 2019). A fibra bruta é composta de resíduos orgânicos sendo eles digeríveis e não digeríveis, incluindo celulose, hemicelulose e baixa quantidade de lignina (ADENIRAN; ABIOSE; OGUNSUA, 2010). O teor de fibras brutas do BM foi de $14,7 \pm 0,1\%$ (Tabela 3), o que está de acordo aos valores encontrados na literatura, variando de 3,3 a 17,66% (NAIBAHU; KORZENIOWSKA, 2021). O teor de fibra bruta pode variar dependendo da cevada que é utilizada, das condições de mosturação e maltagem e também do adjunto e quantidade adicionada.

Segundo Roth; Jekle e Becker (2019) que estudaram sobre a oportunidade de manufaturar os subprodutos de cereais, com foco especial em grãos destiláveis, o valor obtido para fibra bruta do bagaço de malte ficou entre 6 e 11%. Estudo anterior mostrou um valor de 4,0% para fibras obtidas da farinha de bagaço de malte (RIGO *et al.*, 2017).

O alto valor de fibras no BM, com alto valor nutritivo, contribui para que ele possa ser inserido na dieta humana através de biscoitos, sopas e pães trazendo benefícios ao consumidor (ALMEIDA, 2014). A fibra é uma boa fonte de compostos bioativos como os compostos fenólicos, além de ser fonte de nutracêuticos e biopolímeros (NAIBAHU; KORZENIOWSKA, 2021).

O valor encontrado para o teor de lipídeos do BM foi de $10,7 \pm 1,3\%$ (Tabela 3), muito semelhante aos valores encontrados nos trabalhos anteriores. Um estudo realizado sobre a caracterização de lipídeos e ligninas em bagaço de malte e sua fração extraída enzimaticamente, com o intuito de separar do BM as proteínas, carboidratos e ligninas, obteve como resultado 11% de lipídeos (NIEMI *et al.*, 2012). O teor de lipídeos observado em estudo anterior conforme Lopes e Olivato (2020) foi

de 3,9 a 10,6%. Já outro estudo trouxe um resultado para lipídeos do BM de 8,9% (RIGO *et al.*, 2017).

O teor de proteínas do BM foi de $23,3 \pm 0,5$ % (Tabela 3), o qual é semelhante ao encontrado por Balogun; Sotoudehniakarani e Mcdonald (2017) que demonstraram 22% de proteínas no BM. Uma revisão sobre as potenciais aplicações do BM sugere que o valor de proteínas deva estar entre 2,4 a 24% (ALIYU; BALA, 2011). Outro estudo citado anteriormente trouxe um resultado para o teor de proteínas de 22% (RIGO *et al.*, 2017).

O teor de umidade encontrado do BM bruto, após o processo de secagem, foi de $8,8 \pm 0,04$ % (Tabela 3), similar aos valores encontrados em estudos anteriores como o observado por (NAIBAHO; KORZENIOWSKA, 2021), relatando um valor de 8% de teor de umidade. Já Rosas (2019) registrou um valor de umidade do BM de $6,32 \pm 0,05$ %. O resultado obtido para o produto foi satisfatório considerando que esse valor impede a multiplicação microbiana indesejável (ROSAS, 2019). O alto teor de umidade do BM antes do processo de secagem pode aumentar os riscos de contaminação microbiana (EICHLER, 2018).

Os resultados observados para a composição centesimal do BM podem ser bastante diversos, cujas variações referem-se à composição do BM, às condições do processo de malteação, o pré-tratamento dos grãos, a mistura de cereais e a variedades de plantas selecionadas (ALIYU; BALA, 2011).

5.2 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO DO BAGAÇO DE MALTE

Para a determinação da atividade antioxidante alguns métodos podem ser utilizados. É interessante que sejam feitas mais de uma análise da atividade antioxidante de um produto para que o grau de confiabilidade seja maior. Um ensaio sensível e simples como o ensaio com o radical DPPH[•], consiste na presença de um antioxidante doador de hidrogênio, o qual pode extinguir o DPPH e gerar sua forma não radical (DPPH-H), um radical livre de nitrogênio e um removedor de radicais de prótons. A atividade antioxidante é medida pelo desaparecimento do reagente DPPH[•] das amostras (ROSAS, 2019).

Já o ensaio com o ABTS^{•+} detecta a eliminação de radicais ou elétrons. Nos produtos naturais, a descoloração provocada pelo ABTS^{•+} é capaz de avaliar a

atividade antioxidante, cuja medida é feita com base na porcentagem de inibição da absorvância através da redução do radical cátion (FERREIRA; SILVA; MADEIRA, 2019).

A capacidade antioxidante do extrato de BM foi determinada pelo método *scavenger* ABTS^{•+} e DPPH[•] sendo avaliadas diferentes concentrações do extrato e suas respectivas porcentagens de inibição, conforme mostrado na Tabela 4. Os resultados observados para o ABTS^{•+} demonstram que o extrato do BM com concentração igual ou maior a 2,5 µg/mL apresentaram inibição do radical ABTS^{•+} significativamente maior ($p < 0,01$) quando comparado com a menor concentração de extrato do BM (0,25 µg/mL) testada.

Para o ensaio de DPPH[•] foram necessárias concentrações superiores de extrato de BM para determinar a % de inibição. Nesse sentido, os resultados demonstraram que a concentração de 250 (µg/mL) apresentou diferença significativa em relação a todas as outras concentrações, e foi estatisticamente semelhante à concentração de 225 (µg/mL) ($p < 0,01$).

Tabela 4 - Atividade antioxidante do extrato do bagaço de malte pelo método *scavenger* de ABTS^{•+} e *scavenger* de DPPH[•].

| Concentrações (µg/mL) (ABTS) | Inibição (%) (ABTS) | Concentrações (µg/mL) (DPPH) | Inibição (%) (DPPH) |
|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 0,25 | 36,8 ± 5,1 ^a | | |
| 0,50 | 40,9 ± 3,8 ^a | | |
| 0,75 | 44,7 ± 5,8 ^a | | |
| 2,50 | 52,1 ± 4,9 ^b | | |
| 5,00 | 55,3 ± 4,9 ^b | | |
| 7,50 | 59,7 ± 6,9 ^b | | |
| 25,00 | 66,1 ± 6,4 ^b | | |
| 50,00 | 69,5 ± 5,7 ^b | 50 | 6,9 ± 5,9 ^a |
| 75,00 | 73,5 ± 7,4 ^b | 75 | 17,1 ± 5,8 ^a |
| | | 100 | 7,9 ± 5,5 ^a |
| | | 125 | 29,1 ± 13,3 ^a |
| | | 150 | 34,9 ± 3,9 ^a |
| | | 175 | 36,6 ± 7,6 ^a |
| | | 200 | 43,3 ± 5,2 ^a |
| | | 225 | 60,8 ± 8,5 ^b |
| | | 250 | 77,5 ± 14,7 ^b |

Fonte: a autora.

Nota: Dados expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ($p \leq 0,01$). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p \leq 0,01$).

A atividade antioxidante apresentada pelo BM se deve provavelmente à presença dos compostos fenólicos, tornando-se um produto interessante para a indústria cosmética, pois a atividade antioxidante dos materiais configura como alternativa a ser aplicada na prevenção ao envelhecimento. Outro fato a ressaltar é que mesmo em concentrações reduzidas, o extrato apresentou atividade antioxidante. Fato positivo para a aplicação pretendida para os filmes biodegradáveis em questão.

Tanto o radical ABTS^{•+} quanto o radical DPPH[•] são reduzidos, o que pode ser notado pela mudança de coloração do teste em relação ao início. Foi possível perceber também que em concentrações iguais de ABTS^{•+} e DPPH[•] como a de 50 (µg/mL) a % de inibição registrada para o radical ABTS^{•+} foi maior (69,5 ± 5,7) em relação ao radical DPPH[•] (6,9 ± 5,9), em virtude das diferenças metodológicas entre os testes. Vale ressaltar, que ambos os testes apresentaram a tendência crescente de atividade antioxidante em relação à concentração de extrato utilizada no experimento.

O IC₅₀ representa a quantidade de antioxidante necessária para reduzir 50% da quantidade inicial de radical, obtida a partir da razão entre o valor de IC₅₀ e da concentração inicial do radical, ou seja, quanto menor o IC₅₀ maior a atividade antioxidante. O resultado obtido para o extrato de bagaço de malte na atividade do *scavenger* de ABTS^{•+} foi de 2,0 ± 0,6 µg/mL enquanto em relação ao *scavenger* do DPPH[•] foi de 196,05 ± 18,66 µg/mL (Tabela 5). Esses resultados comprovam a atividade antioxidante do bagaço de malte, por ambas as técnicas.

Almeida (2014) demonstrou em seu estudo sobre os compostos bioativos do bagaço de malte que o bagaço apresentou atividade antioxidante comprovada pelos métodos ABTS^{•+} e DPPH[•]. Sendo que o método DPPH[•] apresentou resultados mais eficientes. Diferentemente do extrato de bagaço de malte analisado nesse estudo o qual apresentou melhores resultados de IC₅₀ para o método ABTS^{•+}.

Segundo Rachtanapun *et al.* (2021), o valor obtido para o IC₅₀ do extrato de curcumina foi de 340 µg/mL. Considerando que a curcumina é um excelente antioxidante e que quanto menor o valor do IC₅₀ maior a atividade antioxidante, conclui-se que o resultado obtido nesse trabalho foi muito promissor.

Tabela 5 - Atividade antioxidante do extrato de bagaço de malte.

| Amostra | ABTS** (IC ₅₀ µg/mL) | DPPH (IC ₅₀ µg/mL) |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Extrato do bagaço de malte | 2,0 ± 0,6 | 196,0 ± 18,6 |

Fonte: a autora.

Nota: Dados expressos como média ± desvio padrão (n=3).

Dillmann (2018) cita que os antioxidantes do extrato do malte são menores se comparado com outros vegetais e frutas. O bagaço de malte é um rejeito da indústria cervejeira em que certas etapas ele passa por temperaturas altas podendo reduzir seu potencial antioxidante.

5.3 TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DO EXTRATO DO BAGAÇO DE MALTE

O teor de compostos fenólicos totais do BM está apresentado na Tabela 6. Uma faixa de linearidade para determinação da absorbância pelas concentrações testadas foi determinada inicialmente. Para tanto, a curva de calibração de ácido gálico foi preparada e se mostrou linear no intervalo proposto, com equação da reta $y = 0,0016x + 0,0271$. Uma vez determinada a curva de calibração para o ácido gálico, buscou-se avaliar o extrato. É possível observar que o valor do teor de fenólicos totais no extrato de BM, expresso como equivalentes de ácido gálico por grama de amostra, foi de $310,1 \pm 62,6$ mg EAG/g. A presença de compostos fenólicos no extrato torna esse trabalho interessante, pois a esses compostos estão relacionados à atividade antioxidante, sequestrando espécies reativas de oxigênio e prevenindo o envelhecimento, apontando para potencial aplicação destes extratos em formulações cosméticas.

Tabela 6 - Teor de compostos fenólicos totais do bagaço de malte.

| Amostra | Compostos fenólicos (mg EAG/g) |
|----------------------------|--------------------------------|
| Extrato do bagaço de malte | 310,1 ± 62,6 |

Fonte: a autora.

Nota: Os dados foram expressos como média ± desvio padrão (n=3).

O valor do teor de fenólicos do presente trabalho (Tabela 6) é favorável se comparado com referências já publicadas, visto que o valor encontrado para os compostos fenólicos do bagaço de malte são expressos em mg/g. O valor encontrado por Almeida (2014) no extrato de bagaço de malte, com resultado de 380,28 mg

EAG/100g em extrato etanólico do bagaço de malte. A diferença entre os valores pode ser explicada pela utilização de diferentes solventes, a concentração e o processo de extração utilizado (OTA, 2021). Estudo sobre a elaboração e caracterização físico-química de farinha de BM trouxe teor de fenólicos totais de 140 mg EAG/ 100 mL (COSTA *et al.*, 2020), inferiores aos registrados na Tabela 4.

Melo (2010) em estudo sobre a composição química e atividade biológica de produtos agroindustriais obteve uma relação direta entre os valores do teor de fenólicos totais e o líquido extrator utilizado, registrando $135 \pm 0,12$ mg EAG/ 100g para o malte e $341,0 \pm 0,09$ mg EAG/100g para o bagaço de goiaba, quando os fenólicos totais foram extraídos com etanol 80%. Ainda, em um estudo realizado com os compostos bioativos do BM não houve diferença estatística nos resultados para a extração dos compostos fenólicos, quando extraídos com etanol 20, 40 e 60% v/v, concluindo que a extração a 20% se torna mais eficiente visto que a quantidade de solvente utilizada é menor e a de água maior. Como a água aumenta a permeabilidade no tecido celular, conseqüentemente melhora a transferência de massa molecular por difusão e favorece a recuperação dos compostos bioativos em água (ALMEIDA, 2014).

A avaliação do teor de fenólicos totais e capacidade antioxidante *in vitro* de polpas de frutos tropicais demonstraram que houve uma relação direta entre o conteúdo dos fenólicos totais e capacidade antioxidante das polpas analisadas. Tanto para o teste do ABTS^{•+} quanto para o DPPH às polpas que apresentaram a maior atividade antioxidante também apresentaram os maiores conteúdos de fenólicos (VIEIRA *et al.*, 2011).

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES CONTENDO EXTRATO DE BAGAÇO DE MALTE

A Figura 8 apresenta os resultados das características visuais dos filmes.

Figura 8 - Filme biodegradável a base de amido e extrato de BM após o processo de secagem e remoção das placas de acrílico.



Fonte: a autora.

Tanto os filmes padrão, 3% e 5% apresentaram características homogêneas. Quanto maior a quantidade de extrato colocada foi observado alguns pontos imiscíveis, porém sem alterar a maleabilidade do filme. Comprovando que a técnica de *casting* escolhida favoreceu os resultados, facilitando a retirada dos filmes das placas depois de secos.

5.4.1 Espessura, perda de peso em água e densidade

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises de espessura, perda de peso em água e densidade dos filmes contendo extrato de BM.

Tabela 7 - Espessura, perda de peso em água e densidade dos filmes.

| Amostra | Espessura (mm) | Perda de peso em água (%) | Densidade (g/cm ³) |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Filme Padrão (m/m) | 0,114 ± 0,049 ^a | 63,6 ± 19,1 ^a | 0,035 ± 0,007 ^a |
| Filme 3% (m/m) | 0,085 ± 0,232 ^a | 69,2 ± 10,8 ^a | 0,063 ± 0,009 ^b |
| Filme 5% (m/m) | 0,088 ± 0,244 ^a | 60,5 ± 15,7 ^a | 0,058 ± 0,015 ^b |

Fonte: a autora.

Nota: Dados expressos como média ± desvio padrão (espessura: n=10; perda de peso em água: n=6; densidade: n=5). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$).

A técnica de *casting*, utilizada no desenvolvimento dos filmes, permitiu um controle satisfatório da espessura, com pouca variação, registrando valores de 0,085 mm a 0,114 mm para os filmes. Não houve diferença significativa entre o Filme Padrão, o Filme 3% e o Filme 5%, uma vez que a quantidade em massa da solução

filmogênica vertida nas placas de acrílico foi constante para todas as formulações. Esses resultados demonstram que, apesar da utilização de uma técnica simples para a fabricação dos filmes, a variação da espessura gerou filmes com razoável homogeneidade de espessura.

A espessura do filme sofre influência dos aditivos acrescentados, sendo que quanto maior a quantidade de sólidos acrescentada na formulação, maior será a espessura do filme depois de seco (ROSAS, 2019). No filme de amido acrescido de BM essa diferença não foi visualizada, provavelmente devido à baixa concentração de extrato adicionada às formulações.

Estudos anteriores demonstraram que os plastificantes influenciam os resultados das espessuras dos materiais (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Considerando que os filmes desenvolvidos no presente estudo foram acrescentados de glicerol como plastificante, e sua concentração em todas as formulações foi constante, a influência deste aditivo na espessura dos materiais não foi notada.

Araújo (2014) avaliou a espessura de filmes biodegradáveis de quitosana incorporados com óleo essencial, e demonstrou que a adição de óleo (substâncias hidrofóbicas) a partir de 0,75% alterou a espessura do filme.

O presente trabalho apresentou valores de perda de peso em água dos Filmes Padrão e contendo extrato de BM entre 60,5% a 69,2%, sem diferença significativa entre as amostras (Tabela 7). Dessa forma, observou-se que todas as formulações apresentam alta solubilidade em água, o que evidencia o potencial de aplicação dos filmes biodegradáveis na pele (órgão constituído por 70% de água), levando em consideração que é o órgão que estará em contato com o filme. Dependendo de onde o filme será aplicado, a solubilidade é um fator importante, pois muitas vezes não é interessante que o filme reaja com a água com o intuito de manter a integridade do produto. O filme de BM, por apresentar alta solubilidade em água, facilita a dispersão dos compostos hidrofílicos.

Segundo Knapp (2017) a solubilidade está relacionada com a hidrofiliidade do material. Esse mesmo autor realizou um trabalho sobre o desenvolvimento e caracterização de filme biodegradável ativo, à base de extrato de resíduos do processamento industrial de laranja, e percebeu que a solubilidade em água do filme é elevada devido às características hidrofílicas do glicerol, facilitando o transporte e interação das moléculas de água na matriz polimérica. Quando Knapp (2017)

adicionou farinha nos filmes mudaram-se as interações da água com os grupos hidrofílicos da farinha, alterando a solubilidade dos materiais. Fato este que não aconteceu no estudo em questão, pois o glicerol foi adicionado na mesma proporção em todas as formulações, e a adição do extrato não alterou significativamente a interação dos componentes como a água, mantendo constante a perda de peso em água dos filmes.

Lopes *et al.* (2018) demonstraram que, ao adicionar extrato de barbatimão aos filmes de amido e caseína, a solubilidade diminuiu, explicado também pela interação do barbatimão que formam ligações hidrofóbicas com as proteínas e polissacarídeos. Ghelejlju; Esmaili e Almasi (2016) demonstraram que o valor da solubilidade reduziu de forma significativa com o aumento da concentração de extratos vegetais, resultados opostos aos observados com a incorporação de extratos de BM neste estudo.

Em relação à densidade dos filmes (Tabela 7) foi observado um aumento desta propriedade nos Filmes 3% e no Filme 5%, em relação ao Filme Padrão. A densidade é a relação entre massa e volume, levando em consideração a temperatura e pressão. Quando o plastificante é adicionado ele modifica a organização molecular, aumentando o volume livre da molécula. O glicerol é uma molécula pequena que causa alterações no filme biodegradável podendo alterar as interações amido-plastificante, diminuindo a densidade (REIS *et al.*, 2011). No presente estudo, a quantidade de glicerol acrescentada nos filmes foi constante e assim, podemos atribuir ao extrato, adicionado de forma crescente às formulações, o papel no aumento da densidade dos materiais.

De acordo com Rattaya, Benjakul e Prodpran (2009), a maior compactação das estruturas, assim como o aumento da rugosidade dos materiais, se deve à maior ocorrência de ligações entre os compostos fenólicos e a matriz polimérica, via ligações covalentes e não-covalentes. Esse fenômeno pode ser responsável pelos resultados observados para a densidade dos filmes contendo extrato de BM.

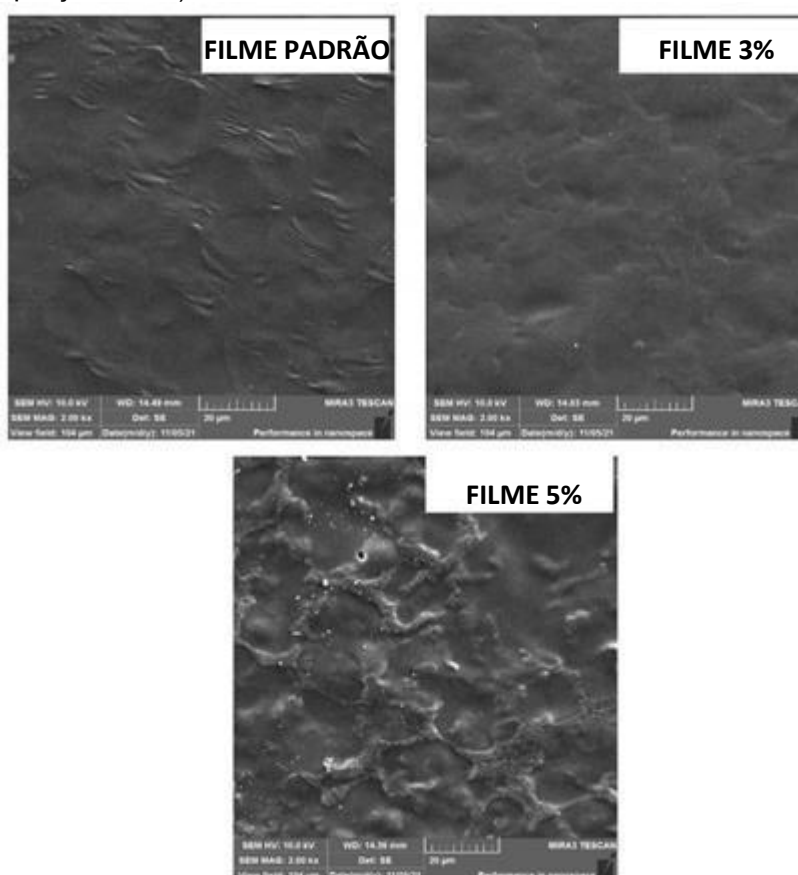
O desenvolvimento de filmes biodegradáveis contendo compostos bioativos das cascas de *Euphorbia umbellata* (Pax) Bruyns (jamaúba) resultou em um aumento na densidade com o aumento da adição de extrato das cascas da *Euphorbia* (ROSAS, 2019), efeito semelhante aos resultados desse estudo.

Segundo Knapp (2017) a alteração na densidade dos filmes biodegradáveis de amido com diferentes concentrações de extrato de erva mate se deve ao papel dessas substâncias em aumentar a flexibilidade da cadeia polimérica, atuando possivelmente como um plastificante.

5.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

A análise de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) foi realizada nas áreas de superfície dos filmes à base de amido e incorporados com diferentes concentrações de extrato de BM (Figuras 9 e 10), buscando identificar características como: homogeneidade do filme, estrutura das camadas, espaços vazios e suavidade da superfície. O Filme Padrão apresentou superfície compacta e regular, indicando uma estrutura homogênea, a qual foi visualmente modificada após a adição do extrato de BM em concentrações de 3% e 5% (Figura 9).

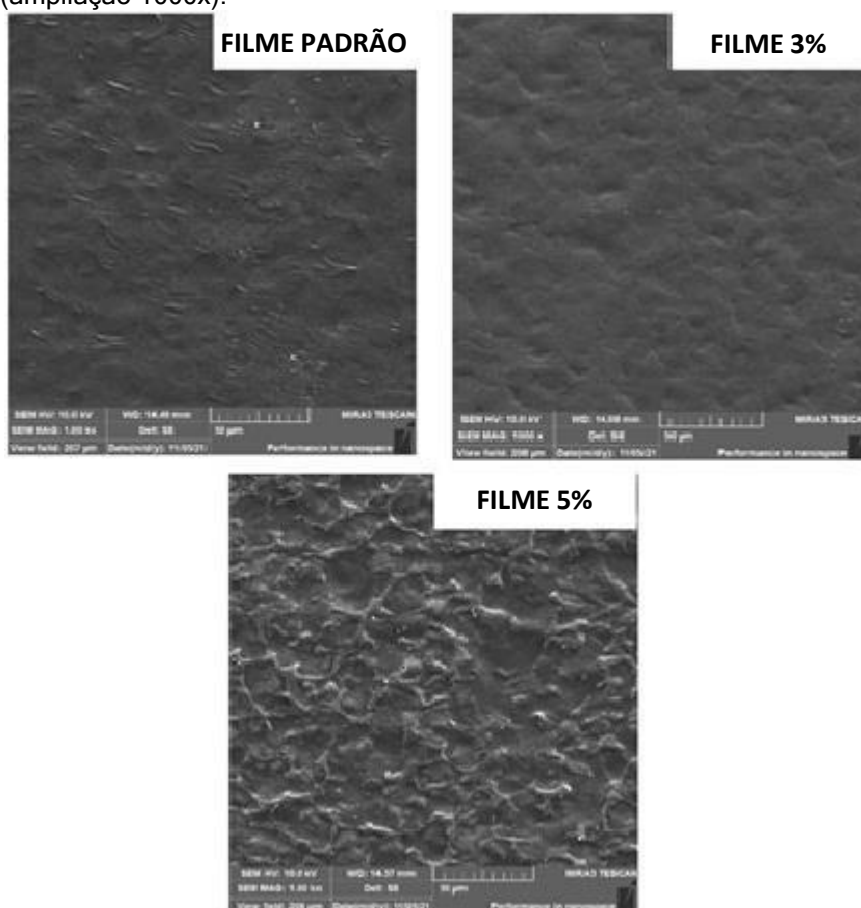
Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução obtidas para a superfície das amostras (ampliação 2000x).



Fonte: a autora.

As micrografias da superfície dos filmes demonstraram que o Filme Padrão (m/m) apresentou uma característica contínua, lisa e homogênea, sem poros, rachaduras ou irregularidades. Com o aumento da concentração de extrato de BM, a superfície do filme tornou-se mais heterogênea e observou-se aumento da característica rugosa, sugerindo que a adição de maiores concentrações de extrato de BM pode alterar a regularidade da matriz polimérica e influenciar na sua homogeneidade, mas conservaram-se a ausência de poros e rachaduras (Figura 10).

Figura 10 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução obtidas para a superfície das amostras (ampliação 1000x).



Fonte: a autora.

Ota (2021) fez um estudo com filmes incorporados com extratos de bagaço de amora e de bagaço de malte, observando nas imagens de microscopia eletrônica de varredura que os filmes com extrato de bagaço de amora possuem melhor integridade estrutural se comparado ao filme com extrato de bagaço de malte. Em contrapartida, um filme contendo bagaço de malte e amora apresentou menor rugosidade que o filme

controle, porém maior rugosidade que o filme contendo apenas extrato de amora. A rugosidade do filme com extrato de bagaço de malte pode ser explicada pelas interações entre os compostos fenólicos e os componentes da matriz polimérica, as quais também resultam em filmes com maior densidade (RATTAYA; BENJAKUL; PRODPRAN, 2009).

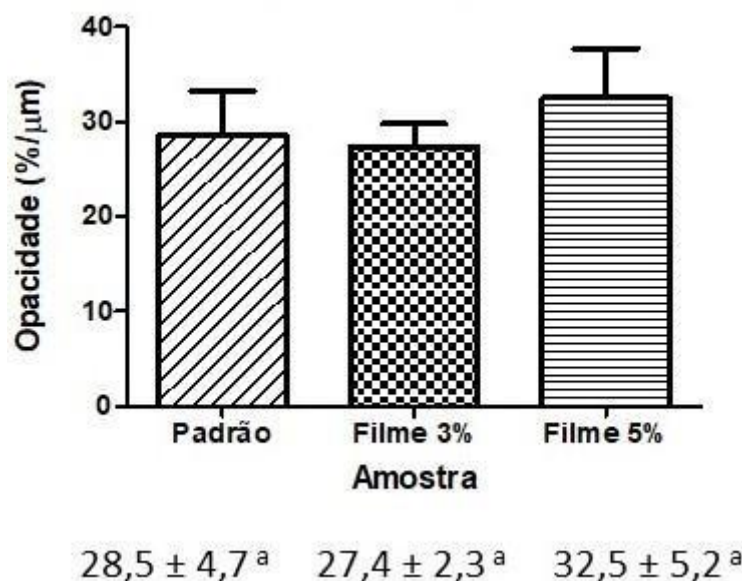
Araújo (2014) demonstra que não houve diferença na microestrutura de filmes com adição de extrato de própolis em relação ao filme controle. Não houve alteração da matriz polimérica interna. Efeito similar foi observado para o filme de amido incorporado com extrato de BM, onde todos os filmes apresentaram estrutura compacta, sem poros e rachaduras, ou seja, com indicativo de integridade estrutural.

Lopes e colaboradores (2018) descreveram a influência da incorporação do extrato de barbatimão em filmes de amido e caseína e notaram que a adição do extrato de barbatimão tornou a superfície do filme mais áspera e heterogênea, resultado semelhante ao observado no presente trabalho.

5.4.2 Opacidade aparente

A opacidade refere-se à quantidade de luz absorvida pela amostra, sendo a aparência e a cor influenciadas pela quantidade de compostos dispersos na matriz polimérica (ROSAS, 2019). A opacidade aparente pode ser afetada pelas condições do processo e pelos componentes utilizados para a fabricação dos filmes (OLIVATO *et al.*, 2011). Os resultados da análise da opacidade aparente dos filmes de amido de mandioca incorporados com diferentes concentrações do extrato de BM são mostrados no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Opacidade aparente dos filmes



Fonte: a autora.

Nota: Dados expressos como média \pm desvio padrão (n= 3). Letras iguais indicam que não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$).

Não houve diferença estatística significativa entre os resultados de opacidade das amostras, entretanto uma leve tendência ao aumento da opacidade com maiores concentrações de extrato de BM nos materiais pode ser observada, resultando em valores de $32,5 \pm 5,2$ %/μm para o Filme 5%. Esse resultado tem grande importância levando em consideração a comercialização e aceitação do produto, uma vez que o fato de não ter ocorrido diferença significativa na opacidade, mesmo acrescentando concentrações maiores de extrato, agrega valor a esse produto.

A opacidade tem relação direta com a espessura dos materiais (ROSAS, 2019). Os filmes de amido com BM não apresentaram diferença em nenhum desses dois parâmetros, sendo um resultado interessante do ponto de vista industrial, uma vez que a aparência é fator determinante para a comercialização do produto.

O resultado desse estudo é semelhante com Bilck *et al.* (2015) os quais usaram o glicerol também como plastificante, porém com vários graus de purificação para a produção de filmes biodegradáveis feitos com amido de mandioca e não houve diferença significativa na opacidade dos filmes, mesmo com mudança de cor dos mesmos.

Knapp (2017) demonstrou que a opacidade dos filmes biodegradáveis foi alterada, com comportamento crescente conforme o extrato de erva mate foi

acrescentado nas amostras. Uma das explicações possíveis é o aumento da clorofila com o aumento dos extratos (até 20%). No filme de amido com BM houve leve tendência ao aumento da opacidade, resultado provavelmente relacionado às baixas porcentagens de extratos usadas (3 e 5% m/m).

Considerando a aplicação cosmética dos filmes é interessante a manutenção das propriedades ópticas dos materiais, mesmo com a inclusão de extratos vegetais como o BM, uma vez que o aspecto visual dos materiais é crucial para uma boa aceitação do produto comercialmente.

5.4.3 Permeabilidade ao vapor da água

Os resultados da permeabilidade ao vapor da água encontram-se na Tabela 8. A permeabilidade ao vapor da água pode ser entendida como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme devido a um gradiente de pressão, que ocorre entre duas superfícies com umidade relativa e temperatura específicas (FARIAS *et al.*, 2012).

Tabela 8 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes contendo extrato de bagaço de malte.

| Amostras | Permeabilidade ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}$) $\times 10^{-11}$ |
|--------------------|---|
| Filme Padrão (m/m) | 4,99 \pm 0,46 ^a |
| Filme 3% (m/m) | 3,88 \pm 0,50 ^a |
| Filme 5% (m/m) | 3,07 \pm 0,10 ^a |

Fonte: a autora.

Nota: Dados expressos como média \pm desvio padrão da média (n=2). Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$).

Observa-se que não houve influência significativa do extrato de BM nos resultados de permeabilidade ao vapor de água dos filmes, entretanto uma ligeira redução foi observada com a inclusão de concentrações maiores de extrato.

O plastificante pode interferir na permeabilidade, além da qualidade e características das matérias primas utilizadas (CARISSIMI, 2017). Quanto maior a quantidade de plastificante mais permeável o filme, pois ele movimenta as cadeias poliméricas e facilita a passagem de água. No presente estudo não houve interferência, pois a quantidade de plastificante usada foi constante em todas as amostras.

Rachtanapun e colaboradores (2021) demonstraram que a permeabilidade ao vapor da água de filmes de quitosana incorporados com diferentes concentrações de extrato de curcumina foi reduzida se comparado com os mesmos filmes sem extrato. Esse resultado, assim como a tendência apresentada nesse estudo, pode ser explicado devido a prováveis ligações cruzadas que resultam da matriz com os compostos fenólicos presentes no extrato, como também observados nos resultados de densidade e microestrutura.

Rubilar e colaboradores (2013) mostraram que a permeabilidade ao vapor da água foi reduzida quando foi incorporado aos filmes um componente hidrofóbico (carvacrol- (monoterpeno fenólico presente no óleo essencial de tomilho)). Essa adição interfere o equilíbrio hidrofóbico/ hidrofílico do filme. Ao passo que ao incorporarem extrato de semente de uva hidrofílico em quitosana o valor da permeabilidade foi aumentado, pois apareceram mais posições livres de hidroxilas para se ligar à água.

Pastor *et al.* (2010) relatou que as concentrações de extrato de própolis (0,125 a 1,5%) promoveram redução a permeabilidade ao vapor de água. O processo de permeabilidade é afetado pela afinidade da água e do material do filme e a resistência do movimento da água na matriz da rede polimérica. A inclusão de extrato de própolis em filmes também mostraram alterações na interação da água com a matriz polimérica, possivelmente devido à redução na higroscopicidade dos filmes, proporcionada pelos componentes hidrofóbicos presentes (ARAÚJO, 2014).

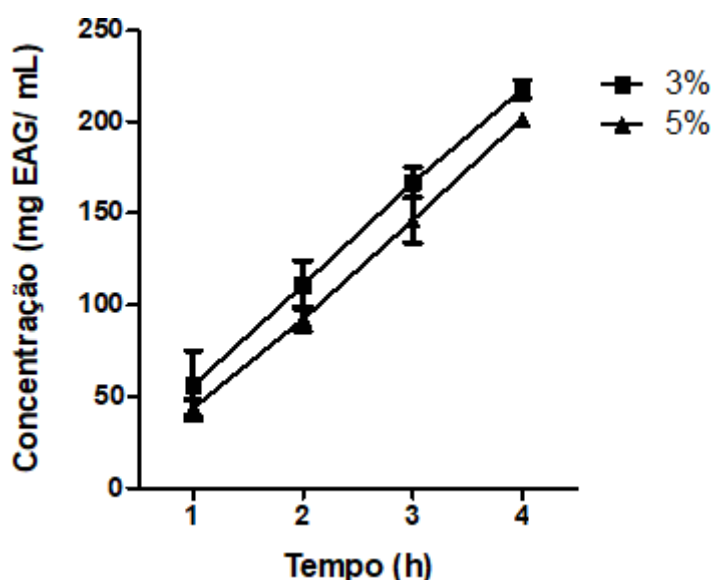
Ojagh *et al.* (2010) descreveu a redução da permeabilidade em todas as concentrações estudadas quando foi adicionado ao filme de quitosana, óleo essencial de canela (0,4% a 2%). Os resultados encontrados podem ser explicados devido à interação da matriz polimérica com a água.

Considerando as observações relatadas pelos autores citados, podemos considerar que a inclusão dos bioativos do BM contidos no extrato influencia a higroscopicidade dos filmes, entretanto por terem sido aplicados em concentrações reduzidas, esse efeito não foi suficiente para modificar significativamente as propriedades de barreira dos materiais.

5.4.4 Liberação de compostos fenólicos totais dos filmes

O teor de fenólicos totais dos filmes é responsável pela capacidade antioxidante e sua liberação da matriz polimérica dos filmes foi avaliada em dois meios diferentes, considerando um intervalo de tempo de 4 horas, tempo máximo de aplicação dos materiais na pele. Os resultados observados estão dispostos no Gráfico 2 (acetona) e Gráfico 3 (meio aquoso).

Gráfico 2 - Teor de fenólicos liberados dos filmes quando avaliados em meio acetona.

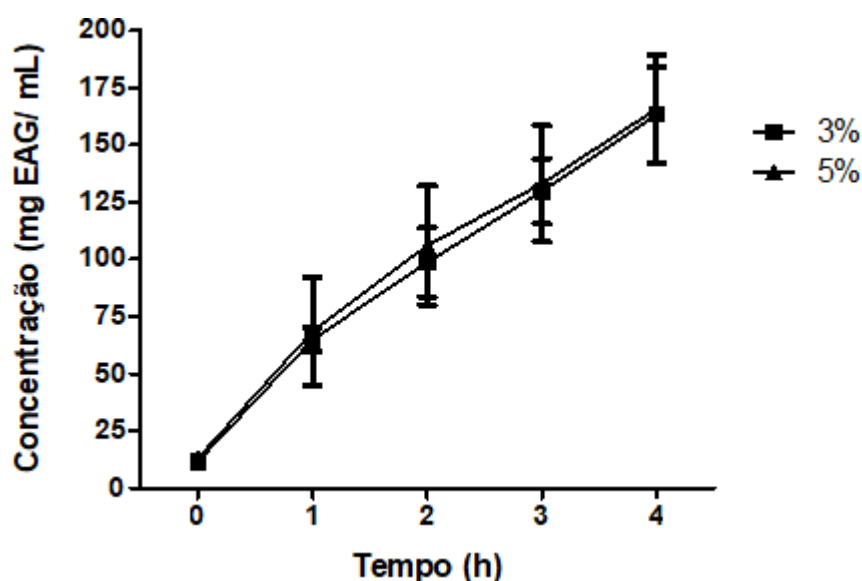


Fonte: a autora.

Nota: Dados expressos como média \pm desvio padrão (n=3).

Em ambas as amostras, avaliadas em imersão no solvente acetona, houve o aumento do teor de fenólicos liberados pelo filme em decorrência do tempo, atingindo valores de 217,8 mg EAG/mL para o Filme 3% (m/m) e 201,6 mg EAG/mL para o Filme 5% (m/m) ao final de 4 horas. Não houve diferença estatística entre os filmes de diferentes concentrações de BM, em um mesmo período de tempo. Considerando os resultados observados para o tempo 1, por exemplo, foram observados 55,9 mg EAG/mL para o Filme 3% (m/m) e 43,7 mg EAG/mL para o Filme 5% (m/m).

Gráfico 3 - Teor de fenólicos liberados dos filmes quando avaliados em meio aquoso.



Fonte: a autora.

Nota: Dados expressos como média ± desvio padrão (n=3).

Tanto o filme 3% quanto o filme 5% apresentaram aumento do teor de fenólicos liberados em decorrência do tempo no meio aquoso, registrando valores de $163,3 \pm 20,9$ mg EAG/mL para o Filme 3% (m/m) e $165,7 \pm 23,6$ EAG/mL para o Filme 5% (m/m) ao final de 4 horas. Não houve diferença estatística entre os filmes de diferentes concentrações de BM, em um mesmo período de tempo. Considerando os resultados observados para o tempo 1, em relação ao tempo inicial, houve um aumento do teor de fenólicos liberados da amostra, passando de $11,6 \pm 1,5$ mg EAG/mL para $64,9 \pm 5,1$ mg EAG/mL para o Filme 3% (m/m). Comportamento semelhante foi observado para o Filme 5%, em que no tempo inicial o teor de fenólicos era de $13,0 \pm 2,7$ mg EAG/mL aumentando para $68,4 \pm 23,5$ mg EAG/mL no tempo 1.

Quando comparamos o perfil de liberação dos compostos fenólicos em meio acetona e meio aquoso, pode-se perceber a maior afinidade do extrato pelo meio acetona, o que mostra um caráter mais hidrofóbico deste extrato. Em contrapartida, apesar de a quantidade liberada em meio aquoso ter sido inferior, esse meio simula com mais precisão a aplicação dos filmes em preparações cosméticas e, conforme observado, houve liberação significativa de compostos fenólicos da matriz do filme em meio aquoso, sendo este material considerado adequado à aplicação proposta.

Lemes (2016) demonstraram que a atividade antioxidante das membranas de quitosana com extrato das cascas da *Euphorbia umbellata* (avaliadas frente ao ABTS^{•+}) mostraram melhor potencial antioxidante para as amostras incorporadas com maior concentração de extrato.

Queiroz e colaboradores (2021) demonstraram que o extrato de jamelão apresentou atividade antioxidante elevada pela presença dos compostos bioativos como os fenólicos e flavonoides. Quanto maior a concentração de extrato de jamelão adicionada aos filmes, maior a presença de compostos fenólicos e conseqüentemente maior a atividade antioxidante. Os filmes de amido acrescentados de bagaço de malte, provavelmente devido à proximidade das concentrações de extrato avaliadas, não mostraram comportamento crescente do teor de fenólicos em relação à concentração de extrato.

Silva e colaboradores (2019), em um estudo com extrato de araucária em filmes biodegradáveis, observaram um aumento da atividade antioxidante com o aumento do teor de extrato de araucária. Ainda, demonstraram que pode haver interação dos compostos fenólicos com a matriz polimérica.

Souza e colaboradores (2015) demonstraram que a capacidade antioxidante foi proporcional a quantidade de extrato de própolis adicionada aos filmes de amido estando associada à presença de compostos fenólicos.

5.4.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais desenvolvidos foram avaliadas quanto à resistência máxima à tração, alongação e módulo de Young, cujos dados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resistência máxima à tração, alongação e módulo de Young dos filmes.

| Amostras | Resistência máxima a tração (MPa) | Elongação (%) | Módulo de Young (MPa) |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Filme Padrão | 8,4± 1,3 ^a | 7,7± 2,3 ^a | 224,2± 64,3 ^a |
| Filme 3% | 4,7± 0,9 ^a | 6,9± 2,4 ^a | 175,1± 38,3 ^a |
| Filme 5% m/m | 7,0± 5,2 ^a | 9,6± 3,5 ^a | 149,1± 80,7 ^a |

Fonte: a autora.

Nota: Dados expressos como média ± desvio padrão (n=6). Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$).

A resistência à tração corresponde à resistência que o filme apresenta quando é alongado até a ruptura (PASTOR *et al.*, 2010). Os resultados observados não mostraram diferença significativa entre os filmes para a resistência máxima à tração, o que é promissor, pois mesmo acrescentando proporções maiores de extrato de bagaço de malte (5% (m/m)) este não alterou a resistência do material.

Em diferentes filmes obtidos com extrato de própolis foi possível perceber que a adição do extrato também não alterou a resistência à tração dos filmes (PASTOR *et al.*, 2010), o que está de acordo com os resultados observados no presente estudo.

Nouri e Nafchi (2014) demonstraram que a adição de óleo de bétela (família piperácea) em filmes reduziu sua resistência à tração. Em contrapartida teve melhores resultados de alongamento na ruptura aumentando a porcentagem de 80% para 120%, tendência divergente da observada no presente trabalho.

A alongação dos filmes contendo extrato de BM é apresentada na Tabela 9, sem diferença significativa quando comparadas à amostra Filme Padrão, independente da concentração de extrato. Esse resultado é satisfatório e mostra que mesmo adicionando proporções relativamente elevadas de extrato ao filme (5% (m/m)), o material manteve seu caráter flexível.

Filmes produzidos com extrato de própolis obtiveram um aumento da alongação do filme com concentração de 0,75% de extrato em relação ao filme controle. Esse resultado se deve ao efeito plastificante do extrato etanólico de própolis, o qual contém ceras que podem atuar como plastificante, deixando o filme menos rígido e aumentando a mobilidade das cadeias (ARAÚJO, 2014). Considerando o extrato de BM, podemos dizer que foi observado um sutil efeito plastificante relacionado à inclusão do extrato aos filmes biodegradáveis, evidenciado pela tendência de aumento na alongação destes materiais com a inclusão de proporções superiores de extrato. Assim, é provável que, quando aplicado em concentrações superiores às avaliadas neste trabalho, o efeito plastificante dos componentes seja mais evidente.

Pastor *et al.* (2010), relataram que filmes a base de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) em que foram acrescentadas diferentes concentrações de extrato de própolis (0 a 1,5%) não afetou os testes de tensão na ruptura, mas a alongação teve uma diminuição com o aumento da concentração do extrato de própolis aos filmes, dando

origem a filmes menos flexíveis, comportamento diferente ao observado para os extratos de BM.

O módulo de Young ou módulo elástico indica a rigidez do filme, ou seja, quanto maior o módulo de Young mais rígido é o material, sendo este determinado através da relação existente entre a porcentagem de alongamento e resistência a tração. O módulo de Young dos filmes a base de amido e extrato de BM apresentados na Tabela 9 não apresentaram diferença significativa entre si, indicando que a rigidez do filme é mantida com a adição de extrato de BM, independente da sua concentração.

Estudo anterior sobre a caracterização de filmes biodegradáveis de amido com extrato de erva mate demonstrou que o módulo de Young reduziu conforme aumentou a concentração de extrato de erva mate. Os efeitos dos plastificantes estão relacionados com o volume da sua estrutura, favorecendo o afastamento dos polímeros, reduzindo as tensões e reduzindo o módulo elástico (KNAPP, 2017). Assim como observado para a propriedade de alongação, apesar de não serem registradas diferenças significativas no módulo de Young com a inclusão dos extratos, pode-se observar uma tendência à redução dos valores em concentrações mais elevadas deste componente, corroborando para o sutil efeito plastificante do extrato discutido anteriormente.

Machado *et al.* (2020) em um estudo sobre o desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante demonstraram valores diferentes para o Módulo de Young quando comparados entre si, porém a quantidade de glicerol e de amido utilizada para os filmes foi diferente. As maiores deformações aconteceram nos filmes com maior quantidade de glicerol possivelmente devido à interação que ocorre com a matriz polimérica.

A adição de extrato de própolis em filmes biodegradáveis promoveu a redução de 50% do módulo de Young, possivelmente devido a zonas de descontinuidade no filme, aumento a mobilidade das cadeias de amido e reduzindo a rigidez do mesmo (ARAÚJO, 2014).

6 CONCLUSÃO

Filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca e poli (vinil álcool), incorporados de extrato de bagaço de malte foram produzidos eficientemente pela técnica de *casting*, apresentando boa maleabilidade e características visuais em relação à opacidade. A utilização de extrato de bagaço de malte nos filmes biodegradáveis não influenciou significativamente seu desempenho mecânico, quando comparados à formulação Padrão (sem extrato). Em relação às características microestruturais, o Filme Padrão apresentou uma superfície homogênea e sem rugosidades e, com a adição do extrato (3% (m/m) e 5% (m/m)), os filmes ficaram com a superfície rugosa e mais heterogênea possivelmente devido às interações dos compostos fenólicos com a matriz polimérica. Essas interações também podem ser as responsáveis pelo aumento na densidade dos filmes quando houve a adição do extrato.

A boa compatibilidade entre extrato e matriz garantiu que os resultados apresentados para a permeabilidade ao vapor de água e a perda de peso em água dos filmes adicionados de BM fossem similares aos da formulação Padrão. Dessa forma os Filmes 3% (m/m) e 5% (m/m) mostraram-se promissores considerando sua aplicação como filmes biodegradáveis para aplicação cosmética, apresentando integridade estrutural e ausência de poros.

Um ponto importante a ser destacado é a avaliação do potencial antioxidante dos extratos e a liberação dos compostos fenólicos dos filmes. Os extratos apresentaram atividade antioxidante e os filmes apresentaram liberação de compostos fenólicos em meio aquoso no decorrer do tempo, tornando-os interessantes quando o objetivo desses filmes é atuar como máscaras faciais. Assim, conclui-se que os filmes biodegradáveis com incorporação de extratos bioativos oriundos de resíduos originados da indústria cervejeira local podem ser uma alternativa para a obtenção de máscaras faciais antioxidantes para aplicação cosmética.

REFERÊNCIAS

- ABELS, C.; ANGELOVA-FISCHER, I. Skin care products: age-appropriate cosmetics. **Current Problems in Dermatology**, v. 54, p. 173-182, 2018.
- ABRAHAMSOHN, P. **Histologia**. 1 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2017.
- ADENIRAN, H. A.; ABIOSE, S. H.; OGUNSUA, A. O. Production of fungal β -amylase and amyloglucosidase on some nigerian agricultural residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, p. 693-698, 2010.
- AFONSO, C. R. *et al.* Biodegradable antioxidant chitosan films useful as an anti-aging skin mask. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1262-1273, 2019.
- ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 3, p. 324-331, 2011.
- ALMEIDA, A. **Compostos bioativos do bagaço de malte: fenólicos, capacidade antioxidante *in vitro* e atividade antibacteriana**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- ALMENDINGER, M.; ROHN, S.; PLEISSNER, D. Malt and beer-related by-products as potential antioxidant skin-lightening agents for cosmetics. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 17, n. June, p. 100282, 2020.
- ALVES, A. de C. S.; MAINARDES, R. M.; KHALIL, N. M. Nanoencapsulation of gallic acid and evaluation of its cytotoxicity and antioxidant activity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 60, p. 126-134, 2016.
- APRAJ, V. D.; PANDITA, N. S. Evaluation of skin anti-aging potential of *Citrus reticulata* Blanco peel. **Pharmacognosy Research**, v. 8, n. 3, p. 160-168, 2016.
- ARAÚJO, G. K. P. De. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com extrato de própolis**. Monografia (Graduação em Tecnologia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.
- ARAÚJO, R. de *et al.* Fibroblast growth factors: a controlling mechanism of skin aging. **Skin Pharmacology and Physiology**, v. 32, p. 275-282, 2019.
- ARMENDÁRIZ-BARRAGÁN, B. *et al.* Plant extracts: from encapsulation to application. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 13, n. 8, p. 1165-1175, 2016.
- ASLANI, B. A.; GHOBADI, S. Studies on oxidants and antioxidants with a brief glance at their relevance to the immune system. **Life Sciences**, v. 146, p. 163-173, 2016.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for water vapor transmission of material – E-96-95**, Philadelphia: ASTM, 1995.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Test methods for tensile properties of thin plastic sheeting - D-882-91**. Annual book of ASTM. Philadelphia: ASTM, 1996.

AZMIR, J. *et al.* Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 426-436, 2013.

BALOGUN, A. O.; SOTOUDEHNIKARANI, F.; MCDONALD, A. G. Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 8-16, 2017.

BILCK, A. P. *et al.* Using glycerol produced from biodiesel as a plasticiser in extruded biodegradable films. **Polímeros**, v. 25, n. 4, p. 331-335, 2015.

BOREL, L. D. M. S. *et al.* Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 388-395, 2018.

BOTCHKAREV, V. A. Second international symposium - epigenetic regulation of skin regeneration and aging: from chromatin biology towards the understanding of epigenetic basis of skin diseases. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 137, n. 8, p. 1604-1608, 2017.

BRASIL. Decreto nº 79.094, de 5 de janeiro de 1977. Regulamenta a Lei nº 6.360, de 23 de setembro de 1976, que submete a sistema de vigilância sanitária os medicamentos, insumos farmacêuticos, drogas, correlatos, cosméticos, produtos de higiene, saneamento e outros [revogado pelo Decreto nº 8.077, de 2013], **Diário Oficial da União**: Brasília, DF., 5 jan. 1977.

CARISSIMI, M. **Desenvolvimento e aplicação de filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca e microalga verde**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

CHANG, A. L. S. Expanding our understanding of human skin aging. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 136, n. 5, p. 897-899, 2016.

CORRADINI, E. *et al.* Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, 2005.

COSTA, G. M. da *et al.* Elaboração e caracterização físico-química de farinha de bagaço de malte. **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**, v.1, n.2, p. 11-25, 2020.

CUQ, B. *et al.* Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **Journal of Food Science**, v. 60, p. 1369-1374, 1995.

DAUDT, R. M. **Aplicação dos componentes do pinhão no desenvolvimento de produtos inovadores nas indústrias cosmética e de alimentos**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

DAUDT, R. M. *et al.* Pinhão starch and coat extract as new natural cosmetic ingredients: topical formulation stability and sensory analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 573-580, 2015.

DILLMANN, L. **Estudos preliminares de extração e verificação da atividade antioxidante do extrato de bagaço de malte**. 2018. Monografia (Graduação em Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2018.

DILORETO, R.; MURPHY, C. T. The cell biology of aging. **Molecular Biology of the Cell**, v. 26, n. 25, p. 4524-4531, 2015.

DINIZ, C.S. **Modificação química de amido termoplástico por extrusão reativa**. 2021. Dissertação (Mestrado Multicêntrico de Química), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

EICHLER, P. **Cultivo em estado sólido de *Aspergillus brasiliensis* em bagaço de malte para produção de lipases**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

FARIA, F. de O; VERCELHEZE; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.

FARIAS, M. G. *et al.* O efeito da permeabilidade ao vapor d'água, atividade de água, molhabilidade e solubilidade em água em filmes de amido e polpa de acerola. *In: VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*, 6, 2012, Fortaleza. **Anais [...]**, Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012, p. 135-137.

FERREIRA, D.; SILVA, P.; MADEIRA, T. F. Embalagens verdes: conceitos, materiais e aplicações. **Brazilian Journal of Development**, v. 1, n. 2, p. 28-39, 2019.

FERREIRA, M. S. B. **Elaboração de biscoito integral empregando resíduo da indústria cervejeira na formulação**. 2017. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FRUET, A. C. **Avaliação do efeito fotoprotetor de compostos fenólicos sobre culturas de células da pele irradiadas por UVA e UVB**. 2015. Tese (Doutorado em Fármacos e Medicamentos), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

GARTNER, L. P.; HIATT, J. L. **Histologia Essencial**. 1 ed. Barueri: Guanabara Koogan, 2012.

GAUDIN, S. *et al.* Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 1, p. 33-37, 2000.

GAUDIN, S. *et al.* Plasticisation and mobility in starch sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v. 29, p. 273-284, 1999.

GHELEJLU, S. B.; ESMAILI, M.; ALMASI, H. Characterization of chitosan - nanoclay bionanocomposite active films containing milk thistle extract. **Macromolecules**, v. 86, p. 613-621, 2016.

GHOSH, K.; CAPELL, B. C. The senescence-associated secretory phenotype: Critical effector in skin cancer and aging. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 136, n. 11, p. 2133-2139, 2016.

GIORGI, V. de V. "Cultos em cerveja": Discursos sobre a cerveja artesanal no Brasil. **Sociedade e Cultura**, v. 18, n. 1, p. 101-111, 2015.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 1, p. 206-211, 1993.

GUPTA, S.; JAISWAL, A. K.; ABU-GHANNAM, N. Optimization of fermentation conditions for the utilization of brewing waste to develop a nutraceutical rich liquid product. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 272-282, 2013.

HAFEMANN, E. *et al.* Valorization of royal palm tree agroindustrial waste by isolating cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 188-198, 2019.

HARRIS, M. I. N. De C. **Pele: estrutura, propriedades e envelhecimento**. 3. ed. São Paulo: Senac, 2009.

HUMIA, B. V. *et al.* Beer molecules and its sensory and biological properties: A review. **Molecules**, v. 24, n. 1568, 2019.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 5 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JADOON, S. *et al.* Anti-aging potential of phytoextract loaded-pharmaceutical creams for human skin cell longevity. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2015, 2015.

KHODDAMI, A.; WILKES, M. A.; ROBERTS, T. H. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. **Molecules**, v. 18, n. 2, p. 2328-2375, 2013.

KIM, H. S. *et al.* Autophagy in human skin fibroblasts: Impact of age. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 8, p. 1-13, 2018.

KNAPP, M. A. **Caracterização de filmes biodegradáveis de amido com extrato de erva mate**. 2017. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, 2017.

KSIENIEWICZ-WOŹNIAK, E. *et al.* Selected trichothecenes in barley malt and beer from Poland and an assessment of dietary risks associated with their consumption. **Toxins**, v. 11, n. 12, p. 1-15, 2019.

LEMES, B. M. **Membranas de quitosana contendo fração metanólica de *Euphorbia umbellata* (Pax) Bruyns (Euphorbiaceae): Desenvolvimento,**

caracterização e avaliação. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

LI, L. *et al.* Development and characterization of irradiated-corn-starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 395-400, 2018.

LIBIO, I. C. *et al.* Films based on neutralized chitosan citrate as innovative composition for cosmetic application. **Materials Science and Engineering C**, v. 67, p. 115-124, 2016.

LIU, B. S. *et al.* Determined the critical factors of facial mask products and size design. *In: ICMIT 2014 - 2014 IEEE International Conference on Management of Innovation and Technology*, 2014, Singapura. **Anais [...]** Singapura: IEEE, 2014. p. 145-150.

LOCHHEAD, R. Y. The role of polymers in cosmetics: recent trends. *In: Cosmetic nanotechnology: polymers and colloids in cosmetics*. Washington, DC: ACS Symposium Series Publication, 2007. p. 3-56.

LOPES, A. C.; OLIVATO, J. B. Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis incorporadas com resíduos celulósicos da indústria cervejeira. *In: Encontro Anual de Iniciação Científica*, 29, 2020, Ponta Grossa. **Resumos [...]** Ponta Grossa: UEPG, 2020.

LOPES, A. R. *et al.* Influência da incorporação do extrato de barbatimão em filmes de amido e caseína. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, v.8, n.2, p.100-105, 2018.

LOWE, J. S.; ANDERSON, P. G. **Histologia Humana**. 4. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

LUCHESE, C. L. *et al.* Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 834-839, 2018.

LUFT, L. *et al.* Ultrasound technology applied to enhance enzymatic hydrolysis of brewer's spent grain and its potential for production of fermentable sugars. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, p. 2157-2164, 2019.

MACHADO, L. M. M. *et al.* Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes. **Waste Management**, v. 113, p. 96-104, 2020.

MAGALHÃES, J. P. de; STEVENS, M.; THORNTON, D. The business of anti-aging science. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 11, p. 1062-1073, 2017.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-155, 2010.

MALI, S. *et al.* Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 157-164, 2005.

MASTANJEVIĆ, K. *et al.* Multi-(Myco)toxins in malting and brewing by-products. **Toxins**, v. 11, n. 1, 2019.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol- vs glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187-193, 2014.

MELLO, L. R. P. F.; VERGÍLIO, R. M.; MALI, S. Caracterização química e funcional do resíduo fibroso da indústria cervejeira. **BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 2, n. 3 esp, p. 191-194, 2013.

MELO, P. S. **Composição química e atividade biológica de resíduos agroindustriais**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

MOTA, E. N. *et al.* Processabilidade de amido termoplástico. *In*: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. **Anais [...]** Florianópolis: Associação Brasileira de Polímeros, 2013.

MOURA-NUNES, N. *et al.* Phenolic compounds of Brazilian beers from different types and styles and application of chemometrics for modeling antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 199, p. 105-113, 2016.

MULLER, A. G. *et al.* Delivery of natural phenolic compounds for the potential treatment of lung cancer. **DARU, Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 27, n. 1, p. 433-449, 2019.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82-87, 2008.

MUNHOZ, A. C. M. *et al.* Chemical and pharmacological investigation of the stem bark of *Synadenium grantii*. **Planta medica**. v. 80, p. 458-464, 2014.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p. 1-14, 2006.

NADOLNY, B. *et al.* Use of brewing industry waste to produce carbon-based adsorbents: Paracetamol adsorption study. **Journal of Environmental Science and Health - Part A**, v. 55, n. 8, p. 947-956, 2020.

NAIBAH, J.; KORZENIOWSKA, M. The variability of physico-chemical properties of

brewery spent grain from 8 different breweries. **Heliyon**, v. 7, n. 3, 2021.

NAKAGAMI, I. A.; PINTO, L. P. Sustainable beauty: natural actives in the formulation of organic cosmetics. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 2, 2020.

NEWTON, V. L. *et al.* Skin aging: molecular pathology, dermal remodelling and the imaging revolution. **Giornale Italiano di Dermatologia e Venereologia**, v. 150, n. 6, p. 665-674, 2015.

NIEMI, P. *et al.* Characterization of lipids and lignans in brewer's spent grain and its enzymatically extracted fraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 39, p. 9910-9917, 2012.

NILFOROUSHZADEH, M. A. *et al.* Skin care and rejuvenation by cosmeceutical facial mask. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 17, n. 5, p. 693-702, 2018.

NOURI, L.; NAFCHI, A. M. Antibacterial, mechanical, and barrier properties of sago starch film incorporated with betel leaves extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 66, p. 254-259, 2014.

NUNES FILHO, R. C. **Produção de cerveja artesanal estilo Red Ale com adição de especiarias**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

OJAGH, S. M. *et al.* Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. **Food Chemistry**, v. 122, n. 1, p. 161-166, 2010.

OLIVATO, J. B. *et al.* Compatibilisation of starch/poly(butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 9, p. 1934-1939, 2011.

OLIVATO, J. B. *et al.* Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 250-256, 2015.

OLIVATO, J. B. *et al.* Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid. **Materials Science and Engineering C**, v. 39, p. 35-39, 2014.

OLIVEIRA, C. F. De P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

OLIVEIRA, L. F. De; MAIOR, J. F. A. S.; DRESCH, R. R. **Farmacognosia Pura**. 1 ed. Porto Alegre: Grupo A, 2018.

ORIÁ, R. B. *et al.* Estudo das alterações relacionadas com a idade na pele humana, utilizando métodos de histo-morfometria e autofluorescência. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 78, n. 4, p. 425-434, 2003.

OTA, B. Y. **Produção e caracterização de embalagens biodegradáveis ativas utilizando resíduos da indústria de alimentos**. 2021. Monografia (Graduação em Farmácia), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2021.

PASTOR, C. *et al.* Physical and antifungal properties of hydroxypropylmethylcellulose based films containing propolis as affected by moisture content. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 4, p. 1174-1183, 2010.

PERUGINI, P. *et al.* *In vivo* evaluation of the effectiveness of biocellulose facial masks as active delivery systems to skin. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 19, n. 3, p. 725-735, 2020.

PETRUK, G. *et al.* Antioxidants from plants protect against skin photoaging. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2018, 2018.

PFISTER, B.; ZEEMAN, S. C. Formation of starch in plant cells. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 73, p. 2781-2807, 2016.

PISOSCHI, A. M. *et al.* Antioxidant capacity determination in plants and plant-derived products: A review. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2016, p. 1- 36, 2016.

PORTILHO, F. P. **Utilização do resíduo de cervejaria na formulação de misturas minerais proteinadas para ovinos a pasto**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência Animal), Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

QUEIROZ, E. L. *et al.* Propriedades químicas e mecânicas de filme bioativo de amido de mandioca com adição de extrato de jamelão (*Syzygium cumini* L.). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 24, 2021.

QUESADA-MOLINA, M. *et al.* A new perspective on the health benefits of moderate beer consumption: involvement of the gut microbiota. **Metabolites**, v. 9, n. 272, 2019.

QUINTANA, R. *et al.* Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco-friendly plasticizers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1556-1562, 2013.

RACHTANAPUN, P. *et al.* Characterization of chitosan film incorporated with curcumin extract. **Polymers**, v. 13, n. 6, 2021.

RATTAYA, S.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Properties of fish skin gelatin film incorporated with seaweed extract. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 1, p. 151-157, 2009.

RE, R. *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.

REIS, L. *et al.* Filme biodegradável incorporado com glicerol e aditivos naturais. **Cadernos de Prospecção**, v. 4, n. 4, p. 23-32, 2011.

RIGO, M. *et al.* Physical-chemical and sensory characterization of cookies added with brewer's spent grain flour as fiber supply. **Ambiência**, v. 13, n. 1, p. 47-57, 2017.

RINNERHALER, M.; RICHTER, K. The influence of calcium on the skin pH and epidermal barrier during aging. **Current Problems in Dermatology**, v. 54, p. 79-86, 2018.

ROCHA, E. C.; SARTORI, C. A.; NAVARO, F. F. A aplicação de alimentos antioxidantes na prevenção do envelhecimento cutâneo. **Revista Científica Uniararas**, v. 4, n. 1, p. 19-26, 2016.

ROSAS, M. R. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis contendo compostos bioativos das cascas de *Euphorbia umbellata* (Pax) Bruyns (janaúba)**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.

ROTH, M.; JEKLE, M.; BECKER, T. Opportunities for upcycling cereal byproducts with special focus on Distiller's grains. **Trends in Food Science and Technology**, v. 91, p. 282-293, 2019.

ROZ, A. L. da. **Preparação e caracterização de amidos termoplásticos**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

RUBILAR, J. F. *et al.* Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 4, p. 466-474, 2013.

RUSS, W.; MÖRTEL, H.; MEYER-PITTROFF, R. Application of spent grains to increase porosity in bricks. **Construction and Building Materials**, v. 19, n. 2, p. 117-126, 2005.

SANTOS, B. dos *et al.* Filmes de amido produzidos por extrusão. *In*: Encontro de engenharia de produção agroindustrial, 9, 2015, Campo Mourão. **Resumos [...]** UNESPAR: Campo Mourão, 2015.

SANTOS, M. P. dos. **O papel das vitaminas antioxidantes na prevenção do envelhecimento cutâneo**. 2012. Monografia (Graduação em Nutrição), Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, 2012.

SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P. **Iniciação à química cosmética**. 1. ed. São Paulo: Tecnopress, v.2, 2002.

SELES, B. M. R. P. *et al.* The green bullwhip effect, the diffusion of green supply chain practices, and institutional pressures: evidence from the automotive sector. **International Journal of Production Economics**, v. 182, p. 342-355, 2016.

SHAO, Y. *et al.* Molecular basis of retinol anti-ageing properties in naturally aged human skin *in vivo*. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 39, n. 1, p. 56-65, 2017.

SILVA, L. E. Q. da *et al.* Uma revisão narrativa: uso de antioxidantes em doenças neurodegenerativas. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 2, p. 10661-10669, 2022.

SILVA, M. L. C. *et al.* Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

SILVA, T. B. V. da *et al.* *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze extract as a source of phenolic compounds in TPS/PBAT active films. **Food and Function**, v. 10, n. 2, 2019.

SOBRAL, P. J. do A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

SOUZA, S. J. de *et al.* Propriedades Antioxidantes e antimicrobianas de filmes de amido contendo extrato de própolis. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 11, Campinas. **Anais [...]**, Unicamp: Campinas, v. 1, n. 3, 2015.

SPADA, F.; LUI, A. H.; BARNES, T. M. Use of formulations for sensitive skin improves the visible signs of aging, including wrinkle size and elasticity. **Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology**, v. 6, n. 12, p. 415-425, 2019.

STEINER, J; PROCOPIO, S.; BECKER, T. Brewer's spent grain: source of value-added polysaccharides for the food industry in reference to the health claims. **European Food Research and Technology**, v. 241, p. 303-315, 2015.

SUEIRO, A. C. *et al.* Filmes biodegradáveis de amido de mandioca, pululana e celulose bacteriana. **Quimica Nova**, v. 39, n. 9, p. 1059-1064, 2016.

SWAIN, T.; HILLS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I. - the quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal Science Food Agriculture**, v.10, p. 63-68, 1959.

TRUJILLO, J. G. *et al.* Ethanol poisoning in cattle fed with malted barley waste with brewer's yeast. **Pesquisa Veterinaria Brasileira**, v. 38, n. 3, p. 382-386, 2018.

VELASCO, M. V. R. *et al.* Short-term clinical of peel-off facial mask moisturizers. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 36, n. 4, p. 355-360, 2014.

VIEIRA, L. M. *et al.* Fenólicos totais e capacidade antioxidante *in vitro* de polpas de frutos tropicais. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 3, p. 888-897, 2011.

WANG, A. S.; DREESEN, O. Biomarkers of cellular senescence and skin aging. **Frontiers in Genetics**, v. 9, n. 247, p. 1-14, 2018.

WATSON, M.; HOLMAN, D. M.; MAGUIRE-EISEN, M. Ultraviolet radiation exposure and its impact on skin cancer risk. **Seminars in Oncology Nursing**, v. 32, n. 3, p. 241-254, 2016.

XU, D. P. *et al.* Natural antioxidants in foods and medicinal plants: extraction, assessment and resources. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 96, p. 1-32, 2017.

ZAGUE, V. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física e físico-química de máscaras faciais argilosas**. 2007. Dissertação (Mestrado em Fármacos e Medicamentos), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.