

SISTEMA DE EMBALAGEM ATIVA A PARTIR DE FILME DE QUITOSANA CONTENDO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM LIMÃO

L. R. F. CONTINI¹, A. L. GASPAR¹, P. LOPES¹, A. C. VENTURINI¹, C. M. P. YOSHIDA¹

¹ Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas (ICAQF)
E-mail para contato: luana_contini@hotmail.com

RESUMO –O objetivo desse projeto foi desenvolver um novo material biopolimérico de quitosana e óleo essencial de capim-limão, utilizando planejamento experimental 2^2 + pontos centrais, com as variáveis independentes: concentração de quitosana (1,0 %, 1,5%, 2,0%) e concentração de óleo de capim-limão (0,5%, 1,5%, 2,5%), e caracterizá-lo quanto aos parâmetros de cor, espessura e teor de umidade. As variáveis concentração de quitosana e capim-limão promoveram efeito no parâmetro a^* , tornando o filme ativo menos avermelhado, e no parâmetro b^* tendendo a filmes mais amarelados. Filmes com maiores concentrações de capim-limão reduziram o teor de umidade, justificado pelo caráter hidrofóbico do óleo. Na espessura tanto a concentração de quitosana quanto de óleo de capim-limão, aumentaram a espessura média, associado a quantidade de sólidos totais presentes no filme ativo. A adição do óleo de capim limão escureceu o filme, diminuiu a umidade e aumentou a espessura.

1. INTRODUÇÃO

Materiais biopoliméricos têm sido amplamente estudados como solução viável para substituir parcialmente materiais a base de polímeros sintéticos de embalagens. Além da biodegradabilidade, oferecem matriz para incorporação de aditivos. A quitina é um polissacarídeo encontrado em exoesqueleto de invertebrados como insetos e crustáceos e a sua forma desacetilada – a quitosana, tem mostrado vantagens devido a ação antimicrobiana e ação quelante de íons bivalentes (ABDOLLAHI et al., 2012), estrutura estável com boas propriedades mecânicas e de barreiras (HONARKAR & BARIKANI, 2009).

Inovações tecnológicas no desenvolvimento de materiais para embalagens são necessárias a fim de prolongar a vida de prateleira dos alimentos com qualidade e segurança, atender ao mercado consumidor cada vez mais exigente, além de viabilizar as questões econômicas e ambientais. A embalagem ativa pode ser definida como um material em que se incorporam compostos ativos na matriz da embalagem para melhorar o desempenho do sistema (DOBRUCKA & CIERPISZEWSKI, 2014). A tendência no desenvolvimento de embalagens ativas está no estudo do uso de substâncias naturais bioativas incorporadas a

matriz biopolimérica e pelas tecnologias disponíveis, as propriedades mecânicas e de barreira podem ser melhoradas (KERRY & BUTLER, 2008). Um revestimento de antioxidantes sobre a superfície da embalagem em contato com o alimento pode satisfazer esta exigência e permitir uma proteção imediata contra a oxidação lipídica (CONTINI et al. 2014).

Diferentes óleos de temperos apresentam característica antioxidante, como o de alecrim devido a presença de compostos fenólicos, de gengibre devido a presença de gingerol ou diaril heptanoides, canela devido a presença do composto fenólico eugenol e capim limão devido a presença de citral (DANG et al., 2001).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar um material de embalagem biodegradável e ativo a partir da matriz filmogênica de quitosana incorporando óleo de capim limão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação dos filmes ativos de quitosana e óleo de capim limão

Planejamento experimental: A formulação do filme ativo de quitosana foi baseada nas condições do Planejamento Experimental Fatorial 2^2 com um ponto central, totalizando 7 experimentos. As variáveis de estudo foram concentração de quitosana (% m/v), concentração de óleo essencial (% v/v) afim de se obter uma resposta estatística em relação aos parâmetros de cor, teor de umidade e espessura do material como exposto na Tabela 1.

Tabela 1 - Níveis de variação do Planejamento Experimental

Níveis	-1	0	+1
Concentração de quitosana	1,0%	1,5%	2,0%
Concentração de óleo essencial	0,5%	1,5%	2,5%

Preparação dos filmes ativos: Os filmes foram preparados de acordo com o método descrito por YOSHIDA *et al.* (2009). O método consistiu em preparar uma solução de quitosana, adicionando ácido acético estequiometricamente de acordo com o grau de acetilação da quitosana e a massa de amostra (o que evita a adição em excesso de ácido), sob agitação contínua até solubilização total da mesma. Posteriormente, foi feita a adição do agente bioativo (óleo de capim limão) sob agitação vigorosa em ultrahomogeneizador (modelo T18 básico, IKA, Wilmington, NC, EUA) em velocidade de 20.000 rpm por 10 minutos. A solução foi dispersa uniformemente em placas de Petri de polipropileno, fixando volume da solução por placa. Os filmes foram secos em temperatura controlada de 40°C em estufa com circulação de ar (Tecnal, TE394/2, Brasil). Após secagem os filmes foram removidos da placa de Petri e acondicionados em ambiente escuro até a execução das análises.

2.2. Caracterização dos filmes ativos

Os filmes ativos de quitosana formulados baseando-se no Planejamento Experimental, foram caracterizados quanto aos parâmetros de cor, espessura e teor de umidade.

Espessura: A espessura média dos filmes (μm) foi obtida através de um micrômetro manual digital (0,001 mm), modelo MDC-25M (Mitutoyo, Japão). Foram retiradas 5 amostras de cada ensaio, tomando-se as medidas de quinze pontos diferentes em cada amostra.

Avaliação dos parâmetros de cor: A cor instrumental foi medida na superfície dos filmes utilizando um colorímetro portátil (Konica Minolta, CR-400, Osaka, Japão) calibrado usando um padrão de cor (branco), fornecido pelo fabricante, com as seguintes coordenadas $Y = 92,7$, $x = 0,3162$ e $y = 0,3325$. O instrumento foi padronizado para operar com as seguintes especificações: ângulo de observação de 2° e iluminante C. As coordenadas do espaço de cor CIE L^*a^*b foram obtidas a partir de 5 filmes de cada amostras em nove posições aleatórias.

Teor de umidade: Para a análise do teor de umidade, a metodologia foi realizada conforme a norma ABNT NBR NM ISO 287 (2012). As amostras foram cortadas aleatoriamente em quadrados de 0,5cm. Aproximadamente 1g de filme cortado foi adicionado em placa de Petri de vidro, previamente numerada e tarada. Estas placas foram colocadas em estufa com circulação de ar (TE-394/2, Tecnal, Brasil) a 105°C por 24 h. As amostras dos filmes (em triplicata) foram pesadas em balança analítica (Adventurer, Ohaus, EUA) e o teor de umidade foi calculado a partir da diferença entre as massas antes e após a secagem.

2.3. Análise Estatística

A análise estatística da matriz de planejamento foi realizada utilizando o software Statistica 13.0 (Tulsa, Estados Unidos), com um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Filmes ativos de quitosana e óleo de capim limão

Preparação dos filmes ativos: A partir do planejamento experimental, os filmes com diferentes concentrações de quitosana e capim limão foram preparados, ensaios de 1 a 7, e o controle que consistiu em filme de quitosana (1,5%) sem adição de óleo de capim limão (Figura 2). Os filmes apresentaram fácil manipulação, sendo que os com menores concentrações de óleo de capim-limão (CL) saíram mais facilmente dos suportes de secagem. Todas as formulações apresentaram a superfície lisa, homogeneidade, ou seja, houve boa dispersão do óleo no filme de quitosana.

Figura 2 - Filmes de quitosana contendo diferentes concentrações de óleo de capim limão, segundo formulação do Planejamento Experimental (Ensaio 1 a 7).



Fonte: próprio autor

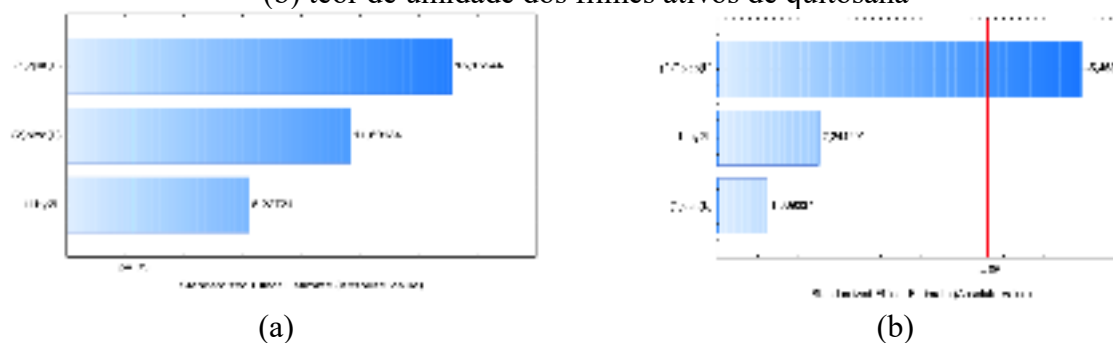
Os filmes ativos de quitosana contendo óleo de capim limão foram caracterizados quanto à espessura média, teor de umidade e parâmetros de cor (Tabela 2). O controle (filme de quitosana sem incorporação de óleo) foi avaliado para efeito de comparação.

Tabela 2. Valores dos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) dos ensaios definidos através do planejamento experimental, com diferentes concentrações de quitosana e capim-limão.

Ensaio	Cquit (%)	Cóleo (%)	Espessura média (mm)	Teor de Umidade (%)	L^*	a^*	b^*
1	2,0	2,5	$0,112 \pm 0,008$	$19,751 \pm 0,99$	$75,114 \pm 3,37$	$7,004 \pm 1,96$	$60,243 \pm 4,72$
2	2,0	0,5	$0,066 \pm 0,007$	$25,945 \pm 2,19$	$88,606 \pm 0,89$	$-3,142 \pm 0,38$	$15,801 \pm 3,00$
3	1,0	2,5	$0,058 \pm 0,008$	$12,348 \pm 0,21$	$87,456 \pm 0,87$	$-4,398 \pm 0,17$	$25,579 \pm 3,50$
4	1,0	0,5	$0,050 \pm 0,005$	$27,165 \pm 0,47$	$89,869 \pm 0,41$	$-2,453 \pm 0,28$	$10,606 \pm 1,74$
5	1,5	1,5	$0,068 \pm 0,010$	$22,622 \pm 1,29$	$82,270 \pm 0,90$	$-3,969 \pm 0,17$	$31,00 \pm 2,29$
6	1,5	1,5	$0,068 \pm 0,007$	$25,678 \pm 0,05$	$88,397 \pm 0,48$	$-3,747 \pm 0,12$	$20,658 \pm 1,25$
7	1,5	1,5	$0,064 \pm 0,009$	$22,132 \pm 2,37$	$88,341 \pm 0,58$	$-3,747 \pm 0,12$	$20,658 \pm 1,25$
controle	1,5	0,0	$0,077 \pm 0,007$	$28,029 \pm 0,49$	$90,266 \pm 0,43$	$-1,120 \pm 0,18$	$6,229 \pm 0,88$

Os efeitos das variáveis Cquit e Cóleo foram avaliados quanto a espessura média, teor de umidade e parâmetros de cor dos filmes ativos de quitosana. Na Figura 3, tem-se os Diagramas de Pareto da espessura dos filmes ativos de quitosana (a) e do teor de umidade (b).

Figura 3 - Diagrama de Pareto das variáveis Cquit e Cóleo nas respostas (a) espessura média e (b) teor de umidade dos filmes ativos de quitosana



Observa-se que todas as variáveis apresentaram efeito significativo e positivo na espessura média dos filmes. Ao aumentar a Cquit de -1 (1,0%) para +1 (2,0%), a espessura média dos filmes ativos aumentou na ordem de 15,155mm. E ao aumentar a Cóleo -1 (0,5%) para +1 (2,5%), a espessura média dos filmes ativos aumentou na ordem de 11,991mm. E a interação entre as duas variáveis (Cquit e Cóleo) também promoveu um aumento significativo na espessura média dos filmes na ordem de 8,227mm. O filme de quitosana contendo 1,5% de quitosana apresentou uma espessura média de $0,077 \pm 0,007$, considerando que os filmes ativos apresentaram similaridade. A espessura dos filmes depende da sua composição (ABUGOCH et al, 2011). Estes resultados concordam com os resultados de Sánchez-González et al (2009), que concluíram que a espessura foi influenciada pela composição dos filmes. Moradi et al. (2012) mostraram que o filme de quitosana incorporado com 1% e 2% de Zataria multiflora e óleos essenciais da Boiss exibiram espessura entre 0,07 e 0,08 mm, dependendo da concentração adicionada aos filmes.

O filme controle apresentou maior teor de umidade (28,03%), e conforme adicionou-se capim-limão ocorreu a diminuição do teor de umidade dos filmes ativos de quitosana. Essa característica é atribuída a hidrofobicidade do óleo de capim-limão, que reduz as interações hidrofóbicas do filme com as moléculas de água. Hafsa et al. (2016) demonstraram em seu estudo que o teor de umidade dos filmes de quitosana com óleo essencial de eucalipto apresentou diminuição significativa. Pereda et al. (2012) também perceberam que a sorção de umidade diminuiu conforme o teor de óleo aumentou. Este efeito ficou evidente nos efeitos da variável Cóleo, que apresentou uma redução significativa no teor de umidade na ordem de 5,47%, ao aumentar a concentração de -1 (0,5%) para +1 (2,5%). A variável Cquit não apresentou efeito significativo, mas ao aumentar de -1 (1,0%) para +1 (2,0%), o teor de umidade dos filmes ativos aumentou na ordem de 1,61%. Isso pode ser associado à característica parcialmente hidrofílica da quitosana.

O aspecto visual dos filmes ativos é um fator importante para ser utilizado como embalagens para alimentos. O consumidor em geral aprova embalagens transparentes e homogêneas. A Tabela 3 apresenta os efeitos das variáveis nos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) foram medidos nos filmes ativos de quitosana.

Tabela 3. Efeitos das variáveis concentração de quitosana e cocetração de óleo de capim limão nos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) dos filmes ativos de quitosana.

Variáveis	Efeito		
	L^*	a^*	b^*
Cquit	-1,95	41,79*	3,33
Cóleo	-2,28	31,99*	4,97*
Cquit x Cóleo	-3,87	47,16*	2,46

*- estatisticamente dignificativo

O parâmetro L^* varia de 0 a 100 e quantifica a luminosidade, sendo que valores próximos a 100 representam coloração mais para o branco e valores próximos a zero mais para o preto. As variáveis Cquit e Cóleo não apresentaram efeito significativo no parâmetro L^* dos filmes ativos de quitosana.

Quanto aos valores de a^* , variam de -60 a +60, sendo valores negativos um indicativo de maior tendência a coloração verde e positivos predominância de vermelho. Verificou-se que todos os ensaios, exceto o 1 que contem maior concentração de quitosana e capim-limão, apresentaram valores negativos para esse parâmetro, portanto há uma tendência a coloração menos avermelhada dos filmes. As variáveis Cquit e Cóleo, e a interação Cquit x Cóleo apresentaram efeitos significativos e positivos no parâmetro a^* . Ao aumentar Cquit de -1 (1,0%) para +1 (2,0%), aumentou a^* na ordem de 41,79. Ao aumentar Cóleo de -1 (0,5%) para +1 (2,5%), aumentou na ordem de 31,99. E a interação Cquit e Cóleo provocou um aumento na ordem de 47,17.

Os valores do parâmetro b^* variam de -60 a +60, sendo valores negativos um indicativo da predominância da cor azul e positivos, da predominância da cor amarela. Com a adição do óleo do capim limão observou-se o aumento no valor de b^* , ou seja, coloração tendendo para o amarelo, o que pode ser confirmado nas imagens dos filmes apresentadas na Figura 3. Apenas a Cóleo apresentou efeito significativo e positivo na medida do parâmetro b^* , onde o aumento de -1 (0,5%) para +1 (2,5%), aumentou o valor de b^* , na ordem de 4,97, formando filmes com coloração mais amarelada. Ressaltando que o óleo de capim limão tem coloração amarelada.

4. CONCLUSÕES

Pelo estudo do Planejamento Experimental para o desenvolvimento de filmes ativos de quitosana contendo óleo de capim limão, foi possível avaliar a influência das concentrações de quitosana e capim-limão nos parâmetros de cor, umidade e espessura. A adição do óleo de capim limão promoveu escurecimento ao filme diminuição da umidade e aumento da espessura média.

5. AGRADECIMENTOS

Apoio financeiro da bolsa FAPESP 2018/10491-5 e Projeto Auxílio Pesquisa FAPESP 2016/21073-4

6. REFERÊNCIAS

- CONTINI, C; KATSIKOIANNI, M.G; O'NEILL, F.T; O'SULLIVAN, M; DOWLING, D.P.; MONAHAN, F.J. Mechanism of action of an antioxidante active packaging prepared with Citrus extract. *LWT - Food Science and Technology*, v. 59, p. 1082-1087, 2014.
- DANG, M.N.; TAKÁCSOVÁ, M.; NGUYEN, D.V.; KRISTIÁNOVÁ, K. Antioxidant activity of essential oils from various spices. *Nahrung Food*, v.1, p. 64-66, 2001.
- DOBRUCKA, R; CIERPISZEWSKI, R. Active and Intelligent Packaging Food - Research and Development - A Review. *Polish Journal of Food And Nutrition Sciences*, v. 64, n.1, p. 7-15, 2014.



- HAFSA, J.; SMACH, M.A.; KHEDHER, M. R. B.; CHARFEDDINE, B.; LIMEM, K.; MAJDOUB, H.; ROUATBI, S. Physical, antioxidant and antimicrobial properties of chitosan films containing Eucalyptus globulus essential oil. Food Science and Technology, v. 68, p. 356-364, 2016.
- HONARKAR H & BARIKANI M. 2009. Applications of biopolymers I: chitosan - Review. Monatsh Chem, v. 140, p. 1403–1420, 2009.
- MORADI, M.; TAJIK, H.; ROHANI, S. M. R.; OROMIEHIE, A. R., MALEKINEJAD, H., ALIAKBARLU, J.; HADIAN, M. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract. Food Science and Technology, v. 46, p. 477-484, 2012.
- PEREDA, M. et al. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. Food Hydrocolloids, n.25, p.1372-1381, 2011.