



## Desenvolvimento de filmes biopoliméricos incorporados de microemulsão O/A de óleo de rosa mosqueta: caracterização e aplicação

Marina Y. Daedo, Tanara S. Masiero, Aline Czaikoski, Rosiane L. da Cunha.

Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), SP, Brasil.

### Introdução

O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis com propriedades filmogênicas para aplicação em alimentos tem sido bastante estudado com o intuito de substituir materiais compostos por substâncias com certo grau de toxicidade e prejudiciais ao meio ambiente. Devido à composição rica em ácidos graxos essenciais, polifenóis e carotenoides, o óleo de rosa mosqueta apresenta potencial para agregar tecnológica e funcionalmente os filmes biopoliméricos (CONTRI, KULKAMP-GUERREIRO, et al., 2016). Com o objetivo de elaborar filmes compósitos incorporados de materiais hidrofóbicos e com melhorias físico-químicas e funcionais, este projeto consistiu na incorporação de diferentes sistemas (macroemulsão, microemulsão e nanoemulsão) O/A de rosa mosqueta (*R. canina*) em matriz filmogênica a base de pectina, estabilizados por Tween 80 e com glicerol ou etanol como cosurfactantes. Foram realizadas análises de espessura, densidade, umidade, fração solúvel de água, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas dos filmes compósitos, bem como reologia das soluções filmogênicas e formadoras de filme.

### Composição dos sistemas incorporados em filme de pectina

A composição dos sistemas incorporados em matriz filmogênica a base de pectina está apresentada na Tabela 1. As proporções entre óleo de rosa mosqueta (ORM), cosurfactante (CoS) e surfactante foram variados, assim como o cosurfactante, entre glicerol e etanol. Após a análise de distribuição de tamanho, foi observada a obtenção de microemulsão (ME) no caso do sistema O1 G2S80 W90, de macroemulsões (EM) no caso dos sistemas O1 G2S20 W90, O1 G2S50 W90, O1 E2S20 W90 e O1 E2S50 W90, e de nanoemulsão (NEM) no caso do sistema O1 E2S80 W90.

Tabela 1. Composição dos sistemas escolhidos para incorporação em filme de pectina

Sistema	CoS	Proporção ORM:CoS	Proporção ORM+CoS: Surfactante	Diluição mistura:água	Composição (g/100g)				Tipo
					ORM	CoS	Surfactante	Água	
O1G2S80W90	Glicerol	1:2	20:80	10:90	0.667	1.333	8	90	ME
O1G2S50W90	Glicerol	1:2	50:50	10:90	1.667	3.333	5	90	EM
O1G2S20W90	Glicerol	1:2	80:20	10:90	2.667	5.333	2	90	EM
O1E2S80W90	Etanol	1:2	20:80	10:90	0.667	1.333	8	90	NEM
O1E2S50W90	Etanol	1:2	50:50	10:90	1.667	3.333	5	90	EM
O1E2S20W90	Etanol	1:2	80:20	10:90	2.667	5.333	2	90	EM



## Resultados e Discussão

A eficácia da combinação entre glicerol como cosurfactante, Tween 80 como surfactante e óleo de rosa mosqueta na obtenção de microemulsões foi confirmada na menor polidispersidade da formulação S80 quando comparada ao sistema contendo etanol. Indêpende do cosurfactante utilizado, as soluções formadoras de filme contendo menor quantidade de surfactante (S20), ou seja, maior concentração de óleo, apresentaram maior polidispersidade em comparação aos sistemas contendo quantidade intermediária de surfactante (S50). Em relação ao tamanho de gota, os sistemas com maior concentração de surfactante (S80) obtiveram microemulsão e nanoemulsão, contendo glicerol e etanol, respectivamente. No geral, as amostras contendo glicerol apresentaram valores maiores do que as amostras com etanol. A menor polidispersidade na microestrutura, o pico de distribuição mais intenso e com base mais estreita foi obtido pela amostra O1 E2S50 W90, a qual também apresentou menor tamanho médio de gota.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados referentes à espessura, densidade e umidade após o preparo (0 h) e após 48 h. Os valores absolutos de espessura variaram pouco (entre 0.080 a 0.086  $\mu\text{m}$ ), resultado importante para fins de comparação entre os filmes. Os filmes não apresentaram diferença estatística significativa na densidade aparente, com exceção do filme O1 E2S80 W90, o qual apresentou a menor densidade. Esse efeito pode ter ocorrido pela influência do cosurfactante etanol na solubilização da pectina, uma vez que a incorporação da nanoemulsão ocorreu durante a obtenção das soluções formadoras de filme enquanto as macroemulsões foram incorporadas após a obtenção da solução base de pectina. Segundo GUO, ZHANG, et al. (2017), a estrutura menos coesa e com menor densidade dos filmes deve-se à precipitação da pectina ou redução da solubilidade do polímero em solução pela ação do etanol.

Os maiores conteúdos de umidade em 48 h foram apresentados pelas formulações S50, podendo ser resultado da ruptura na matriz filmogênica de pectina causada pelas gotas de óleo. Os demais filmes não apresentaram diferença estatística significativa. A composição e tamanho das gotas de óleo das soluções formadoras de filme influenciam na capacidade de retenção ou interação com a água devido às características como a tortuosidade ou a disponibilidade das moléculas para interagir com a água. Ainda, a maior interação da água com a matriz polimérica pode ter sido influenciada pela proporção entre surfactante, óleo e cosurfactante.

Tabela 2. Espessura, densidade aparente e umidade dos filmes – logo após o preparo (0h) e após 48 h de armazenamento.

Filme	Espessura (mm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Umidade 0 h (%)	Umidade 48 h (%)
Pectina 3 %	0.081±0.003 <sup>a</sup>	1.40±0.01 <sup>abc</sup>	29±1 <sup>abc</sup>	31.5±0.8 <sup>bc</sup>
O1 G2S20 W90	0.083±0.010 <sup>a</sup>	1.32±0.05 <sup>cd</sup>	24.9±0.9 <sup>c</sup>	30±1 <sup>c</sup>
O1 G2S50 W90	0.084±0.004 <sup>a</sup>	1.34±0.01 <sup>bc</sup>	30.2±0.6 <sup>ab</sup>	35.5±0.3 <sup>ab</sup>
O1 G2S80 W90	0.084±0.010 <sup>a</sup>	1.35±0.05 <sup>bc</sup>	24±2 <sup>c</sup>	29±2 <sup>c</sup>
O1 E2S20 W90	0.083±0.005 <sup>a</sup>	1.44±0.04 <sup>ab</sup>	26.8±0.8 <sup>bc</sup>	30.3±0.7 <sup>c</sup>
O1 E2S50 W90	0.086±0.004 <sup>a</sup>	1.49±0.02 <sup>a</sup>	32±3 <sup>a</sup>	36±3 <sup>a</sup>
O1 E2S80 W90	0.080±0.002 <sup>a</sup>	1.24±0.02 <sup>d</sup>	30±2 <sup>ab</sup>	32±2 <sup>abc</sup>

<sup>a,b,c</sup> Diferentes letras sobscritas em uma mesma coluna indicam diferença estatística significativa ( $p < 0.05$ )



A solubilidade dos filmes incorporados foi menor quando comparados ao filme de pectina devido à maior concentração de óleo. A menor solubilidade foi observada pelas formulações contendo proporção S50 de surfactante, seguida das formulações S20. Os filmes com maior concentração de surfactante, ou seja, aqueles contendo microemulsão e nanoemulsão, apresentaram as maiores solubilidades. O maior efeito observado, independente do cosurfactante utilizado, foi o da concentração de surfactante. Como a maior incorporação de óleo reduz a matéria solúvel no filme e aumenta sua hidrofobicidade (SANTOS, SILVA, et al., 2017), os filmes contendo menos surfactante e, portanto, mais óleo, apresentaram menor solubilidade (Figura 1).

Os filmes não apresentaram diferença estatística significativa na permeabilidade ao vapor de água, como observado na Figura 1, com exceção da formulação contendo etanol como cosurfactante e proporção S50 de surfactante, o qual apresentou o maior valor. O tamanho de partícula nanométrico do filme O1 E2S80 W90 pode ter contribuído para uma boa propriedade de barreira, mesmo tendo apresentado menor densidade e maior solubilidade. Foi possível observar a influência da concentração de óleo nos filmes, resultando no menor valor de permeabilidade no caso da formulação contendo glicerol e proporção S20 de surfactante. Em comparação entre glicerol e etanol, apesar de não ter sido observada diferença estatística entre as formulações S80, para as demais formulações os filmes contendo etanol como cosurfactante apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água.

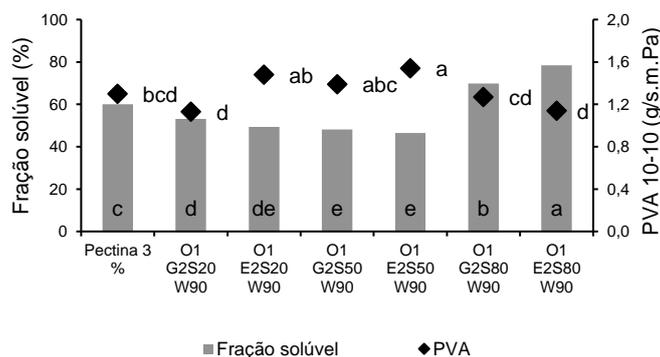


Figura 1. Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes

Em razão da hidrofobicidade apresentada pelo óleo, os filmes contendo óleo apresentaram menor absorção de água ao longo do tempo em comparação ao filme de pectina. O maior efeito observado foi entre os cosurfactantes utilizados. Nas formulações contendo glicerol, foi observado um aumento proporcional da difusividade com o aumento da concentração de surfactante, enquanto houve uma diminuição do coeficiente de difusão para as amostras contendo etanol (Figura 2).

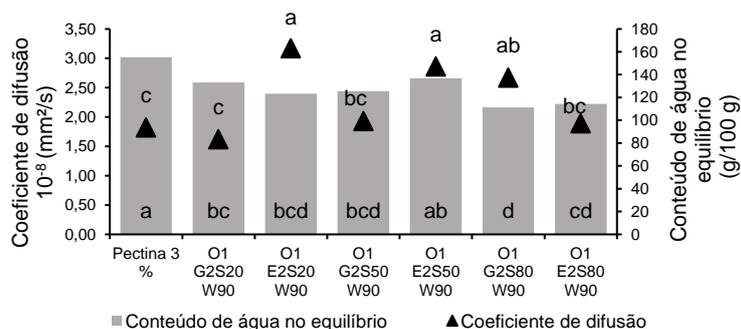


Figura 2. Conteúdo de água no equilíbrio e coeficiente de difusão dos filmes



O maior valor de tensão e alongamento na ruptura resultou dos filmes de pectina (Figura 3), comportamento resultante da forte rede formada pelo processo de reticulação com íons divalentes de cálcio. A incorporação de óleo juntamente com outros componentes dos sistemas (macroemulsão, microemulsão e nanoemulsão) enfraquecem a estrutura, uma vez que se posicionam entre as cadeias de pectina (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, CHÁFER, et al., 2010). A ação plastificante do surfactante foi a responsável pelos baixos valores de tensão e módulo de elasticidade, observado pelos filmes contendo proporção S80 de surfactante, para ambos os cosurfactantes utilizados. A formulação O1 E2S50 W90 resultou na estrutura mais resistente e coesa em comparação com os demais filmes, em que se obteve maior módulo de Young e efeito positivo na tensão e no alongamento na ruptura.

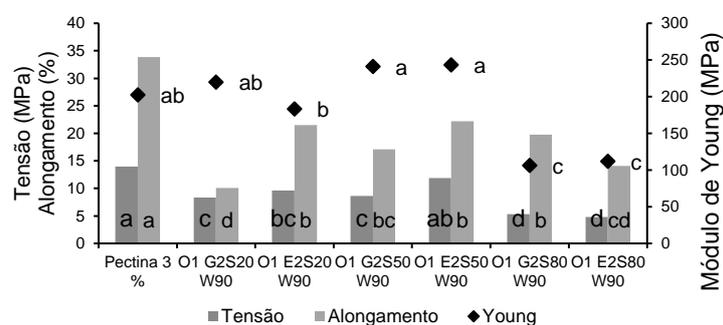


Figura 3. Propriedades mecânicas de tensão, alongamento na ruptura e módulo de Young

Da análise reológica obteve-se que os maiores valores de viscosidade aparente foram obtidos das formulações contendo maior concentração de surfactante e menor concentração de óleo, ou seja, aquelas com menor tamanho de gota, comportamento observado pelo sistema O1 E2S80 W90, contendo nanoemulsão. Os menores valores de viscosidade aparente foram resultado das formulações com menores concentrações de surfactante, confirmando a influência das proporções entre óleo e surfactante, e do tamanho de gota neste parâmetro. Devido à grande quantidade de surfactante, ambos os cosurfactantes não provocaram diferença na viscosidade (Tabela 3). O modelo do tipo Lei da Potência se mostrou adequado para a análise da solução de pectina 3% m/m e das soluções formadoras de filme a 25°C, pois apresentaram coeficientes de determinação próximos a 0.99. Todas as formulações avaliadas apresentaram comportamento pseudoplástico.

Tabela 3. Viscosidade aparente a  $100 \text{ s}^{-1}$  ( $\eta$ ), índice de consistência ( $k$ ) e índice de comportamento do escoamento ( $n$ ), calculados pelo modelo Ostwald-de-Waele

Sistema	$\eta$ (mPa.s)	$k$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$n$
Pectina 3%	$1.63 \pm 0.00^b$	$0.28 \pm 0.01$	$0.88 \pm 0.00$
O1 G2S80 W90	$1.65 \pm 0.00^b$	$0.29 \pm 0.00$	$0.87 \pm 0.00$
O1 G2S50 W90	$1.59 \pm 0.00^c$	$0.27 \pm 0.00$	$0.88 \pm 0.00$
O1 G2S20 W90	$1.63 \pm 0.00^b$	$0.29 \pm 0.00$	$0.88 \pm 0.00$
O1 E2S80 W90	$1.70 \pm 0.00^a$	$0.32 \pm 0.00$	$0.86 \pm 0.00$
O1 E2S50 W90	$1.56 \pm 0.00^c$	$0.28 \pm 0.00$	$0.87 \pm 0.00$
O1 E2S20 W90	$1.55 \pm 0.00^c$	$0.27 \pm 0.01$	$0.88 \pm 0.00$



## Conclusão

Devido a diversos parâmetros variantes para cada sistema, como a composição dos filmes, o tamanho de gotas e o método de incorporação da macroemulsão, microemulsão e nanoemulsão, não foi possível observar uma tendência definida nas propriedades físico-químicas dos filmes. No geral, como as formulações contendo microemulsão e nanoemulsão apresentaram menor tamanho de gota e possuíam maior quantidade de surfactante, suas características assemelharam entre si, e diferiram das formulações contendo macroemulsão.

Em relação ao efeito do cosurfactante, nos filmes contendo macroemulsão, foi observado que, com o glicerol, ocorreu diminuição na densidade, coeficiente de difusão, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas, mas um aumento na solubilidade, em comparação com o uso do etanol. Entretanto, nos resultados obtidos dos filmes contendo maior concentração de surfactante, a influência do cosurfactante foi a inversa, devido ao método de incorporação na matriz e o tamanho de gotas.

Foi possível concluir que, com a incorporação de óleo de rosa mosqueta aos filmes de pectina, houve uma melhora nas propriedades de barreira e absorção de água, destacando-se os filmes contendo microemulsão e nanoemulsão, com maiores quantidades de óleo e glicerol. Esses resultados indicam a viabilidade dos filmes na aplicação em alimentos, com o intuito de contribuir na conservação do produto, aumentando sua vida de prateleira. Por fim, a análise reológica permitiu observar o comportamento pseudoplástico dos sistemas, assim como a influência do tamanho de gota das soluções na viscosidade aparente.

A suspensão das atividades presenciais devido ao COVID-19 impossibilitou a finalização da pesquisa. Segundo o planejamento, estava proposto a aplicação dos filmes compósitos em morangos, a fim de avaliar a estabilidade dos morangos quanto à degradação microbológica, perda de peso, firmeza, cor, pH, sólidos solúveis totais e acidez total titulável.

## Referências Bibliográficas

CONTRI, R. V. et al. Nanoencapsulation of Rose-Hip Oil Prevents Oil Oxidation and Allows Obtainment of Gel and Film Topical Formulations. **AAPS Pharm SciTech**, v. 17, n. 4, p. 863-871, 2016.

GUO, X. et al. Ethanol precipitation of sugar beet pectins as affected by electrostatic interactions between counter ions and pectin chains. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 187-197, 2017.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L. et al. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 277-283, 2010.

SANTOS, F. K. G. et al. Effect of the Addition of Carnauba Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films. **Materials Research**, v. 20, p. 479-484, 2017.

## Agradecimentos

Ao programa CNPq/PIBIC, pelo financiamento do projeto de pesquisa, ao Laboratório de Engenharia de Processos (LEP), à professora Rosiane, co-orientadoras Tanara e Aline, e à Karine e Gabriela por todo o auxílio.