



PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA EM FILMES DE QUITOSANA ADITIVADOS COM LIMONENO

Palavras-Chave: QUITOSANA, LIMONENO, FILMES

Autores/as:

MATEUS HENRIQUE RAMOS BARBOSA [UNICAMP]

Sayeny de Ávila Gonçalves [UNICAMP]

Luís Marangoni Júnior [ITAL]

Rosa Maria Vercelino Alves [ITAL]

Prof. Dr. Roniérik Pioli Vieira (orientador) [UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

Originária dos resíduos da indústria pesqueira, a quitosana tem sido estudada em aplicações biomédicas e em embalagens alimentícias. O motivo é que esse polímero de origem natural apresenta boa performance na formação de filmes, possui propriedades antimicrobianas intrínsecas, é biodegradável e biocompatível (WANG; QIAN; DING, 2018).

Visando seu emprego em embalagens ativas, estuda-se a adição de óleos essenciais aos filmes de quitosana como forma de melhorar suas propriedades. Estes aditivos são amplamente utilizados na indústria de alimentos e farmacêutica devido à suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2011).

O R-(+)-limoneno, terpeno presente em mais de 90% do óleo essencial extraído da casa de laranja, possui propriedades antimicrobianas e antioxidantes conhecidas, as quais são desejáveis em filmes de quitosana empregados na embalagem de alimentos, podendo contribuir para retardar o processo de deterioração de frutas e legumes ou até mesmo para aplicações agrícolas no encapsulamento de sementes de forma a protegê-las, principalmente, contra fungos (ANTOSIK et al., 2017; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2011).

Em estudos prévios, a adição de limoneno a filmes de amido resultou em uma melhora de suas propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade, bem como suas características hidrofílicas como a redução de absorção de umidade (ANTOSIK et al., 2017). Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de diferentes proporções de limoneno sobre as propriedades mecânicas, de barreira ao vapor d'água e ópticas dos filmes de quitosana. Essas propriedades são essenciais para avaliação de possível aplicação futura como embalagem alimentícia funcional.

METODOLOGIA:

Produção de Filmes

Para obtenção dos filmes de controle (CH), soluções aquosas de quitosana (1,5% m/m), com grau de desacetilação > 75% (Sigma Aldrich), contendo ácido acético glacial (2% m/m) (Êxodo Científica) e glicerol (0,45% m/m) (Ecibra) foram preparadas em um béquer; e agitados a 400 rpm, a 50 °C por 6 horas. Filmes de quitosana adicionados com limoneno a 0,15 (LM015), 0,30 (LM030) e 0,45% (LM045) (m / m) foram preparados usando o mesmo método descrito para CH, no entanto, após 6 h, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e, limoneno e tween 80 (0,6 g) foram adicionados e agitados vigorosamente por mais 1 h. Para a obtenção de cada filme, 90 mL de solução foram desgaseificadas em banho ultrassom por 30 min, colocadas em placas de Petri de poliestireno e secas em estufa a 40 °C por 48 horas.

Espessura do filme

A espessura dos filmes foi determinada em um sistema de medição composto por uma base plana de granito e relógio comparador (Mitutoyo Co., Kawasaki-Shi, Japão), com resolução de 0,1 µm. As medições foram realizadas utilizando cinco pontos aleatórios de cinco amostras de cada formulação, de acordo com a norma ISO-4593 (1993).

Propriedades mecânicas

As amostras foram cortadas com largura de 15 mm em equipamento de alta precisão (RDS-100-C, ChemInstruments, OH, EUA). Em seguida, foram acondicionados, por 48 horas, a 25 ± 2 °C e 75 ± 5% UR. A resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade (MPa) foram determinados de acordo com ASTM-D882 (2018) em uma máquina de teste universal (Instron, 5966-E2, Norwood, EUA). Os testes foram realizados com célula de carga de 100 N, com velocidade de 12 mm min⁻¹ e com distância inicial entre as garras de 50 mm. Cinco repetições foram realizadas para cada amostra.

Permeabilidade ao vapor de água

As taxas de permeabilidade de vapor de água (TPVA) foram determinadas através do método gravimétrico baseado na ASTM-E96/E96M (2016) com quatro repetições. Foram utilizadas cápsulas com área de permeação de 50 cm² e balança analítica (Mettler Toledo, Columbus, Ohio, EUA) com resolução de 10⁻⁴ g. Os testes foram realizados a 25 °C e 75% UR em câmara climatizada (Weiss Technik, Reiskirchen, Alemanha), com dessecante cloreto de cálcio anidro. A taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) (g m⁻² dia⁻¹) foi determinada a partir da inclinação da função "mudança de massa vs. tempo", e o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (PVA) (g m⁻¹ s⁻¹ Pa⁻¹), dos filmes foi calculado de acordo com a equação (1):

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{p_s \times UR_1} \quad (1)$$

Em que e é a espessura média do corpo de prova (µm), p_s é a pressão de saturação do vapor de água (23,756 mmHg a 25 °C), UR_1 é a umidade relativa da câmara (75% = fator 0,75), uma vez que a umidade relativa dentro do cápsula é considerada zero.

Transmissão de luz

A transmissão da luz foi determinada em triplicata usando um espectrofotômetro UV-visível de feixe duplo (Analytik Jena - Specord 210), com velocidade de varredura de 120 nm min⁻¹ e faixa de varredura de 200 a 800 nm, de acordo com ASTM-E-1348 (2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Aparência Física

Como mostrado na Figura 1, os filmes são visualmente uniformes, com superfície lisa e transparente, livre de trincas, amassados, orifícios, fraturas, arranhões, manchas ou bolhas de ar. A transparência dos filmes compostos LM015 e LM030 foi bem preservada, e a cor não foi alterada em comparação com CH, o que demonstra a dispersão uniforme de LM na matriz de quitosana. Em contrapartida, os filmes LM045 apresentaram diminuição da transparência, tonalidade amarelada e áreas heterogêneas. A presença de áreas heterogêneas nos filmes pode estar associada à pior dispersão do polímero hidrofóbico em quitosana, que é uma matriz hidrofílica.



Figura 1. Fotografia de filmes de quitosana pura (CH); LM015: filmes de quitosana adicionados com 0,15% de limoneno; LM030: filmes de quitosana adicionados com 0,30% de limoneno; LM045: filmes de quitosana adicionados com 0,45% de limoneno.

Espessura e propriedades mecânicas

Tabela 1 - Resistência à tração (TS), alongamento na ruptura (E), módulo de elasticidade (ME), e espessura. Letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes, conforme determinado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Filme	TS (MPa)	E (%)	ME (MPa)	Espessura (mm)
CH	23,27±4,72 ^a	43,37±2,51 ^a	88,15±14,45 ^a	111,16±28,81 ^c
LM015	17,77±3,59 ^{ab}	49,20±6,76 ^a	73,47±6,92 ^{ab}	118,94±16,48 ^{bc}
LM030	11,94±3,53 ^b	46,57±4,91 ^a	58,24±11,76 ^b	131,84±13,85 ^{ab}
LM045	13,30±2,50 ^b	34,46±2,51 ^b	67,46±10,13 ^b	142,54±14,26 ^a

CH: filmes de quitosana pura; LM015: filmes de quitosana adicionados com 0,15% de limoneno; LM030: filmes de quitosana adicionados com 0,30% de limoneno; LM045: filmes de quitosana adicionados com 0,45% de limoneno.

A espessura do filme LM015 foi próxima à da quitosana, não apresentando diferença estatística entre eles ($p > 0,05$). Por outro lado, LM030 e LM045 são significativamente ($p < 0,05$) mais espessos que CH, o que sugere que a espessura do filme foi afetada pela quantidade de limoneno adicionado.

Em relação a resistência à tração e ao módulo de elasticidade, apenas o filme LM015 obteve resultados estatisticamente ($p > 0,05$) semelhante ao filme CH. Os outros filmes apresentaram menor resistência a tração e menor módulo de elasticidades que o filme de controle.

Com exceção do filme LM045, a adição de limoneno não afetou significativamente ($p > 0,05$) os valores de alongamento na ruptura dos filmes se comparados com o filme de controle. Testes em filmes de amido e amido/glicerol também mostraram resultados semelhantes (ANTOSIK et al., 2017).

Propriedades de barreira ao vapor d'água

Tabela 2 - Taxas de permeabilidade de vapor de água (TPVA) e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (PVA) do filme controle (CH) e dos filmes adicionados de limoneno (LM015, LM030, LM045).

Filme	TPVA ($\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$)	PVA ($\times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
CH	546,5 \pm 23,40 ^a	3,01 \pm 0,825 ^a
LM015	559,8 \pm 60,00 ^a	3,30 \pm 0,0463 ^a
LM030	443,4 \pm 27,60 ^b	2,80 \pm 0,120 ^a
LM045	372,31 \pm 7,74 ^b	2,52 \pm 0,101 ^a

CH: filmes de quitosana pura; LM015: filmes de quitosana adicionados com 0,15% de limoneno; LM030: filmes de quitosana adicionados com 0,30% de limoneno; LM045: filmes de quitosana adicionados com 0,45% de limoneno. Letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes, conforme determinado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Na Tabela 2 observa-se os resultados obtidos para as propriedades de barreira ao vapor d'água dos filmes. A adição de limoneno não afetou significativamente ($p > 0,05$) os valores de PVA dos filmes, embora os valores de TPVA tenham diminuído com a adição de limoneno no filme de quitosana, provavelmente porque ocorreu variação nas espessuras dos filmes o que influenciou na determinação desta propriedade.

Transmissão de Luz

Tabela 3 – Transmissão de luz (%) por comprimento de onda dos filmes do filme controle e filmes adicionados de limoneno.

Filme	200 nm	280 nm	300 nm	350 nm	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
CH	0,90	9,83	12,25	22,11	60,33	88,06	92,43	93,21
LM015	3,10	9,67	13,75	19,58	56,18	83,96	89,45	91,01
LM030	1,84	3,33	8,14	10,44	44,12	79,30	87,88	90,37
LM045	1,49	3,82	4,26	5,89	32,32	76,24	87,52	90,11

CH: filmes de quitosana pura; LM015: filmes de quitosana adicionados com 0,15% de limoneno; LM030: filmes de quitosana adicionados com 0,30% de limoneno; LM045: filmes de quitosana adicionados com 0,45% de limoneno.

Os resultados da Tabela 3 indicam que o filme de quitosana pura (controle) apresentou entre 12 a 60% de transmissão de luz na faixa UV-A (315-400 nm). Em contrapartida, todos os filmes aditivados com limoneno exibiram tendência ao bloqueio contra a luz ultravioleta em todas as faixas. A transmitância dos filmes LM030 e LM045 na faixa de 200 e 300 nm apresentou uma redução

expressiva quando comparada a do filme CH. Os filmes com maiores concentrações do terpeno apresentaram um desempenho superior. Além da maior espessura dos filmes com maior concentração de limoneno, a diminuição da transmissão de luz pode ocorrer devido ao espalhamento de luz na interface de gotículas de óleo inseridas na matriz polimérica. Ao aumentar a concentração do óleo no filme, a extensão da dispersão de gotas de óleo é maior, aumentando o espalhamento de luz (YAO et al., 2017).

CONCLUSÕES:

A adição de limoneno ao filme de quitosana, principalmente em baixas concentrações, não alterou suas propriedades mecânicas e de barreira à água. Mas conferiu ao filme melhor proteção à luz UV, propriedade desejável para possíveis aplicações como embalagens de alimentos.

AGRADECIMENTO:

Agradecimentos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), código de financiamento 001; e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), código de financiamento 2020 / 14837-3, pelo financiamento deste estudo.

BIBLIOGRAFIA:

ANTOSIK, Adrian K.; WILPISZEWSKA, Katarzyna; WRÓBLEWSKA, Agnieszka; MARKOWSKA-SZCZUPAK, Agata; MALKO, Marian W. Fragrant starch-based films with limonene. **Current Chemistry Letters**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 41–48, 2017. DOI: 10.5267/j.ccl.2017.2.002.

ASTM-D882. (2018). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken.

ASTM-E-1348. (2015). Standard test method for transmittance and color by spectrophotometry using hemispherical geometry. West Conshohocken.

ASTM-E96/E96M. (2016). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of materials, West Conshohocken.

ISO-4593. (1993). Plastics: film and sheeting determination of thickness by mechanical scanning. Switzerland.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, Laura; CHÁFER, Maite; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, Chelo; CHIRALT, Amparo; DESOBRY, Stéphane. Study of the release of limonene present in chitosan films enriched with bergamot oil in food simulants. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 105, n. 1, p. 138–143, 2011. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.02.016.

SUN, Mengya; LIU, Na; NI, Shuzhen; BIAN, Huiyang; FU, Yingjuan; CHEN, Xiaoqian. Poplar hot water extract enhances barrier and antioxidant properties of chitosan/bentonite composite film for packaging applications. **Polymers**, [S. l.], v. 11, n. 10, 2019. DOI: 10.3390/polym11101614.

WANG, Hongxia; QIAN, Jun; DING, Fuyuan. Emerging Chitosan-Based Films for Food Packaging Applications. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 66, n. 2, p. 395–413, 2018. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b04528.

YAO, Yunzhen; DING, Ding; SHAO, Hongyuan; PENG, Qifan; HUANG, Yaqin. Antibacterial Activity and Physical Properties of Fish Gelatin-Chitosan Edible Films Supplemented with D-Limonene. **International Journal of Polymer Science**, [S. l.], v. 2017, 2017. DOI: 10.1155/2017/1837171.