

27 A 29 DE OUTUBRO DE 2020



ON LINE

7º Simpósio de
Segurança Alimentar

Inovação com sustentabilidade

EFEITO DA ADIÇÃO DE ORÉGANO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FILMES COMPOSTOS DE QUITOSANA E ALGINATO

A.E. Sobczyk¹, C.L. Luchese¹, D.J.L. Faccin¹, I.C. Tessaro¹

1- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia – CEP: 90035-007 – Porto Alegre – RS – Brasil, Telefone: +55 (51) 3008-5485 – e-mail: (andressa.enq@gmail.com; isabel@enq.ufrgs.br)

RESUMO – Os biopolímeros estão ganhando destaque nas áreas biomédicas e de embalagens como substituintes parciais de alguns materiais sintéticos não biodegradáveis. A fim de melhorar as propriedades físico-químicas desses materiais, a incorporação de compostos bioativos, como por exemplo, os óleos essenciais, em matrizes poliméricas apresenta-se como uma possibilidade viável. Com o intuito de diminuir os custos, a utilização dos compostos *priori* à extração do composto bioativo apresenta-se como uma alternativa vantajosa. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da incorporação de folhas de orégano cominuídas nas propriedades físico-químicas de filmes compostos de quitosana e alginato preparados por *casting*. Macroscopicamente, todos os filmes apresentaram características homogêneas, foram transparentes e fáceis de manusear. A incorporação do agente bioativo na matriz polimérica ocasionou um aumento na rugosidade superficial aparente, na espessura e na permeabilidade ao vapor de água dos filmes, porém, não houve alteração da capacidade de absorção de água.

PALAVRAS-CHAVE: biopolímeros, *casting*, orégano, filmes

ABSTRACT – Biopolymers are gaining importance in the biomedical and packaging areas as partial substitutes for some non-biodegradable synthetic macromolecules. In order to improve physicochemical properties, the incorporation of bioactive compounds in polymeric matrices is a viable opportunity, with the use of essential oils for this use being common, among them, oregano oil. To avoid the oil extraction stage, the use of oregano in solid form is an advantageous alternative. The present work aimed to evaluate the influence of the incorporation of solid oregano on the physicochemical properties of chitosan and alginate films by casting. Macroscopically, all films showed homogeneous characteristics, were transparent, odorless and easy to handle. The insertion of the bioactive agent in the polymeric matrix promoted an increase in the apparent surface roughness, thickness and water vapor permeability of the films. However, the water absorption capacity was not influenced by oregano incorporation in the polymeric matrix.

KEYWORDS: biopolymers, casting, oregano, films

1. INTRODUÇÃO

Plásticos sintéticos e não biodegradáveis são amplamente utilizados, pois apresentam diversas propriedades atrativas. Porém, para aplicações de uso único e rápido descarte, tais como na área de embalagens, a sua utilização e conseqüente descarte podem gerar elevado impacto ambiental, tendo em vista seu processo de degradação demasiadamente lento (Mehmandost et al., 2019). Como alternativa à utilização desse tipo de material, os polímeros naturais vêm sendo cada vez mais estudados, principalmente para aplicações nos setores biomédicos e de embalagens (Albertsson; Hakkarainen, 2017; Bai et al., 2017).

REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



www.officeeventos.com.br



Os polímeros naturais apresentam algumas limitações quando comparados aos polímeros sintéticos, como por exemplo, propriedades mecânicas relativamente baixas. A fim de superar essas limitações, diferentes alternativas podem ser avaliadas, dentre elas, pode-se citar a técnica de reticulação ou a combinação de biopolímeros com diferentes características, permitindo alcançar as propriedades desejadas para o material final (Mogosanu; Grumezescu, 2014; Schaefer et al., 2020).

A quitosana é um polímero bioativo derivado da quitina com uma ampla variedade de aplicações devido às suas propriedades funcionais, como atividade antibacteriana, não-toxicidade, facilidade de modificação e biodegradabilidade (Muxika et al., 2017). Quando a quitosana é solubilizada em meio ácido, os grupos amino da cadeia são protonados e o polímero se torna um polissacarídeo catiônico, permitindo que ele interaja com diversos tipos de moléculas (Lizardi-Mendoza et al., 2016). Acredita-se que esta carga positiva seja responsável por sua atividade antimicrobiana, através da interação com as membranas celulares carregadas negativamente de microrganismos (Cazón et al., 2017). Esse biopolímero apresenta elevada hidrofiliabilidade e os filmes produzidos a partir dessa macromolécula apresentam elevado grau de inchamento quando em contato com água, fato que pode limitar sua aplicação em alguns casos, tornando-se interessante avaliar sua combinação com outras matrizes poliméricas de fonte renovável (Schaefer et al., 2020).

Os alginatos são polissacarídeos lineares não ramificados encontrados em algas marinhas e algumas bactérias. A maioria dos alginatos é obtida comercialmente a partir de algas marinhas marrons, o hiperbóreo de *Laminaria*, *Ascophyllum nodosum* e *Macro-cystis pyrifera* nos quais o alginato pode compreender até 40 % da massa seca (Li et al., 2011; Thu et al., 2012; Wiegand; Hipler, 2010). Devido à sua estrutura linear e alta massa molar, os alginatos permitem a formação de filmes resistentes e fibras no estado sólido, podendo ser reticulados por contra-íons divalentes (Ca, Ba, Sr, entre outros), exceto por íons de magnésio (Rinaudo, 2008).

A fim de melhorar as propriedades de filmes poliméricos, agentes antimicrobianos podem ser incorporados à matriz para que esses compostos bioativos interajam com os microrganismos impedindo sua ação e proliferação (Álvarez-Paino et al., 2017). Alguns exemplos de agentes antimicrobianos são nanopartículas de prata e produtos naturais, tais como mel, óleos essenciais e açafrão (Sarheed et al., 2016; Schaefer et al., 2020). O óleo essencial de orégano tem sido estudado por diferentes autores como agente antimicrobiano, principalmente, para aplicações como curativos (Benavides et al., 2012; Jouki et al., 2014); aplicações na área de armazenamento de produtos cárneos também foram avaliados (Emiroğlu et al., 2010). É importante ressaltar que a incorporação de orégano sem que haja a extração do óleo não foi descrita na literatura até o presente momento. Porém sua utilização na forma de folhas secas e moídas pode ser vantajosa, pois reduziria o processamento necessário para a extração do composto bioativo, que é um agente antimicrobiano.

Tendo em vista as vantagens da utilização e da combinação de polímeros naturais, bem como a adição de compostos bioativos em filmes e da substituição do óleo extraído pelo uso direto do orégano em pó, o presente trabalho objetivou avaliar o efeito da incorporação do orégano em filmes compostos de quitosana e alginato, assim como caracterizar suas propriedades físico-químicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matérias primas

Quitosana (baixa massa molar, grau de desacetilação de 75-85 %) e alginato (viscosidade de 15 - 25 cP, 1 % em água) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Missouri, EUA). Para a solubilização da quitosana, foi utilizada uma solução de 1 % (v/v) de ácido láctico PA (Êxodo Científica). O orégano foi adquirido em mercado local (Porto Alegre, RS). Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 Preparo dos filmes

Soluções de quitosana 1 % (solubilizada em solução de ácido láctico 1 %) e alginato 0,5 % (solubilizado em água) foram preparadas separadamente. Para a formulação de quitosana e alginato, 50 g da solução de quitosana foram homogeneizados com 100 g da solução de alginato em agitador magnético. Após o processo de mistura, a suspensão foi submetida à agitação em ultraturrax (IKA T18, Multitec) durante 10 min a 15.500 rpm

com adição de 0,5 g de glicerol e 1,5 mL de solução de cloreto de cálcio (2 %) como agente reticulante. Para a formulação de quitosana, alginato e orégano, utilizou-se a metodologia descrita anteriormente, adicionando-se 0,1 g de orégano (< 60 mesh) à suspensão polimérica durante a agitação no ultraturrax. Todos os filmes foram preparados pela técnica de casting. As suspensões foram pesadas (0,53 g cm⁻²) em placas de Petri e colocadas em estufa com convecção forçada (DeLeo, Brasil) a 40 °C por 24 h. Os filmes foram armazenados em câmara com umidade relativa controlada (55 %) e temperatura ambiente (~ 25 °C), previamente às caracterizações.

2.3 Caracterização dos filmes

Aspecto visual e morfologia: para avaliação do aspecto visual foi realizado o registro fotográfico das amostras. A análise de morfologia ótica (Bioptika B100 series) foi conduzida usando magnificação de 5× no modo transmitância.

Capacidade de absorção de água (inchamento): as amostras (4 cm²) foram inicialmente pesadas (m_i) e imersas em água destilada (aproximadamente 80 mL) por 24 h. Posteriormente, o excesso de água foi removido com papel absorvente e a massa da amostra (m_f) foi determinada em balança analítica (Shimadzu ATY224), sendo o grau de inchamento dado pela Equação 1. A análise foi realizada em triplicata.

$$\text{Grau de inchamento (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Espessura: medições de espessura das amostras foram realizadas em 3 amostras de cada formulação. Para cada amostra a espessura foi medida em 6 pontos aleatórios usando um micrômetro digital.

Permeabilidade ao vapor de água (PVA): as medidas de permeação foram realizadas em triplicata segundo a norma ASTM E96 (ASTM, 2002).

Estrutura química: a análise da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras foi realizada usando um espectrômetro Perkin Elmer SpectrumModel 1000. Os espectros foram obtidos no modo UATR, com resolução de 4 cm⁻¹ e média de 64 varreduras. Os comprimentos de onda foram registrados entre 4000 e 650 cm⁻¹.

Análise estatística: os resultados foram submetidos ao Teste de Tukey no software STATISTICA 13.0 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA) com nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos filmes

Macroscopicamente, todos os filmes apresentaram características homogêneas, foram transparentes e fáceis de manusear. Foi possível observar um aumento na rugosidade superficial aparente para os filmes contendo orégano. Além disso, é possível verificar que houve uma notória mudança de coloração e os filmes com presença de orégano tornaram-se mais amarelados. Na Figura 1 também é possível verificar que a incorporação do orégano resultou em uma estrutura filmogênica mais heterogênea.

Os valores obtidos para as propriedades físico-químicas dos filmes estão descritos na Tabela 1. A adição de orégano afetou significativamente ($p < 0,05$) a espessura do filme, que variou de 65 a 91 µm. A incorporação do orégano promoveu aumento dos valores de permeação sugerindo que a heterogeneidade da estrutura filmogênica formada resultou na formação de pontos frágeis, suscetíveis a rupturas e/ou descontinuidades que facilitaram a passagem de vapor de água, corroborando com as imagens da morfologia ótica. O aumento da espessura e da PVA de filmes com incorporação de resíduo de mirtilo em pó também foi reportado por Luchese et al. (2018). O inchamento das amostras não foi afetado pela incorporação do orégano na matriz polimérica, demonstrando que a quantidade adicionada desse componente parece não ter sido suficiente para promover alterações nas propriedades de absorção e hidrofiliabilidade da matriz polimérica. Comportamento semelhante foi encontrado por Schaefer et al. (2020) para filmes compostos de quitosana e amido incorporando açafraão.

Figura 1- Aspecto visual e morfologia das amostras de quitosana e alginato (CA) e quitosana e alginato com incorporação de orégano (CAor).

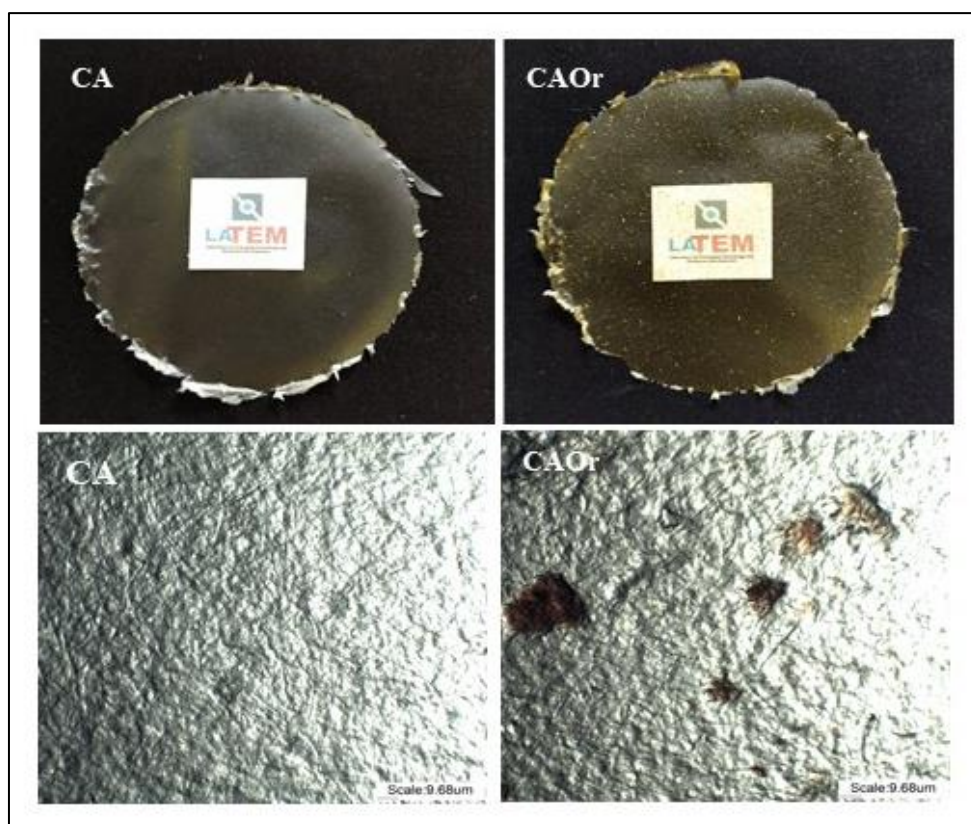


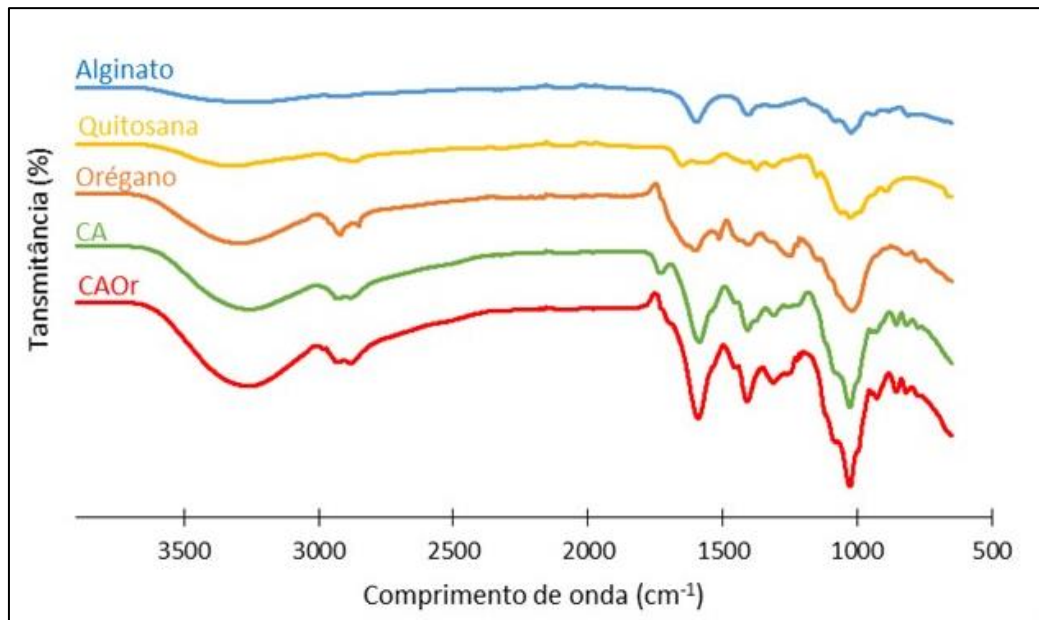
Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos filmes de quitosana e alginato (CA) e quitosana e alginato com incorporação de orégano (CAor).

	CA	CAor
Espessura (µm)	65 ± 5 ^b	91 ± 7 ^a
Inchamento (%)	184 ± 7 ^a	183 ± 13 ^a
PVA (g mm h ⁻¹ m ⁻² kPa ⁻¹)	1,06 ± 0,09 ^b	1,43 ± 0,08 ^a

*Letras diferentes nas linhas indicam que houve diferença estatisticamente significativa (p < 0,05).

Na Figura 2 estão apresentados os espectros de FTIR dos filmes sem e com incorporação de orégano, bem como das matérias-primas utilizadas nas formulações. Em todos os espectros é possível observar a banda referente ao OH, entre 3000 e 3500 cm⁻¹, representativa da presença de umidade nas amostras e, também, característica de polissacarídeos como quitosana e alginato (Negrea et al., 2015). Os picos característicos do grupo amino da quitosana em 1580 cm⁻¹ e do grupo carboxila do alginato em 1600 cm⁻¹ (Pires et al., 2018) podem ser observados nos espectros dos polímeros, porém, a sua proximidade e sobreposição dificultam a identificação individual de cada macromolécula na estrutura dos filmes, ainda que seja possível afirmar a presença de ambos pela intensificação das bandas nessa região para filmes CA e CAor. O orégano apresenta uma banda característica proeminente de 1100 a 1400 cm⁻¹ representativa de vibrações C–O, além de picos em comprimentos de onda de 1400 a 1500 cm⁻¹ referentes aos estiramentos C–O e C–C, típicos de grupos fenil presentes nessa estrutura (Black et al., 2016). O aumento na intensidade das bandas nessas regiões para o filme CAor pode ser um indicativo de que houve a incorporação do orégano na estrutura filmogênica.

Figura 2. Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das matérias-primas (quitosana, alginato, orégano) e dos filmes de quitosana e alginato (CA) e quitosana e alginato com incorporação de orégano (CAOr).



4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que, para as formulações utilizadas, foi possível obter filmes visualmente homogêneos. A heterogeneidade da estrutura filmogênica observada em filmes com adição de orégano foi comprovada pela análise de microscopia óptica. A incorporação do orégano promoveu um aumento na espessura e na permeabilidade ao vapor de água das amostras; entretanto, a capacidade de absorção e água dos filmes não foi afetada.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS, à CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albertsson, A. C., & Hakkarainen, M. (2017). Designed to degrade. *Science*, 358(6365), 872–873.

Álvarez-Paino, M., Muñoz-Bonilla, A., & Fernández-García, M. (2017). Antimicrobial polymers in the nano-world. *Nanomaterials*, 7(2), 1–44.

Bai, M. Y., Chen, M. C., Yu, W. C., & Lin, J. Y. (2017). Foam dressing incorporating herbal extract: An all-natural dressing for potential use in wound healing. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 32(3), 293–308.

Benavides, S., Villalobos-Carvajal, R., & Reyes, J. E. (2012). Physical, mechanical and antibacterial properties

27 A 29 DE OUTUBRO DE 2020



ON LINE

7º Simpósio de
Segurança Alimentar

Inovação com sustentabilidade

- of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration. *Journal of Food Engineering*, 110(2), 232–239. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.05.023>
- Black, C., Haughey, S. A., Chevallier, O. P., Galvin-King, P., & Elliott, C. T. (2016). A comprehensive strategy to detect the fraudulent adulteration of herbs: The oregano approach. *Food Chemistry*, 210, 551–557. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.004>
- Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., & Vázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, 68, 136–148.
- Emiroğlu, Z. K., Yemiş, G. P., Coşkun, B. K., & Candoğan, K. (2010). Antimicrobial activity of soy edible films incorporated with thyme and oregano essential oils on fresh ground beef patties. *Meat Science*, 86(2), 283–288.
- Jouki, M., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A., & Koocheki, A. (2014). Quince seed mucilage films incorporated with oregano essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids*, 36, 9–19. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.030>
- Li, X. L., Han, G. T., Zhang, Y. M., Jiang, W., & Xia, Y. Z. (2011). Preparation and Physical Properties of Cavernous Calcium Alginate Wound Dressings. *Advanced Materials Research*, 332–334, 1670–1675.
- Lizardi-Mendoza, J., Monal, W. M. A., & Valencia, F. M. G. (2016). Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan. *Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities* (pp. 3–31). Elsevier Inc. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012802735600001X>
- Luchese, C. L., Abdalla, V. F., Spada, J. C., & Tessaro, I. C. (2018). Evaluation of blueberry residue incorporated cassava starch film as pH indicator in different simulants and foodstuffs. *Food Hydrocolloids*, 82, 209–218. Elsevier Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.010>
- Mehmandost, N., Soriano, M. L., Lucena, R., Goudarzi, N., Chamjangali, M. A., & Cardenas, S. (2019). Recycled polystyrene-cotton composites, giving a second life to plastic residues for environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103424. Elsevier. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103424>
- Mogosanu, G. D., & Grumezescu, A. M. (2014). Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing. *International Journal of Pharmaceutics*, 463, 127–136.
- Muxika, A., Etxabide, A., Uranga, J., Guerrero, P., & de la Caba, K. (2017). Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 1358–1368. Elsevier B.V. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087>
- Negrea, P., Caunii, A., Sarac, I., & Butnariu, M. (2015). The study of infrared spectrum of chitin and chitosan extract as potential sources of biomass. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 10(4), 1129–1138.
- Pires, A. L. R., de Azevedo Motta, L., Dias, A. M. A., de Sousa, H. C., Moraes, Â. M., & Braga, M. E. M. (2018). Towards wound dressings with improved properties: Effects of poly(dimethylsiloxane) on chitosan-alginate films loaded with thymol and beta-carotene. *Materials Science and Engineering C*, 93(November 2017), 595–605. Elsevier. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.005>
- Rinaudo, M. (2008). Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. *Polymer International*, 57, 397–430.
- Sarheed, O., Ahmed, A., Shouqair, D., & Boateng, J. (2016). Antimicrobial Dressings for Improving Wound Healing. In V. A. Alexandrescu (Ed.), *Wound Healing - New insights into Ancient Challenges* (pp. 373–398). IntechOpen.
- Schaefer, E. W., Pavoni, J. M. F., Luchese, C. L., Faccin, D. J. L., & Tessaro, I. C. (2020). Influence of turmeric incorporation on physicochemical, antimicrobial and mechanical properties of the cornstarch and chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 342–350. Elsevier B.V. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.148>
- Thu, H. E., Zulfakar, M. H., & Ng, S. F. (2012). Alginate based bilayer hydrocolloid films as potential slow-release modern wound dressing. *International Journal of Pharmaceutics*, 434(1–2), 375–383. Elsevier B.V. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.05.044>
- Wiegand, C., & Hipler, U. C. (2010). Polymer-based biomaterials as dressings for chronic stagnating wounds. *Macromolecular Symposia*, 294(2), 1–13.

REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



www.officeeventos.com.br