



## **Antioxidantes em filmes a base de amido e óleo essencial de orégano encapsulado**

### ***ANTIOXIDANTS IN STARCH BASED FILMS AND ENCAPSULATED OREGANO ESSENTIAL OIL.***

**Naimy F. M. C. dos Santos (orientado)<sup>1</sup>, Marianne A. Shirai  
(orientador)<sup>2</sup>, Guyllhermme Z. Santana<sup>3</sup>, Elisângela Corradini<sup>4</sup>, Lyssa S.  
Sakanaka<sup>5</sup>**

#### **RESUMO**

Este trabalho teve como objetivo microencapsular o óleo essencial de orégano (OEO) utilizando-se goma arábica e maltodextrina pela técnica de spray drying e aplicar as micropartículas obtidas na formulação de filmes extrudados de amido de mandioca e poli(adipato co-tereftalato de butileno). Nos filmes obtidos determinou-se a concentração de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante (DPPH, ABTS e FRAP). Os filmes contendo 5, 10 e 15% de micropartículas de OEO apresentaram significativa concentração de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante, sendo os valores crescentes em razão do aumento da concentração de micropartículas. Os filmes produzidos neste trabalho podem ser empregados no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ativas para auxiliar na conservação de alimentos.

**Palavras-chave:** biodegradável, extrusão sopro, spray drying.

#### **ABSTRACT**

This work aimed to encapsulate the oregano essential oil using Arabic gum and maltodextrin by spray drying technique, and apply the obtained microparticles in the formulation of extruded films based of cassava starch and poly (butylene co-terephthalate adipate). In the obtained films, the concentration of total phenolic compounds and antioxidant activity (DPPH, ABTS and FRAP) were determined. The films containing 5, 10 and 15% of OEO microparticles showed a significant concentration of total phenolic compounds and antioxidant capacity, and the values increased due to the increase in the concentration of microparticles. The films produced in this work can be used in the development of active biodegradable packaging to help food preservation.

**Keywords:** biodegradable, blown extrusion, spray drying.

<sup>1</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil; naimycorreaa@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil; marianneshirai@utfpr.edu.br

<sup>3</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil; guy\_zanella@hotmail.com

<sup>4</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil; ecorradini@utfpr.edu.br

<sup>5</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil; lyssa@utfpr.edu.br

## 1 INTRODUÇÃO

As embalagens plásticas feitas com derivados de petróleo são uma das mais utilizadas na indústria de alimentos, pois além de proteger o alimento, são versáteis e possuem propriedades funcionais que permitem ampla aplicação. O descarte indevido de plásticos na natureza tem causado grandes problemas ambientais, visto que estes demoram anos para se decompor. Uma forma de reduzir este impacto ambiental seria a utilização de filmes biodegradáveis para embalar alimentos, pois são decompostos com facilidade e de forma mais rápida no meio ambiente (VILLADIEGO, 2005).

Filmes biodegradáveis a base de blendas de amido e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), com propriedades adequadas para produção de embalagens flexíveis, têm sido produzidos por extrusão termoplástica. Além disso, estes filmes têm se mostrado como uma matriz promissora para incorporação de compostos bioativos, como o óleo essencial de orégano, visando a obtenção de embalagens biodegradáveis ativas para alimentos (BALAN et al., 2021; MEDEIROS et al., 2019; PAULO et al., 2021).

O óleo essencial de orégano (OEO) tem como característica a presença de compostos fenólicos, como o timol e carvacrol, com ampla atividade antioxidante e antimicrobiana (BURT, 2004). Com isso, o OEO pode ser utilizado na indústria alimentícia como aditivo natural para estender a vida útil de alguns alimentos. A desvantagem é o forte aroma e sabor, por isso a sua adição direta em alimentos é limitada e umas das alternativas tem sido a sua incorporação em filmes biodegradáveis. Porém, o OEO é volátil, podendo se degradar durante a produção dos filmes por extrusão caso diretamente adicionado. Por isso, a sua incorporação na forma microencapsulada na formulação de filmes seria uma alternativa para preservar suas propriedades e vem sendo amplamente estudada (BALAN et al., 2021; MEDEIROS et al., 2019; PAGLIONE et al., 2019; PAULO et al., 2021).

A microencapsulação consiste em envolver uma substância de alto valor agregado, com um material de parede, assim se forma uma cápsula de tamanho micrométrico. Essa técnica é bastante utilizada para proteger substâncias ativas de parâmetros externos como por exemplo, oxigênio, umidade, luz, entre outros fatores que podem diminuir a efetividade, ou causar algum problema que possa ocorrer a degradação e sua evaporação. A encapsulação melhora a capacidade de manipulação da substância, pois se comporta como um sólido (MISHRA, 2016). Existem algumas formas de se encapsular óleos essenciais, como por exemplo a atomização ou spray drying. O spray drying é o mais utilizado no ramo alimentício, por ser considerado um processo econômico, contínuo e rápido.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a concentração de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante de filmes de amido de mandioca e PBAT produzidos por extrusão sopro em balão e adicionados de diferentes concentrações de micropartículas de óleo essencial de orégano.



## 2 MÉTODO

Foram utilizados para a produção das micropartículas óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare* L.) (Quinari, Brasil), goma arábica (Nexira, Brasil) e maltodextrina DE20 (Cargill, Brasil). Para a produção dos filmes utilizou-se amido de mandioca (Indemil, Paranavaí, PR), glicerol (Dinâmica, Brasil) e PBAT (BASF, Brasil).

Para a microencapsulação do OEO, uma solução de contendo 30% (m/m) de sólidos (13,5% de goma arábica, 13,5% de maltodextrina e 3% de óleo essencial de orégano) foi homogeneizada por 3 minutos com um Ultra Turrax (IKA, modelo T18 digital, EUA) a 10.000 rpm. Essa emulsão obtida foi alimentada em um Spray dryer laboratorial (Labmaq, modelo MSD 1.0, Brasil), acoplado com um bico duplo fluido com diâmetro de 0,7 mm. Os parâmetros empregados foram: temperatura de entrada de ar de 130°C, temperatura de saída de 90 a 95°C, vazão de 0,6 L h<sup>-1</sup> para a câmara de alimentação, fluxo de ar de 1,75 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e vazão de ar de 35 L min<sup>-1</sup>. Foram produzidas 4 formulações de filme com diferentes concentrações de micropartículas de OEO (controle, 5%, 10% e 15%) conforme a Tabela 1.

**Tabela 1 – Formulação dos filmes de amido de mandioca, PBAT e micropartícula de OEO**

<b>Formulação</b>	<b>Amido (g)</b>	<b>PBAT (g)</b>	<b>Glicerol (g)</b>	<b>Micropartícula OEO (g)</b>
Controle	230	200	70	0
F5	218,5	190	66,5	25
F10	207	180	63	50
F15	195,6	170	59,5	75

Fonte: Santana et al. (2019).

Todas formulações foram processadas conforme Medeiros et al. (2019) em uma extrusora monorosca piloto (BGM, modelo EL-25, Brasil), empregando rosca de 25 mm de diâmetro, perfil de temperatura de 88/123/122/105°C e rotação do parafuso de 35 rpm para produção dos espaguetes. Os espaguetes foram peletizados e reprocessados na mesma extrusora acoplada a uma matriz anelar, com sistema de sopra.

Para a extração dos compostos fenólicos dos filmes utilizou-se 20 ml de etanol 80% (v/v) para 1 g de filme. A mistura foi homogeneizada em agitador de tubos (Phoenix, Brasil) por 24 horas a temperatura ambiente. A mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi utilizado para determinação da concentração de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante.

Os compostos fenólicos totais foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteu conforme Singleton e Rossi (1965). Uma curva padrão de ácido gálico foi utilizada para calcular a concentração, sendo expresso em mg de equivalente em ácido gálico (EAG) por g de filme.

A atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre ABTS foi conforme Rufino et al. (2007), a atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre DPPH foi de acordo com Rufino et al. (2007) e a atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP) foi conforme exposto por Rufino et al. (2006). Para todos os métodos de atividade antioxidante, os resultados foram calculados utilizando-se uma curva padrão de Trolox e expressos em  $\mu\text{M}$  de Trolox equivalente por g de filme.

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e a diferença entre as médias foi avaliada pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) utilizando-se o software Statistica 12.0 (Statsoft, EUA).

### 3 RESULTADOS

Os filmes obtiveram uma coloração branca levemente amarelada, com uma boa manuseabilidade, homogêneo e sem defeitos aparentes como rachaduras, rugas e bolhas e um filme quebradiços. Observou-se que quanto maior foi a concentração de micropartículas adicionada no filme, mais amarelado ficou sua coloração em relação ao filme controle.

A espessura média do filme controle foi de  $146 \pm 18 \mu\text{m}$ , de  $143 \pm 21 \mu\text{m}$  para filmes F5,  $172 \pm 22 \mu\text{m}$  para F10 e  $180 \pm 22 \mu\text{m}$  para F15. Pode-se observar que não houve diferença significativa de espessura entre o filme F10 e F15, porém entre estes e os filmes controle e F5 houve diferença significativa, ou seja, conforme foi adicionando-se mais micropartículas no filme, aumentou-se a espessura do mesmo.

Os resultados de determinação de capacidade antioxidante avaliada pelo método ABTS, FRAP (redução do ferro) e DPPH e também os resultados da concentração de compostos fenólicos dos filmes estão dispostos na Tabela 2.

**Tabela 2 – Compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante de filmes de amido, PBAT e micropartícula de OEO**

Formulação	Fenólicos (mg EAG/g)	FRAP ( $\mu\text{mol}$ Trolox/g)	DPPH ( $\mu\text{mol}$ Trolox/g)	ABTS ( $\mu\text{mol}$ Trolox/g)
FC	$0,10 \pm 0,08^a$	$7874,36 \pm 24,73^a$	$11,63 \pm 0,21^a$	$118,89 \pm 126,26^a$
F5	$0,77 \pm 0,00^a$	$11820,51 \pm 115,73^b$	$23,80 \pm 0,19^b$	$2463,33 \pm 152,75^b$
F10	$2,52 \pm 0,40^b$	$22010,26 \pm 238,50^c$	$46,65 \pm 0,22^c$	$4718,89 \pm 471,80^c$
F15	$4,15 \pm 0,54^c$	$26441,03 \pm 326,50^d$	$46,72 \pm 0,04^c$	$8441,11 \pm 733,59^d$

Filme controle (FC); Filme com óleo essencial de orégano microencapsulado 5% (F5); Filme com óleo essencial de orégano microencapsulado 10% (F10); Filme com óleo essencial de orégano microencapsulado 15% (F15); <sup>a,b,c,d</sup> Letras minúsculas iguais na coluna não apresentam diferença significativa ( $p > 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

Fonte: Autoria própria. (2021).

No filme controle obteve-se um valor de 0,10 EAG/g de filme de compostos fenólicos totais e nos demais filmes, conforme aumentou-se a concentração de micropartículas de OEO, maiores foram as concentrações de compostos fenólicos ( $p < 0,05$ ). O timol, carvacrol e  $\gamma$ -terpineno são os principais compostos fenólicos responsáveis pela capacidade antioxidante do OEO (BURT, 2004). Os valores de compostos fenólicos foram próximos aos reportados por Paulo et al. (2021) em filmes de amido, PBAT e OEO livre e microencapsulado e por Balan et al. (2021) em filmes de farinha de trigo, PBAT e OEO livre e microencapsulado.

Com relação à capacidade antioxidante, para os três métodos empregados (ABTS, DPPH e FRAP), verificou-se elevação significativa ( $p < 0,05$ ) nos valores em razão do aumento da concentração de microcápsulas. Estes resultados comprovam que o OEO permaneceu ativo no filme e que o processo de microencapsulação por atomização preservou seus compostos bioativos. Diversos estudos também demonstraram a capacidade antioxidante em filmes biodegradáveis adicionados de OEO (BALAN et al., 2021; PAGLIONE et al., 2019; PAULO et al., 2021).

Os valores de capacidade antioxidante entre os ensaios ABTS, FRAP e DPPH foram bastante diversos e isso é em decorrência dos diferentes mecanismos de reação que estão envolvidos em cada método. O radical ABTS e DPPH são coloridos e quando em contato com uma substância antioxidante, doa um átomo de hidrogênio e a forma reduzida do radical é gerada seguida pela perda de cor. Por outro lado, o ensaio FRAP é caracterizado pela habilidade de transferir elétrons, que resulta na redução dos íons ferro na presença de compostos antioxidantes. Portanto, o uso de métodos com diferentes mecanismos de ação é recomendado para ampla e profunda avaliação de extratos complexos, como de filmes a base de amido adicionados de micropartículas de OEO.

#### 4 CONCLUSÃO

A incorporação de óleo essencial de orégano microencapsulado em filmes extrusados de amido e PBAT demonstrou ser uma estratégia interessante para obtenção de filmes ativos biodegradáveis, com significativa concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Sendo assim, seu uso poderá contribuir e trazer melhorias na conservação de alimentos e reduzir o impacto ambiental.

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade, a Fundação Araucária pela bolsa de Iniciação Científica, ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao Laboratório Multiusuário da UTFPR, Campus Londrina. Agradeço também Gylhermme Z. Santana, Elisangela Corradini, Lyssa S. Sakanaka, e

especialmente à professora Dra Marianne Ayumi Shirai por todo apoio, ensinamento e paciência.

## REFERÊNCIAS

- BALAN, G. C. et al. Production of Wheat Flour/PBAT Active Films Incorporated with Oregano Oil Microparticles and Its Application in Fresh Pastry Conservation. **Food and Bioprocess Technology**, v. 14, p. 1587-1599, 2021.
- BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods-a review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 94, n. 3, p. 223- 253, 2004.
- MEDEIROS, J. A. S. et al. Incorporation of Oregano Essential Oil Microcapsules in Starch-Poly (Butylene Adipate Co-Terephthalate) (PBAT) Films. **Macromolecular Symposia**, v. 383, n. 1, p. 1-7, 2019.
- PAGLIONE, I. S. et al. Comparative study of the properties of soy protein concentrate films containing free and encapsulated oregano essential oil. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 100419, 2019.
- PAULO, A. F. S. et al. Influence of free and microencapsulated oregano oil on starch and poly(butylene co-terephthalate adipate) active film properties. **Polymer Bulletin**, 2021.
- RUFINO, M. S. M. Et al. Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS. Fortaleza: Embrapa, Comunicado técnico online 128, 2007.
- RUFINO, M. S. M. et al. Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. Fortaleza: Embrapa, Comunicado técnico online 127, 2007.
- RUFINO, M. S. M. et al. Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP). Fortaleza: Embrapa, Comunicado técnico online 125, 2006.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics whif phophomolybdic-phospotungstic acid reagentes. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144-158, 1965.
- VILLADIEGO, A. M. D. et al. Filmes e Revestimentos Comestíveis na Conservação de Produtos Alimentícios, **Revista Ceres**, Viçosa, v. 52, n. 300, p. 221-244, 2005.