

Resíduo agroindustrial de soro de leite como solvente ecologicamente correto na elaboração de filme hidrocoloidal biopoliméricos: estudo das propriedades ópticas

The agroindustrial residue of whey as an eco-friendly solvent in the elaboration of biopolymeric hydrocolloidal film: the study of the optical properties

Residuos agroindustriales de lactosuero como solvente ecológicamente correcto en la elaboración de películas hidrocoloidales biopoliméricas: estudio de las propiedades ópticas

Recebido: 11/12/2022 | Revisado: 21/12/2022 | Aceitado: 23/12/2022 | Publicado: 27/12/2022

Jefferson Renan Pinheiro Rodrigues

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4455-6230>

Universidade Federal do Agreste de Pernambuco, Brasil

E-mail: renan.jefferson2012@gmail.com

Kelvi Wilson Evaristo Miranda

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5932-4996>

Universidade do Estado do Amapá, Brasil

E-mail: kelvilmiranda@gmail.com

Sebastião Izidório de Oliveira Neto

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6437-3330>

Universidade Federal do Agreste de Pernambuco, Brasil

E-mail: sebastian.izydorio@gmail.com

Andrêssa Maria Medeiros Theóphilo Galvão

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6364-8849>

Universidade Estadual de Campinas, Brasil

E-mail: a264692@dac.unicamp.br

Antonio Willian de Oliveira Araújo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8049-9475>

Universidade Federal do Ceará, Brasil

E-mail: willian.engeali@gmail.com

Tiago Marcolino de Souza

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4568-7884>

Universidade do Estado do Amapá, Brasil

E-mail: tiago.souza@ueap.edu.br

Gerla Castello Branco Chinelate

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2649-6361>

Universidade Federal do Agreste de Pernambuco, Brasil

E-mail: gerla.chinelate@ufape.edu.br

Resumo

O desenvolvimento de embalagens *ecofriendly*, utilizando fontes renováveis com ciclo de vida curto, como o amido e a quitosana, ganham destaque em pesquisas como inovação tecnológica. No mesmo sentido, o soro de leite líquido (resíduo de agroindústria láctea) como comportamento de solvente (agente dispersante) na obtenção de filmes flexíveis. O presente trabalho objetivou desenvolver filmes da blenda de amido com diferentes concentrações de quitosana, solubilizado em soro de leite líquido pelo método *casting* descontínuo. Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades ópticas (colorimetria, opacidade e transparência) e barreira à radiação ultravioleta (UV). Todos os filmes das blendas apresentaram diferença total de coloração (ΔE) visível em todos os tratamentos, $\Delta E > 12$. Assim como, boa propriedade de barreira à radiação de luz UV. O tratamento com 25% (m/m) de quitosana apresentou maior barreira à luz UV (200 a 315 nm), região de maior suscetibilidade a reações de oxidação lipídica em alimentos. Logo, o soro de leite apresentou uma ação dispersante de solvente na formação dos filmes biopoliméricos. Assim, os filmes hidrocoloidais demonstraram forte potencial tecnológico para uso e aplicação como embalagens *ecofriendly* para fins de aplicação em produtos lácteos ricos em compostos foto-oxidativos.

Palavras-chave: Embalagem de alimentos; Filmes *ecofriendly*; Luz UV; Transparência; Oxidação lipídica.

Abstract

The development of *ecofriendly* packaging, using renewable sources with a short life cycle, such as starch and chitosan, are highlighted in research as technological innovation. In the same sense, liquid whey (residue from the dairy industry) as a solvent (dispersing agent) in obtaining flexible films. The present work aimed to develop films of the starch blend with different concentrations of chitosan, solubilized in liquid whey by the discontinuous casting

method. The films were characterized in terms of optical properties (colorimetry, opacity and transparency) and barrier to ultraviolet (UV) radiation. All films of the blends showed a total color difference (ΔE) visible in all treatments, $\Delta E > 12$. As well as good UV light radiation barrier property. The treatment with 25% (m/m) of chitosan presented a greater barrier to UV light (200 to 315 nm), region of greater susceptibility to lipid oxidation reactions in foods. Therefore, the whey presented a solvent-dispersing action in the formation of biopolymeric films. Thus, the hydrocolloid films showed a strong technological potential for use and application as ecofriendly packaging for application in dairy products rich in photo-oxidative compounds.

Keywords: Food packaging; Ecofriendly films; UV-light; Transparency; Lipid oxidation.

Resumen

El desarrollo de envases ecoamigables, utilizando fuentes renovables de ciclo de vida corto, como el almidón y el quitosano, se destacan en la investigación como innovación tecnológica. En el mismo sentido, el suero líquido (residuo de la industria láctea) como solvente (agente dispersante) en la obtención de películas flexibles. El presente trabajo tuvo como objetivo desarrollar películas de la mezcla de almidón con diferentes concentraciones de quitosano, solubilizado en suero líquido por el método de colada discontinua. Las películas se caracterizaron en cuanto a propiedades ópticas (colorimetría, opacidad y transparencia) y barrera a la radiación ultravioleta (UV). Todas las películas de las mezclas mostraron una diferencia de color total (ΔE) visible en todos los tratamientos, $\Delta E > 12$. Además de una buena propiedad de barrera contra la radiación de luz UV. El tratamiento con 25% (m/m) de quitosano presentó mayor barrera a la luz UV (200 a 315 nm), región de mayor susceptibilidad a reacciones de oxidación de lípidos en alimentos. Por lo tanto, el suero presentó una acción solvente-dispersante en la formación de películas biopoliméricas. Así, las películas hidrocoloides mostraron un fuerte potencial tecnológico para su uso y aplicación como envases ecoamigables para su aplicación en productos lácteos ricos en compuestos foto-oxidantes.

Palabras clave: Empaque de alimentos; Películas ecológicas; Luz ultravioleta; Transparencia; Oxidación de lípidos.

1. Introdução

Os alimentos, sob os aspectos químico, físico e biológico, são definidos como um sistema ativo em estado dinâmico que, continuamente, é reduzido por processos de deterioração que comprometem sua qualidade (Kurt & Kahyaoglu, 2014). Diferentes reações atuam de forma direta na qualidade sensorial, nutricional e na segurança alimentar, como exemplo os processos de foto-oxidação (radiação ultravioleta – UV) (Campos-Requena et al., 2015).

As embalagens são consideradas excelentes alternativas para evitar ou reduzir a susceptibilidade dos alimentos às diferentes reações de degradação. Além disso, promovem o controle sobre as influências externas junto ao alimento, garantindo o máximo das suas características *in natura* (Wikström et al., 2019). Yousefi et al. (2019) mostram que as novas tecnologias aplicadas nas embalagens alimentícias buscam promover a segurança do alimento e do consumidor final. Dessa forma, pesquisas em inovações para embalagens, vem utilizando matrizes de fontes renováveis como alternativa para substituição das matrizes sintéticas, os chamados biopolímeros (Grumezescu et al., 2014).

Em vista aos aspectos não poluentes, fornecimento contínuo (fonte renovável) e ciclo de vida curto, principalmente quando são extraídos de resíduos agroindustriais, os biopolímeros são destacados como materiais promissores. Argüello-García et al. (2014) pontuaram em seus estudos que as matrizes biopoliméricas à base de polissacarídeos, proteínas e ácidos graxos, são vantajosas para o desenvolvimento de embalagens, tendo em vista sua abundância e baixo custo de obtenção. Além disso, esses constituintes podem ser obtidos através de métodos extrativos a partir de resíduos agroindustriais. Costa et al., (2018) desenvolveram embalagens a partir de proteínas isoladas do soro de leite, resíduo industrial, tendo em vista o grande volume de biomassa produzido. Os autores obtiveram filmes comestíveis de grande apelo ambiental. Os filmes obtidos foram aplicados como material de revestimento em queijos, promovendo maior extensibilidade da vida útil do produto, sem alterar suas propriedades sensoriais e apresentar resistência a influências do ambiente como os raios ultravioletas (UV).

O processo de foto-oxidação nos alimentos ocorre na presença de fotossensibilizadores através da radiação UV, promovendo a oxidação dos lipídios, formando radicais livres, alterando a coloração, formando odores desagradáveis (*off-flavor*) e gerando a perda de alguns nutrientes (Ahmed et al., 2016; Dalsgaard et al., 2007; Sies & Stahl, 2003). Sendo assim, o presente trabalho objetivou desenvolver filmes *casting* através de blendas hidrocoloidais, utilizando um resíduo agroindustrial

lácteo, soro de leite líquido, em matriz polissacarídica (amido e quitosana). Os filmes produzidos foram caracterizados quanto às propriedades ópticas de barreira à radiação ultravioleta por espectroscopia e colorimetria, para potencial aplicação como embalagem de alimentos fotossensível.

2. Metodologia

2.1 Material

Foram utilizados quitosana (Polymar, BRA) com grau de desacetilação de 70-95% e fécula de batata adquirida no comércio local. O soro de leite bovino, foi gentilmente doado por uma agroindústria da Região do Agreste Meridional de Pernambuco, cidade Garanhuns. Éster de monoglicerídeo de ácido acético (Acetem 90-50 Grindsted®Kosher, Danisco, BRA) foi utilizado como agente antiespumante e D(-)Glicerol (VETEC™) como agente plastificante. Utilizou-se também ácido láctico P.A (PURAC FCC85, BRA). Toda a pesquisa foi realizada no Laboratório de Laticínios no LACTAL – Laboratório Multiusuários de Ciência e Tecnologia de Alimentos – da Universidade Federal do Agreste Pernambucano – UFAPE – localizada na cidade de Garanhuns, PE.

2.2 Elaboração das blendas dos filmes hidrocoloidais

Os filmes das blendas com os biopolímeros hidrocoloidais, amido e quitosana, foram obtidos pelo método *casting* descontínuo, utilizando barra biselar padronizada em 1 mm. Além disso, foram utilizados 5,0% (m/v) de plastificante e 1,0% (m/m) de antiespumante em relação a massa seca, seguindo delineamento experimental, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Delineamento experimental para elaboração dos filmes hidrocoloidais das blendas com os materiais biopolímeros hidrocoloidais utilizando soro de leite líquido como solvente.

Tratamentos	Concentração (% m/v)	
	Amido (A)	Quitosana (Q)
B – 0	100	0
B – 25	75	25
B – 50	50	50
B – 75	25	75
B – 100	0	100

Fonte: Autores (2022).

As soluções poliméricas foram obtidas separadamente. A quitosana, 3% (m/v), foi diluída em ácido láctico 1 M foi submetida à agitação por 24 horas sob temperatura ambiente (28 °C). Enquanto as soluções de amido, 10% (m/v), foram diluídas em soro de leite e submetidas ao aquecimento em 78 ± 2 °C por 5 min, sob agitação constante. Após o preparo, as soluções filmogênicas foram homogeneizadas e degaseificadas (retirada das bolhas de ar) utilizando-se uma bomba a vácuo. Logo após, foram vertidas em placas de vidro e levadas para secar sob superfície plana à temperatura ambiente (28 °C) e deixadas em *overnight*.

2.3 Caracterização óptica dos filmes hidrocoloidais

A análise de cor dos filmes foi realizada utilizando um colorímetro (modelo CR-10, Konica MINOLTA, Osaka, Japão), e o sistema CIE Lab (Zhang & Han, 2006). A cor foi expressa como L* (luminosidade/brilho), a* (coordenada vermelho/verde) e b* (coordenada amarelo/azul), C* (representando intensidade de cor ou saturação), ângulo hue (H*,

representando vermelho-roxo em 0°, amarelo em 90°, verde-azulado em 180° e azul em 270°) (tonalidade ou matiz) e diferença total de coloração (ΔE). As medições foram realizadas em triplicata em diferentes pontos na superfície dos filmes. Os valores de C^* , H^* e ΔE foram calculados com as medidas dos parâmetros a^* e b^* (Loesdau et al., 2014), utilizando as Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$C^* = [a^{*2} + b^{*2}]^{0,5} \quad (1)$$

$$H^*(^\circ) = \arctan \frac{b^*}{a^*} \times \frac{180}{\pi} \quad (2)$$

$$\Delta E = [(L^* - L_i^*)^2 + (a^* - a_i^*)^2 + (b^* - b_i^*)^2]^{0,5} \quad (3)$$

Onde a_i^* e b_i^* são as coordenadas colorimétricas das amostras.

As propriedades ópticas dos filmes foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (Série 2000, Nova Instruments, Japão), onde foram realizadas varreduras nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Os filmes foram cortados em formato retangular (4 cm x 1 cm) e aderidos à parede interna da cubeta transparente de quartzo. Todos os testes foram realizados em triplicatas. A análise de transparência das amostras foi determinada através dos valores obtidos em 600 nm e aplicado na Equação 4 (Han & Floros, 1997):

$$\text{Transparência} = \frac{(\log \%T_{600})}{b} \quad (4)$$

Onde $\%T_{600}$ corresponde ao valor percentual de transmitância em 600 nm e b a espessura do filme (mm). Já a opacidade das amostras foi calculada com valores da absorbância em 500 nm, seguindo a Equação 5 e 6 (Kanatt et al., 2012):

$$\text{Abs}_{500} = -\log \log \frac{1}{T} \quad (5)$$

$$\text{Opacidade} = \text{Abs}_{500} \times b \quad (6)$$

Onde T corresponde ao valor da transmitância em 500 nm; Abs_{500} corresponde a absorbância em 500 nm e b , a espessura dos filmes (mm).

Para a barreira à raios UV foram analisados os efeitos da luz UV em três regiões distintas: UV-A (315–400 nm), UV-B (280–315 nm) e UV-C (200–280 nm) (Cazón et al., 2019).

2.4 Análise Estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), utilizando o software SISVAR v.5.6 (Ferreira, 2011). Para o comparativo de médias foi aplicado o teste de Tukey com intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

3. Resultados e Discussão

Os filmes hidrocoloidais não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) quanto à espessura, apresentando uma espessura média de 0,11 mm. Segundo a literatura, a variação significativa na espessura pode ser ocasionada por acúmulo ou dispersão heterogênea dos materiais durante o processo *casting* (Oliveira et al., 2018) e proporcional à natureza e composição

do filme (Khoshgozaran-Abras et al., 2012). Sendo assim, os pontos utilizados nas medições neste estudo demonstram homogeneidade das soluções filmogênicas em termos de composição (natureza) e concentração dos diferentes biopolímeros utilizados. Além disso, é possível que as duas soluções poliméricas tenham sido miscíveis, o que pode ter sido ocasionado por fortes ligações intermoleculares de hidrogênio entre os grupos funcionais dos biopolímeros: $-NH_3$ (quitosana) e $-OH$ (quitosana e amido) (Ali & Ahmed, 2021).

Segundo Khoshgozaran-Abras et al. (2012), as propriedades ópticas das embalagens para alimentos, como a sua coloração, podem proporcionar impactos positivos quanto ao nível de aceitação do consumidor, assim como melhorar a aparência do produto. Dessa forma, a Tabela 2 apresenta os resultados dos parâmetros ópticos colorimétricos dos filmes, indicando diferença significativa ($p < 0,05$) nas coordenadas colorimétricas.

Tabela 2 - Valores colorimétricos dos filmes quanto aos parâmetros de luminosidade (L^*), coordenada vermelho/verde (a^*), coordenada amarelo/azul (b^*), diferença total de coloração (ΔE), chroma (C^*) e ângulo Hue (H^*).

Tratamento	Colorimetria					
	L^*	a^*	b^*	ΔE	C^*	H^* ($^\circ$)
B – 0	$84,2 \pm 2,0^e$	$1,2 \pm 0,2^b$	$0,4 \pm 0,1^a$	$13,2 \pm 0,5^c$	$1,3 \pm 0,2^a$	$18,0 \pm 0,0^a$
B – 25	$72,7 \pm 1,2^a$	$1,2 \pm 0,3^b$	$0,8 \pm 0,1^b$	$12,3 \pm 0,1^a$	$1,4 \pm 0,3^a$	$34,0 \pm 0,0^b$
B – 50	$75,4 \pm 1,8^b$	$2,1 \pm 1,1^c$	$2,0 \pm 0,4^c$	$13,6 \pm 0,2^c$	$2,9 \pm 0,1^b$	$44,0 \pm 0,1^c$
B – 75	$81,0 \pm 1,8^d$	$0,3 \pm 0,6^a$	$2,7 \pm 0,2^d$	$12,8 \pm 0,3^b$	$2,7 \pm 3,6^{bc}$	$84,0 \pm 0,0^d$
B – 100	$76,7 \pm 1,1^c$	$0,1 \pm 0,2^a$	$4,8 \pm 0,6^e$	$14,8 \pm 0,4^d$	$4,8 \pm 1,0^c$	$89,0 \pm 0,2^e$

Letras minúsculas indicam diferença significativa ao nível de significância de 5%, referente ao teste de Tukey. Fonte: Autores (2022).

A Tabela 2 apresenta a existência de diferenças significativas ($p < 0,05$) em todos os parâmetros colorimétricos analisados pelo sistema CIELab. Todos os filmes apresentaram valores de $\Delta E > 12$, indicando que as amostras apresentam diferenças visíveis em relação ao padrão colorimétrico utilizado. Goyeneche et al. (2014) observaram em seus estudos que os valores de ΔE são resultados da variação da concentração de uma ou mais coordenadas, proveniente de um ou mais materiais estudados. No presente trabalho a maior variação de ΔE está relacionado ao aumento da concentração de quitosana.

O aumento da concentração de quitosana nos filmes ocasionou um aumento nos valores da coordenada b^* , a qual mostra um aumento na cor amarela (cor característica do biopolímero utilizado), variando de 0,4 a 4,8. Wang et al. (2021), obtiveram resultados semelhantes, ao trabalharem com filmes à base de proteínas de soro de leite e quitosana. Os autores observaram que o aumento da concentração de quitosana nas formulações dos filmes, promovia um aumento na intensidade da cor amarela. Isso por ser justificado pela cor parcialmente amarelada da quitosana (Ojagh et al., 2010). Além disso, a interação do soro de leite com a quitosana pode ter influenciado nas propriedades de cor pelas interações químicas e formação da rede resultante do processo de produção do filme (Ebrahimi et al., 2016). Em contrapartida, os valores da coordenada a^* foram próximos de 0, indicando que os filmes não apresentaram tendências colorimétricas ao verde/vermelho.

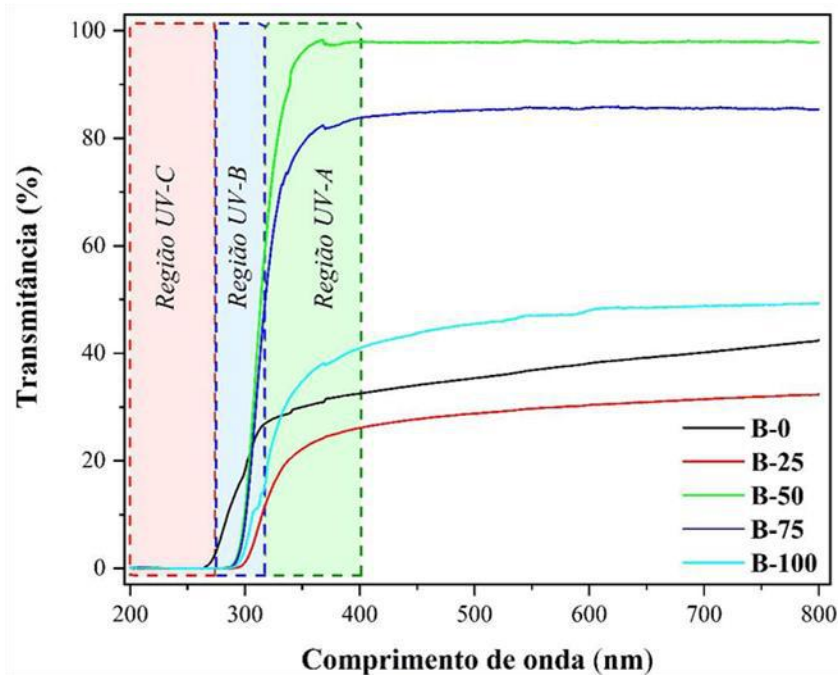
Os índices angulares de C^* (chroma) e H^* (ângulo Hue) (Tabela 2), relacionam as coordenadas a^* e b^* como demonstrado nas Equações 1 e 2, respectivamente. Tais índices apresentam um aumento crescente e proporcional ao aumento da concentração de quitosana nos filmes. Dessa forma, correlacionando os parâmetros a^* e b^* dos filmes, tal aumento dos índices C^* e H^* foram influenciados por b^* , indicando que os filmes apresentam uma cor com tonalidade amarela. Tomé et al. (2017) observaram em seus experimentos que valores altos de chroma tornam o material mais perceptível para o ser humano. Neste estudo, o nível de intensidade da cor amarela se mostrou mais evidente nas formulações com mais de 50% de quitosana. Zheng et al. (2019) observaram que as propriedades óticas de filmes com diferentes concentrações de quitosana foi influenciada, principalmente na coordenada b^* , na qual houve tendência à coloração amarela e pouca inclinação a coloração

vermelha. Tais resultados corroboram com os dados obtidos nesta pesquisa. González Sandoval et al. (2019) observaram em seus estudos com filmes comestíveis elaborados com mucilagem orgânica e quitosana, que os valores de b^* e do índice H^* foram superiores a 1,8 e 75° , respectivamente. Além disso, o ΔE também apresentou diferença significativa ($p < 0,05$), com os valores de $\Delta E \geq 12$, enfatizados pela presença da cor amarela. A literatura mostra que as mudanças na coloração dos filmes podem ser ocasionadas pela capacidade da quitosana em fazer interações intermoleculares, aderindo às superfícies carregadas negativamente como o amido (Lima et al., 2017; Silva et al., 2016).

O aumento da concentração de quitosana nos filmes apresentou $L^* > 70$ com diferença significativa entre todos os tratamentos ($p > 0,05$), indicando que todos os filmes demonstraram uma coloração clara com baixa saturação. Zheng et al. (2019) observaram que quanto maior o valor da saturação, maior é a pigmentação cinza, enquanto a luminosidade é avaliada como clara (valores tendendo a 100) ou escura (valores tendendo ao zero).

Outro parâmetro importante para ser avaliado nas embalagens dentro das propriedades ópticas, é a transparência. A transparência de um material consiste na baixa variação de intensidade de luz transmitida e luz incidente capaz de atravessar as cadeias poliméricas da embalagem (Bermúdez-Oria et al., 2019). Esse parâmetro é considerado importante por promover a visibilidade do alimento para o consumidor, o qual pode ser influenciado na escolha do produto (Akyuz et al., 2018). Diante disso, o espectro de transmitância dos filmes na região do visível (200 a 800 nm) com as regiões do UV-A, UV-B e UV-C são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 - Espectro UV-vis dos filmes das blendas hidrocoloidais de amido e quitosana.



Fonte: Autores (2022).

A Figura 1 apresenta os espectrogramas no UV-visível, destacando três regiões importantes para as embalagens de alimentos em termos de barreira óptica: UV-A (315 a 400 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-C (200 a 280 nm), as quais podem induzir a produção de radicais livres e vir a influenciar sobre a qualidade do alimento ao qual foi aplicada (Bigi et al., 2021). Assim como, direcionar para qual tipo de alimento o filme proposto terá potencial aplicação como embalagem. A Tabela 3 apresenta os valores médios de transmissão da luz UV nos filmes.

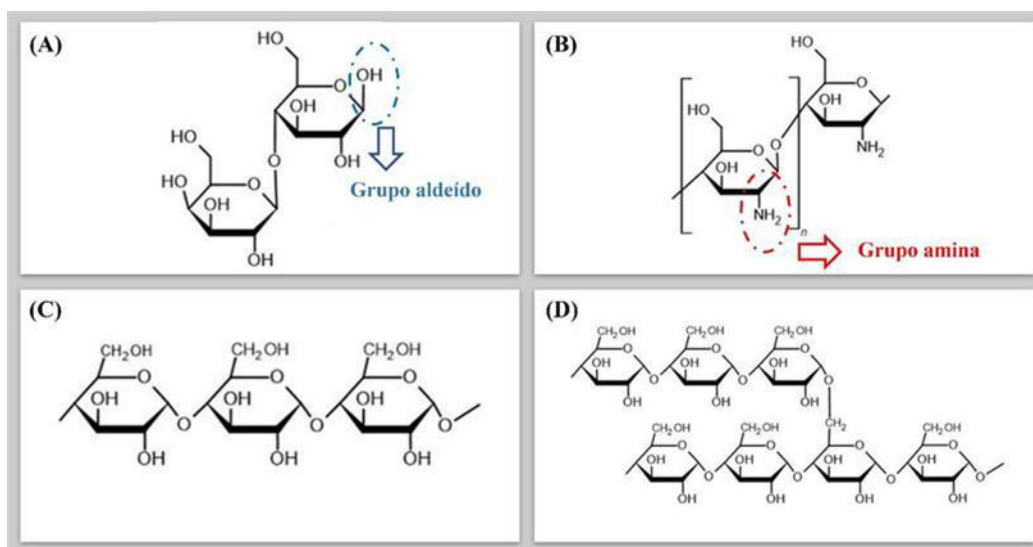
Tabela 3 - Transmissão de luz (%) das blendas hidrocoloidais de amido e quitosana, avaliados sob comprimentos de ondas de 200 a 800 nm para obter os resultados de transparência, opacidade e barreira à luz UV desses filmes.

Tratamento	Transmitância (%) ¹			%T ₆₀₀	Transparência (%T.mm ⁻¹)	Abs ₅₀₀	Opacidade (Abs.mm)
	UV - C	UV - B	UV - A				
B - 0	0,52	17,18	30,21	38,33	14,40	1,55	0,17
B - 25	0,03	2,35	21,72	30,52	13,50	1,50	0,17
B - 50	0,11	15,07	90,80	98,02	18,10	1,99	0,22
B - 75	0,10	12,18	76,07	86,19	17,60	1,96	0,22
B - 100	0,06	4,59	33,75	48,14	15,30	1,66	0,18

(¹) Percentagem média da transmitância na região do UV, sendo C (200 – 280 nm), B (280 – 315 nm) e A (315 – 400 nm); %T₆₀₀ é a percentagem da transmitância em 600 nm; Abs₅₀₀, absorvância em 500 nm. Fonte: Autores (2022).

A Tabela 3 mostra que a transparência dos filmes variou de 13,50 a 18,10 %T.mm⁻¹. No entanto, as amostras B-50 e B-75 apresentaram maiores níveis em relação a B-0 e B-100 (controles). O aumento da taxa de transparência desses filmes pode estar relacionado a dois fatores: (i) presença da lactose do soro de leite e (ii) interação intermolecular entre quitosana e amido. No primeiro fator, a lactose pode atuar como um agente plastificante na formação de filmes transparentes (Edrisi Sormoli et al., 2013). A interação da lactose (Figura 2A) com os biopolímeros, principalmente a quitosana (Figura 2B), pode promover a amorfização (ou enovelamento das cadeias poliméricas) dos materiais durante o processo *casting* dos filmes (Etxabide et al., 2015). No segundo fator, as interações intermoleculares são discutidas na literatura como agentes modificadores da organização das cadeias poliméricas (Akyuz et al., 2018; Bermúdez-Oria et al., 2019).

Figura 2 - Estrutura química da lactose (A), quitosana (B), amilose (C) e amilopectina (D).



Fonte: Autores (2022).

Na Figura 2 é possível observar a organização estrutural das cadeias dos biopolímeros utilizados na elaboração dos filmes. Além disso, a identificação dos principais grupos de interação química (aldeído e amina), os quais podem vir a promover fortes interações inter- e intramoleculares. Akyuz et al. (2018) mostram em seus estudos que o nível de transparência dos materiais com quitosana pode estar relacionado com a interação molecular amido-quitosana. Os autores acreditam que essas interações intermoleculares podem modificar a estrutura organizacional das cadeias de quitosana, promovendo o aumento das regiões amorfas. Bermúdez-Oria et al. (2019) observaram que o aumento da taxa de transparência dos filmes de quitosana

está relacionado com as ligações intermoleculares NH_3^+ (Figura 2B), com as cadeias livres de amilose (Figura 2C) e amilopectina (Figura 2D). Essas interações podem promover o impedimento da orientação das cadeias de amilose, mantendo seu estado amorfo.

Os filmes apresentaram baixos valores na opacidade, variando de 0,17 a 0,22 Abs.mm. A presença de regiões cristalinas nos filmes promove uma dispersão da luz, gerando opacidade no material (Ge et al., 2020). Contudo, as amostras B-50 e B-75 demonstraram um nível de opacidade maior em relação aos demais. Esse destaque pode estar relacionado à alta concentração de quitosana utilizada na blenda. Segundo a literatura, a quitosana apresenta um grau de cristalinidade entre 50 e 60% (Ioelovich, 2014). Dessa forma, pode ter ocorrido a formação de zonas cristalinas, provenientes do aumento da concentração de quitosana, o que proporcionou característica de opacidade nos filmes.

As embalagens alimentícias devem apresentar, para a manutenção da qualidade do alimento, propriedade de barreira sob os efeitos da luz, principalmente a radiação ultravioleta (UV) (Hajji et al., 2016). Esta propriedade pode estar relacionada aos parâmetros de opacidade e barreira à luz visível (Wang et al., 2020). Tais parâmetros nas embalagens podem ser benéficos: (i) transparência, na exposição do alimento para o consumidor; (ii) barreira à UV, quanto ao controle da qualidade e segurança alimentar; e (iii) opacidade e barreira à UV, na manutenção da vida útil do alimento (Wang et al., 2020, 2021).

A Tabela 3 apresenta os valores de transmitância dos filmes na região UV-A, UV-B e UV-C. O aumento da concentração de quitosana reduziu o índice de transmissão de luz UV dos filmes. A literatura mostra que a região entre 200 e 315 nm (UV-B e UV-C) corresponde à faixa de maior susceptibilidade para reação de oxidação lipídica (Cazón et al., 2019). Todas as amostras apresentaram baixo índice de transmitância nas regiões UV-B e UV-C, variando de 2,35-17,18% e 0,03-0,52%, respectivamente. Estes resultados podem estar associados à presença da proteína do soro de leite utilizado como fase dispersante dos biopolímeros. Filmes compostos com proteínas apresentam altas propriedades de barreira à luz UV como foi reportado por Mohammadi et al. (2018) e Tessaro et al. (2021). Dessa forma, todos os filmes podem ser considerados com alta barreira até 280 nm (UV-C). Além disso, na faixa de 280 e 315 nm (UV-B), a eficácia da barreira à luz UV dos filmes foi a seguinte: B-25 > B-100 > B-75 > B-50 > B-0, como apresentado na Tabela 3.

Na região UV-A (315-400 nm) houve um aumento nos valores médios de transmitância (Tabela 3). As amostras com 50% (m/m) (B-50) e 75% (m/m) (B-75) de quitosana apresentaram os maiores valores para transmissão, com 90,80 e 76,07%, respectivamente. Enquanto as amostras com 25% (m/m) (B-25) de quitosana e controles, B-0 e B-100, apresentaram valores inferiores a 34% de transmitância. Os elevados valores em B-50 e B-75, podem estar relacionados com a interação dos grupos amino da quitosana com os grupos aldeído da lactose (Figura 2A-B) presente na fase dispersa das blendas (Donati et al., 2005; Kurita, 2001). Esta interação pode ter ocorrido através da formação de ligações de hidrogênio, promovendo o envelhecimento das cadeias poliméricas, evitando a formação de sítios cristalinos (Etxabide et al., 2015). Este comportamento levou as amostras B-50 e B-75 a apresentarem altos valores de transmissão de luz UV-A e transparência (Tabela 3).

O expressivo aumento da transmitância dos filmes na região de luz visível, UV-vis (400 a 800 nm), pode estar relacionado ao baixo nível de dispersão da luz. Este aumento pode ter sido causado por reações intermoleculares entre os grupamentos amino (quitosana) e aldeído (lactose), através de ligações de hidrogênio, como explanado por Kurita (2001) e Donati et al. (2005). Além disso, a lactose pode estar atuando como agente plastificante, evitando a formação de sítios cristalinos da quitosana na blenda biopolimérica (Edrisi Sormoli et al., 2013; Etxabide et al., 2015). Dessa forma, os filmes B-50 e B-75 obtiveram altos valores médios de transmitância na região UV-vis entre 80 e 99%. Enquanto, B-25 apresentou menor valor médio de 20 a 35% (Figura 1), exibindo melhor comportamento de barreira à luz UV-vis. Esta barreira é importante na manutenção qualidade dos alimentos embalados, pois a luz UV é uma das responsáveis por processos oxidativos (foto-oxidação) que resulta na formação de radicais livres. Os efeitos da incidência dos raios UV sobre os alimentos pode resultar em deterioração oxidativa, perda de nutrientes, desenvolvimento de sabores e aromas indesejados (*off-flavor*)

(Mohammadi et al., 2018).

4. Conclusão

O uso do soro de leite líquido (resíduo agroindustrial lácteo) como solvente *eco-friendly* de matriz hidrocoloidal (amido e quitosana), proporcionou uma boa interação entre as matrizes, proporcionando a formação de filmes com espessura homogênea. Além disso, todas as blendas de filmes com quitosana apresentaram bons resultados nas propriedades ópticas (cor, opacidade e transparência) e barreira à radiação de luz ultravioleta. O tratamento com 25% (m/m) de quitosana (B-25) apresentou maior barreira à luz UV, com o menor valor médio de transmitância de luz na região UV-vis (200 a 400 nm). Na região de 200 a 315 nm que indica maior suscetibilidade a reações de oxidação lipídica nos alimentos, o B-25 apresentou melhor propriedade de barreira. Por fim, a cor dos filmes mostrou forte tendência a coordenada b^* (tonalidade amarela), B-25 a B-75, conforme foi aumentando a concentração de quitosana.

No contexto dos resultados obtidos, os filmes de blenda amido/quitosana à base de soro de leite apresentam potencial aplicação como embalagem para alimentos com diferentes níveis de fotossensibilidade, por exemplo, produtos lácteos ricos em lipídios. Os filmes hidrocoloidais obtidos demonstraram forte potencial tecnológico para uso e aplicação como embalagens *ecofriendly*, tendo em vista as matrizes poliméricas utilizadas (fontes renováveis) e o solvente verde utilizado (resíduo agroindustrial). No entanto, faz-se necessária a aplicação de estudos mais aprofundados da pesquisa, em termos das propriedades mecânicas, barreira à gases e vapor de água. Assim como, análises quanto à bioatividade dos filmes, como atividade antimicrobiana para fungos e bactérias (Gram positivas e Gram negativas), para posterior aplicação sobre um alimento com elevado teor lipídico para estudo da extensão da vida útil do produto sob condições controladas de armazenamento.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI-CNPq), patrocinador de grande parte dessa pesquisa de iniciação científica apresentada neste trabalho. Assim como ao Programa Institucional de Pós-Doutorado da Universidade do Estado do Amapá (PIPD-UEAP).

Referências

- Ahmed, M., Pickova, J., Ahmad, T., Liaquat, M., Farid, A., & Jahangir, M. (2016). Oxidation of lipids in foods. *Sarhad journal of agriculture*, 32(3), 230–238.
- Akyuz, L., Kaya, M., Mujtaba, M., Ilk, S., Sargin, I., Salaberria, A. M., Labidi, J., Cakmak, Y. S., & Islek, C. (2018). Supplementing capsaicin with chitosan-based films enhanced the anti-quorum sensing, antimicrobial, antioxidant, transparency, elasticity and hydrophobicity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 115, 438–446.
- Ali, A., & Ahmed, S. (2021). Eco-friendly natural extract loaded antioxidative chitosan/polyvinyl alcohol based active films for food packaging. *Heliyon*, 7(3), e06550.
- Argüello-García, E., Solorza-Feria, J., Rendón-Villalobos, J. R., Rodríguez-González, F., Jiménez-Pérez, A., & Flores-Huicochea, E. (2014). Properties of edible films based on oxidized starch and Zein. *International Journal of Polymer Science*, 2014, 1–9.
- Bermúdez-Oria, A., Rodríguez-Gutiérrez, G., Rubio-Senent, F., Fernández-Prior, Á., & Fernández-Bolaños, J. (2019). Effect of edible pectin-fish gelatin films containing the olive antioxidants hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenylglycol on beef meat during refrigerated storage. *Meat Science*, 148, 213–218.
- Bigi, F., Haghghi, H., Siesler, H. W., Licciardello, F., & Pulvirenti, A. (2021). Characterization of chitosan-hydroxypropyl methylcellulose blend films enriched with nettle or sage leaf extract for active food packaging applications – sciencedirect. *Food Hydrocolloids*, 120, 1-11.
- Campos-Requena, V. H., Rivas, B. L., Pérez, M. A., Garrido-Miranda, K. A., & Pereira, E. D. (2015). Polymer/clay nanocomposite films as active packaging material: Modeling of antimicrobial release. *European Polymer Journal*, 71, 461–475.

- Cazón, P., Vázquez, M., & Velazquez, G. (2019). Composite films with UV-barrier properties based on bacterial cellulose combined with chitosan and poly(vinyl alcohol): Study of puncture and water interaction properties. *Biomacromolecules*, 20(5), 2084–2095.
- Costa, R. A., Cavalcante, T. T. A., Melo, C. T. V., Barroso, D. L. A., Melo, H. M., Carvalho, M. G., & Júnior, F. E. A. C. (2018). Antioxidant and antibacterial activities of essential oil of *Lippia sidoides* against drug-resistant *Staphylococcus aureus* from food. *African Journal of Biotechnology*, 8, 232–238.
- Dalsgaard, T. K., Otzen, D., Nielsen, J. H., & Larsen, L. B. (2007). Changes in structures of milk proteins upon photo-oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(26), 10968–10976.
- Donati, I., Stredanska, S., Silvestrini, G., Vetere, A., Marcon, P., Marsich, E., Mozetic, P., Gamini, A., Paoletti, S., & Vittur, F. (2005). The aggregation of pig articular chondrocyte and synthesis of extracellular matrix by a lactose-modified chitosan. *Biomaterials*, 26(9), 987–998.
- Ebrahimi, S. E., Koocheki, A., Milani, E., & Mohebbi, M. (2016). Interactions between *Lepidium perfoliatum* seed gum – grass pea (*Lathyrus sativus*) protein isolate in composite biodegradable film. *Food Hydrocolloids*, 54, 302–314.
- Edrisi Sormoli, M., Das, D., & Langrish, T. A. G. (2013). Crystallization behavior of lactose/sucrose mixtures during water-induced crystallization. *Journal of Food Engineering*, 116(4), 873–880.
- Etxabide, A., Uranga, J., Guerrero, P., & de la Caba, K. (2015). Improvement of barrier properties of fish gelatin films promoted by gelatin glycation with lactose at high temperatures. *Lebensmittel-Wissenschaft Und Technologie [Food Science and Technology]*, 63(1), 315–321.
- Ferreira, D. F. (2011). Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia*, 35(6), 1039–1042.
- Ge, G., Lu, Y., Qu, X., Zhao, W., Ren, Y., Wang, W., Wang, Q., Huang, W., & Dong, X. (2020). Muscle-inspired self-healing hydrogels for strain and temperature sensor. *ACS Nano*, 14(1), 218–228.
- González Sandoval, D. C., Luna Sosa, B., Martínez-Ávila, G. C. G., Rodríguez Fuentes, H., Avendaño Abarca, V. H., & Rojas, R. (2019). Formulation and characterization of edible films based on organic mucilage from Mexican *Opuntia ficus-indica*. *Coatings*, 9(8), 506.
- Goyeneche, R., Agüero, M. V., Roura, S., & Di Scala, K. (2014). Application of citric acid and mild heat shock to minimally processed sliced radish: Color evaluation. *Postharvest Biology and Technology*, 93, 106–113.
- Grumezescu, V., Socol, G., Grumezescu, A. M., Holban, A. M., Ficaï, A., Truşcă, R., Bleotu, C., Balaure, P. C., Cristescu, R., & Chifiriuc, M. C. (2014). Functionalized antibiofilm thin coatings based on PLA–PVA microspheres loaded with usnic acid natural compounds fabricated by MAPLE. *Applied Surface Science*, 302, 262–267.
- Hajji, S., Chaker, A., Jridi, M., Maalej, H., Jellouli, K., Boufi, S., & Nasri, M. (2016). Structural analysis, and antioxidant and antibacterial properties of chitosan-poly (vinyl alcohol) biodegradable films. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(15), 15310–15320.
- Han, J. H., & Floros, J. D. (1997). Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 13(4), 287–298.
- Ioelovich, M. (2014). Crystallinity and Hydrophilicity of Chitin and Chitosan. *Journal of Chemistry*, 3, 7–14.
- Kanatt, S. R., Rao, M. S., Chawla, S. P., & Sharma, A. (2012). Active chitosan–polyvinyl alcohol films with natural extracts. *Food Hydrocolloids*, 29(2), 290–297.
- Khoshgozaran-Abras, S., Azizi, M. H., Hamidy, Z., & Baghrpoor-Fallah, N. (2012). Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of Aloe vera gel incorporation. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2058–2062.
- Kurita, K. (2001). Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1921–1971.
- Kurt, A., & Kahyaoglu, T. (2014). Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 104, 50–58.
- Lima, J. R., Garruti, D. D. S., Bruno, L. M., Araújo, Í. M. S., Nobre, A. C. O., & Garcia, L. G. S. (2017). Replacement of peanut by residue from the cashew nut kernel oil extraction to produce a type paçoca candy: Cashew kernel oil extraction residue. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(2), e12775.
- Loesdau, M., Chabrier, S., & Gabillon, A. (2014). Hue and saturation in the RGB color space. In *Lecture Notes in Computer Science* (pp. 203–212). Springer International Publishing.
- Mohammadi, R., Mohammadifar, M. A., Rouhi, M., Kariminejad, M., Mortazavian, A. M., Sadeghi, E., & Hasanvand, S. (2018). Physico-mechanical and structural properties of eggshell membrane gelatin- chitosan blend edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107(Pt A), 406–412.
- Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., Hosseini, S. M. H. (2010). Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry*, 122(1), 161–166.
- Oliveira, V. R. L., Monteiro, M. K. S., Santos, F. K. G., Leite, R. H. L., & Aroucha, E. M. M. (2018). Effect of drying temperature in biopolymeric films of cassava starch and its effect on wettability, water vapor barrier and mechanical properties. *Materials Science Forum*, 930, 270–275.
- Sies, H., & Stahl, W. (2003). Non-nutritive bioactive constituents of plants: lycopene, lutein and zeaxanthin. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research. Internationale Zeitschrift Fur Vitamin- Und Ernährungsforschung. Journal International de Vitaminologie et de Nutrition*, 73(2), 95–100.
- Silva, P. L., Gomes, A. M. M., Ricardo, N. M. P. S., & Machado, T. F. (2016). Preparation and characterization of phosphorylated starch blends with chitosan and polyvinyl alcohol. *Química Nova*.

- Tessaro, L., Luciano, C. G., Bittante, A. M. Q. B., Lourenço, R. V., Martelli-Tosi, M., & Sobral, P. J. A. (2021). Gelatin and/or chitosan-based films activated with “Pitanga” (*Eugenia uniflora* L.) leaf hydroethanolic extract encapsulated in double emulsion. *Food Hydrocolloids*, 113.
- Tomé, A. C., Soares, D. S. B., Pinto, E. G., & Oliveira, T. M. (2017). Biodegradable Films of Proteins of Milk Serum with pH 6.7 as Biscuit Packaging. *Colloquium Agrariae*, 213–221.
- Wang, Z., Tang, L., Lin, F., Shen, Y., Chen, Y., Chen, X., & Lu, B. (2020). Multi-Functional Edible Film with Excellent UV Barrier Performance and Accurate Instant Ion Printing Capability. *Advanced Sustainable Systems*, 4(7).
- Wang, Z. C., Qin, C. Q., Zhang, X., Wang, Q., Li, R. X., & Ren, D. F. (2021). Effect of whey protein isolate/chitosan/microcrystalline cellulose/PET multilayer bottles on the shelf life of rosebud beverages. *Food Chemistry*, 347.
- Wikström, F., Williams, H., Trischler, J., & Rowe, Z. (2019). The importance of packaging functions for food waste of different products in households. *Sustainability*, 11(9), 2641.
- Zhang, Y., & Han, J. H. (2006). Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, 71(6), E253–E261.
- Zheng, K., Xiao, S., Li, W., Wang, W., Chen, H., Yang, F., & Qin, C. (2019). Chitosan-acorn starch-eugenol edible film: Physico-chemical, barrier, antimicrobial, antioxidant and structural properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 344–352.