

Efeito do uso de NADES na obtenção de extrato de acerola e em misturas e filmes quitosana/gelatina e quitosana/amido

Fabiana Sayuri Urano Alves

Virginia C. A. Martins

Ana Maria de G. Plepis

Universidade de São Paulo – USP

fabianasayuriurano@usp.br

Objetivos.

Este trabalho tem como objetivo o preparo e caracterização de misturas e filmes de quitosana/gelatina e quitosana/amido contendo ácido lático ou NADES e/ou extrato de acerola obtido por extração com NADES. Os filmes de biopolímeros apresentam problemas como hidrofobicidade, baixa resistência mecânica e envelhecimento, dificultando sua aplicação na área alimentícia e de biomateriais. Para melhorar essas propriedades, modificações estruturais são feitas com a adição de outros compostos. A quitosana é utilizada por suas características ácidas e alta capacidade de ligação. A adição de extrato de acerola confere ação antioxidante, útil para preservação de alimentos e aplicações farmacológicas. No entanto, os solventes orgânicos usados na extração podem ser prejudiciais ao ambiente, sendo o NADES uma alternativa vantajosa, devido à sua baixa volatilidade, toxicidade insignificante, miscibilidade com água, viscosidade ajustável e possibilidade de formar solventes com ampla faixa de polaridade.

Métodos e Procedimentos

A quitosana foi obtida a partir de gládios de Lula *Doryteuthis spp* por desproteínização e desacetilação¹ e foi caracterizada por grau de acetilação via RMN e massa molar por SEC-MALS. Para gelatinização dos biopolímeros (gelatina, amido e pectina), foram utilizadas misturas aquosas a 2%. NADES foi preparado com cloreto de colina e ácido lático em proporção 1:1 e caracterizado por densidade, viscosidade e polaridade. A obtenção do extrato

de acerola ocorreu com banho de ultrassom a 45°C. Misturas 1:1 de quitosana/gelatina ou quitosana/amido, foram preparadas usando NADES ou ácido lático com ou sem extrato de acerola e denominadas:

QG-lático (quitosana/gelatina/ácido lático),

QA-lático (quitosana/amido/ ácido lático),

QG-NADES (quitosana/gelatina /NADES),

QA-NADES (quitosana/amido/ NADES),

QA-NADES-EXT (quitosana/ amido/ NADES/ extrato acerola),

QG-NADESEXT (quitosana/ gelatina/ NADES/ extrato acerola).

Filmes foram preparados pelo método de casting e caracterizados por FTIR-ATR, intumescimento em PBS, espessura, opacidade, MEV-FEG e taxa de transmissão de vapor de água. A reologia das misturas foi investigada para avaliar interações entre os biopolímeros, com a viscosidade das soluções sendo analisada por variação da taxa de cisalhamento. O conteúdo fenólico foi determinado pelo método Folin-Ciocalteu e a capacidade antioxidante foi avaliada por ensaio DPPH. A hidrofobicidade dos filmes foi analisada pelo ângulo de contato.

Resultados

O grau de acetilação da quitosana foi de 10,01% e a massa molar absoluta (M_w) foi $5,92 \pm 2,36 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, sendo uma quitosana de alta massa molar. No NADES os valores de densidades foram de acordo com os esperados ($1,13 \pm 0,01 \text{ g mL}^{-1}$)².

Para análise do NADES-EXT foi determinado a quantidade de fenólicos totais = $99,4 \pm 0,01 \text{ mg}$

GA/L, a capacidade antioxidante com o radical DPPH foi calculado o IC₅₀ = 117,32 mg/mL. A polaridade está ligada a capacidade de extração de compostos bioativos, não houve diferença comparado com o álcool 60%.

A tabela 1 mostra valores do estudo reológico dos géis.

Tabela 1: Dados do ensaio reológico de oscilação

Arquivo	γ_L	G' LVE	tan δ	G''-G' (3%defor.)
QG-lático	17,80 ± 2,36	0,84 ± 0,02	4,01 ± 0,06	2,65 ± 0,33
QG-NADES	24,54 ± 2,4	1,65 ± 0,06	2,93 ± 0,06	3,15 ± 0,08
QG-NADES-EXT	9,34 ± 5,9	0,18 ± 0,01	6,52 ± 0,5	1,00 ± 0,01
QA-lático	14,71 ± 1,8	6,55 ± 0,09	1,83 ± 0,01	5,34 ± 0,02
QA-NADES	15,82 ± 0,005	2,55 ± 0,2	2,39 ± 0,3	3,68 ± 0,05
QA-NADES-EXT	15,83 ± 0,002	5,89 ± 0,1	1,72 ± 0,01	4,33 ± 0,3

O QG e QA apresentaram valores de tan δ maiores que 1, indicando comportamento mais viscoso do que elástico, sendo os QA de menor viscosidade. O gel QG-NADES teve o maior valor de γ_L , ou seja, maior resistência à deformação, e o QG-NADES-EXT menor resistência, devido ao extrato. Os géis de QA apresentaram valores maiores de G' LVE, indicando uma estrutura mais rígida e elástica. No FTIR-ATR dos filmes, a gelatina, amido e quitosana, foram observadas bandas largas entre 3000 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹, associadas aos estiramentos O-H e N-H. As bandas de amida I e II aparecem em 1640 cm⁻¹ e 1560 cm⁻¹, respectivamente. Para o NADES teve bandas características de OH e grupos (CH₃)₃ - N foram identificadas³. Os filmes QG apresentaram espessura maior que os filmes QA. Nas propriedades ópticas, os filmes com ácido láctico e NADES exibiram menor opacidade do que os com extrato. Todos os filmes foram hidrofílicos, com ângulos de contato inferiores a 90°. O filme QG-Lático apresentou o menor valor de permeabilidade ao vapor de água (PVA) (2,58E-10 g m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹), indicando uma boa barreira contra umidade. A incorporação de extrato no filme QG-NADES diminuiu a permeabilidade (7,67E-10 g m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹). No

ensaio de intumescimento que analisa as interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, os filmes com extrato tiveram menor absorção em comparação aos outros filmes, devido às propriedades reticulantes do extrato. As fotomicrografias por MEV-FEG (Figura 1) mostraram filmes lisos e homogêneos.

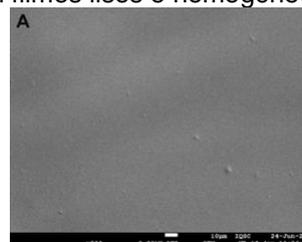


Figura 1: Fotomicrografia do QG-lático (aumento 500x).

Conclusões

Concluiu-se que foi possível preparar o NADES a partir da mistura de ácido láctico com cloreto de colina e os parâmetros de polaridade, densidade e viscosidade, mostraram que é um solvente alternativo para fazer a extração de fenólicos a partir da farinha de acerola. Os ensaios reológicos mostraram que as misturas QG e QA com ácido láctico ou NADES e/ou extrato são géis de comportamento majoritariamente viscoso. Foi possível preparar filmes com QG e QA contendo ácido láctico ou NADES e/ou extrato de acerola. Sua caracterização por FTIR-ATR comprovou a adição efetiva do NADES para fazer os filmes. No ensaio de intumescimento o extrato apresentou-se como agente reticulante e no ensaio de ângulo de contato os filmes se mostraram hidrofílicos, ou seja, tem alta afinidade com a água.

Referências

- HORN, M., et al, Carbohydrate Polymers, 77, 239-243, 2021
- BERTOLO, M. R. V.; MARTINS, V. C. A.; PLEPIS, A. M. G.; BOGUSZ JUNIOR, S. Utilization of pomegranate peel waste: Natural deep eutectic solvents as a green strategy to recover valuable phenolic compounds. Journal of Cleaner Production, v. 327, p. 129471, 2021.
- CONSTANTINO, M. G. Química Orgânica Curso Básico Universitário - Volume 3. 1 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008. 592 p.