

Área: Ciência de Alimentos

ESTUDO ESTRUTURAL DA MICROENCAPSULAÇÃO DE ÁCIDOS FENÓLICOS EM QUITOSANA POR FTIR

Suzane Rickes da Luz, Cleonice Gonçalves da Rosa*, Michael Ramos Nunes, Caroline
Dellinghausen Borges, Rui Carlos Zambiasi

Laboratório de Cromatografia-DCTA-FAEM-UFPEL.

Laboratório de Sólido e Superfícies-IQ-UFRGS.

**E-mail: cleorosaqm@yahoo.com.br*

RESUMO

Os ácidos fenólicos como ácido gálico, ácido elágico e ácido p-hidroxibenzoico encontrados em grande abundância no reino vegetal conferem propriedades antioxidantes aos alimentos. Embora esses compostos apresentem essas propriedades, em condições extremas de pH, temperatura e luminosidade se tornam facilmente suscetíveis a degradação. Uma maneira de proteger esse compostos das condições ambientais encontradas muitas vezes no processamento de alimentos é a microencapsulação. Na presença de biopolímeros como quitosana, esses compostos são protegidos do meio exterior podendo ter um prolongamento da sua vida útil. Estudos como FTIR é uma maneira de comprovar a eficiência dessa técnica.

Palavras-chave: encapsulamento, ácidos fenólicos, polímeros.

1 INTRODUÇÃO

Os ácidos fenólicos caracterizam-se por apresentar um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula, conferindo propriedades antioxidantes. Os ácidos hidroxibenzóicos incluem os ácidos gálico, elágico, p-hidroxibenzóico, protocatecuico, vanílico e sirínico, que têm estrutura comum, C6-C1 (Angelo, Jorge, 2007). O ácido gálico (3,4,5-tri ácido benzóico), (GA) é um ácido hidrozibenzóico, biossintetizado a partir das vias do acetato e do chiquimato. É encontrado em grande abundância no reino vegetal, destacando sua presença em pequenos frutos, frutas

cítricas, cereais, chá, vinho e plantas aromáticas. Este ácido apresenta-se na forma livre (como um pó orgânico, incolor e cristalino), na forma de ésteres e sais, onde são chamados de galatos e também fazendo parte da estrutura de elagitanos, como o ácido elágico, constituindo os taninos hidrolisáveis. O ácido elágico (ácido hexahidroxidiphenic dilactone) é encontrado em pequena quantidade na sua forma pura, e mais abundante na forma de moléculas mais complexas, formado a partir de várias unidades de ácido gálico e outros compostos (Fazary, Taha, Ju, 2009). Outro ácido hidroxibenzoico de grande importância nos alimentos é o ácido p-hidroxibenzoico (sodium 4-hidroxi-benzoato) (Ap-H), este tendo sido identificado como efetivo antioxidante. A rota biossintética desse composto fenólico ainda não foi totalmente elucidada, estudos afirmam que algumas plantas acumulam esse composto na parede celular e em seu citoplasma (Chakraborty, Das, Dey, Mitra, 2006). Embora os ácidos fenólicos sejam efetivos antioxidantes, em condições extremas de pH, temperatura e luminosidade, estes compostos são suscetíveis a degradação. Uma maneira de proteger esses compostos das condições ambientais, encontradas muitas vezes no processamento de alimentos, é a microencapsulação. Na presença de biopolímeros como quitosana, esses compostos são protegidos do meio exterior, podendo ter um prolongamento da sua vida útil. O objetivo desse trabalho foi avaliar a encapsulação dos ácidos fenólicos por FTIR na presença de quitosana.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAL E MÉTODOS

2.1.1 Materiais

Quitosana-peso molecular médio (Q) (Sigma Aldrich), ácido gálico (AG) (Fluka), ácido elágico (AE) (Fluka) e ácido p-hidroxibenzoico (Ap-H) (Sigma Aldrich). Outros produtos químicos e solventes utilizados foram de grau analítico.

2.1.2 Preparação da microencapsulação dos ácidos hidroxibenzoicos na presença de quitosana.

O complexo foi preparado na presença de AG/Q; AE/Q e Ap-H/Q de acordo com o método de liofilização descrito por Wang, Cao, Sun and Wang (2011); Pralhad and Rajendrakumar (2004) com algumas modificações. A microencapsulação foi realizada com Q (0,003 mol) e AG (0,003 mol); AE (0,003 mol) e Ap-H (0,003 mol), posteriormente diluídos em 50 mL de água. A mistura foi agitada e sonicada alternadamente por 5h em temperatura ambiente e posteriormente deixado em repouso por 12h. A solução foi congelada a -80°C por 24h, com posterior liofilização em equipamento LIOBRAS-modelo L101 até a obtenção de pó.

2.1.3 Preparação da mistura física de ácido gálico em β -ciclodextrina, quitosana e xantana

A mistura física foi obtida pela homogeneização de AG/Q; AE/Q e Ap-H/Q na proporção de 1:1 com auxílio de grau e pistilo

2.1.3 Caracterização físico química

2.1.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR do AG, AE, Ap-H, Q e AG/Q; AE/Q e Ap-H/Q mistura física e dos complexos foram obtidos entre 4500 e 500 cm^{-1} (região do infravermelho), em equipamento Shimadzu, modelo Prestige 21 com 40 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Cada amostra foi triturada na presença de KBr (2 mg de amostra por 200 mg de KBr seco) e em seguida formado as pastilhas com tamanho em torno de 1 mm.

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

FTIR é uma técnica útil usada para confirmar a formação de um complexo durante a encapsulação. Os espectros FTIR do AG, Q, AG/Q mistura física e complexo (fig. a); AE, Q,

AE/Q mistura física e complexo (fig. b) e Ap-H, Q, Ap-H/Q mistura física e complexo (fig c) estão mostrados abaixo.

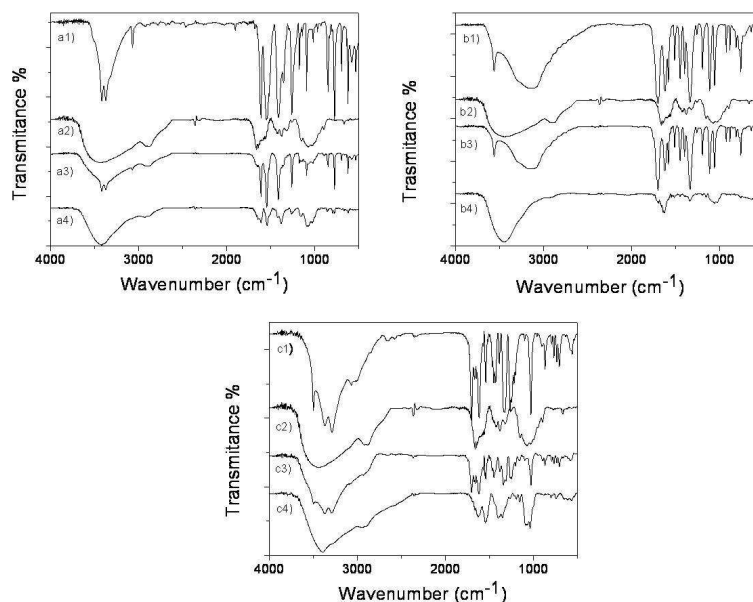


Figura 1: Espectros de FTIR: (a2), b2), c2)) quitosana, (a1) ácido p-hidroxibenzóico, (b1) ácido elágico, (c1) ácido gálico, (a3) ácido p-hidroxibenzoico e quitosana mistura física, (a4) ácido p-hidroxibenzoico encapsulado, (b3) ácido elágico e quitosana mistura física, (b4) ácido elágico e quitosana encapsulado, (c3) ácido gálico e quitosana mistura física e (c4) ácido gálico e quitosana encapsulado.

No espectro de FTIR da quitosana (fig a2, b2 e c2) observa-se bandas características dos grupos presentes na estrutura do polímero: 3420 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações OH; 2923 e 2877 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações C-H; 1619 cm^{-1} atribuída a absorção da carbonila do grupo $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$; 1 cm^{-1} referente a deformação do grupo NH_2 ; 1443 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação $-\text{CN}$ de amida; 1378 cm^{-1} correspondente a pequena vibração do C-H do grupo CH_3 referente ao grupo acetoamido presente em pequena proporção na cadeia polimérica e 1342 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $-\text{CN}$ de grupos amino. As bandas em 1135 cm^{-1} (estiramento assimétrico da ligação C-O-C), 1070 e 1033 cm^{-1} (vibrações envolvendo as ligações C-O de álcool primário) são características da estrutura sacarídica da quitosana.

O espectro do ácido gálico (fig c1) é constituído por bandas de absorção de destaque de grupos hidroxila (3487 cm^{-1}), a presença do grupo COOH (1701 cm^{-1}), e um núcleo aromático (1606 cm^{-1} , 1535 cm^{-1} , 1327 cm^{-1} e 1259 cm^{-1}). Absorção de 1442 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} é um indicativo de deformações e vibrações CH do anel aromático. O espectro de FTIR de AG/Q da mistura física (fig. c3) não diferem daquelas dos componentes individuais. No entanto, o espectro de FTIR do encapsulamento AG/Q (fig. c4) não apresentam características semelhantes as do GA puro. As bandas localizadas em 1606 , 1535 , 1259 , 144 , 1442 cm^{-1} foram deslocadas de posição e diminuído a intensidade da banda, enquanto as bandas em 1327 cm^{-1} desaparecido totalmente. O pico largo em torno de 3487 cm^{-1} no espectro do complexo GA / C aumentou de intensidade, devido ao aumento do número de grupos hidroxila.

No espectro do ácido elágico (fig. b1), as absorções principais estão relacionadas as bandas de vibração que correspondem aos grupos OH, C=O, C-O-C bem como para as ligações CH, e as vibrações do anel aromático. O exame do espectro revela uma valência de vibração que corresponde aos grupos hidroxila νOH , que aparece em $\sim 3160\text{ cm}^{-1}$. Uma banda de distorção de δOH aparece em 1338 cm^{-1} . Uma banda de valência de vibração $\nu\eta\text{-OH}$ aparece em 1193 cm^{-1} . Também nota-se a presença de uma pequena banda em 3554 cm^{-1} a qual é atribuída a presença de das ligações CH pertencentes ao anel aromático. Sinais de estiramento de anel aromático também são observados em 1512 cm^{-1} . No espectro da mistura física (fig. b3) é possível observar que parte do ácido elágico não foi envolvida pela cobertura com o polímero e os sinais devido aos anéis aromáticos como em 3560 cm^{-1} e 1512 cm^{-1} ainda podem ser observados. Já no espectro da encapsulação do ácido elágico com a quitosana (fig. b4), os sinais do ácido elágico desaparecem, restando apenas os sinais relativos a quitosana. Dessa forma é possível concluir que o material foi totalmente encapsulado pela quitosana, usada como material de parede.

No espectro do ácido p-hidroxibenzoico (fig a1) têm-se a presença de uma banda de distorção de δOH em 3300 cm^{-1} . Sinais de ligação de CH pertencente a anel aromático podem ser observados em 3425 , 3371 e 3070 cm^{-1} . Os sinais devido a ligação C-O podem ser visualizados em 1093 cm^{-1} . Em 1411 , 1543 e 1612 cm^{-1} observam-se bandas devido aos estiramentos do anel aromático. No espectro da mistura física (fig. a3), observa-se que as bandas atribuídas ao ácido p-hidroxibenzoico, não desaparecem, situação essa que se repetiu com os outros compostos, conforme mostrado anteriormente. Os sinais de 1417 , 1612 e 1543

cm⁻¹ atribuídos aos estiramentos de anel aromático ainda são observados, bem como os sinais de ligação CH do anel. No momento em que foi obtido a encapsulação (fig. a4), observa-se a diminuição dos sinais atribuídos aos estiramentos do anel aromático do ácido p-hidroxibenzoico. Já os sinais de ligação CH do anel desaparecem, mostrando que o material de cobertura, no caso a quitosana, envolveu totalmente o ácido p-hidroxibenzoico.

3 CONCLUSÃO

Apartir do trabalho realizado, é possível concluir através dos resultados encontrados por FTIR que o estudo do encapsulamento de ácidos fenólicos na presença de quitosana é promissor. Os espectros dos materiais encapsulados não mostraram novos picos, indicando que ligações químicas não foram criadas na formação dos complexos.

REFERÊNCIAS

- ANGELO, P, M. JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 66, n. 1, p. 232-240, 2007.
- CHAKRABORTY, M. DAS, K. DEY, G. MITRA, A. Unusually high quantity of 4-hydroxybenzoic acid accumulation in cell wall of palm mesocarps. *Biochemical Systematics and Ecology*, v. 34, p. 509-513, 2005.
- FAZARY, A. E. TAHA, M. JU, Y-H. Iron Complexation Studies of Gallic Acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 54, p. 35-42, 2009.
- PRALHAD, T. RAJENDRAKUMAR, K. Study of freeze-dried quercetin–cyclodextrin binary systems by DSC, FT-IR, X-ray diffraction and SEM analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 34, p. 333-339, 2004.
- WANG, J. CAO, Y. SUN, B. WANG, C. Characterisation of inclusion complex of trans-ferulic acid and hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Food chemistry*, v. 124, p. 1069–1075, 2011.