



COMPARAÇÃO DA ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES POLIMÉRICAS DE AMIDO/TOCOFEROL E QUITOSANA/TOCOFEROL

Laura F. Ferreira*¹, Lucas B. Luvizaro², Anny Manrich³, Maria A. Martins³, Mário G. Júnior⁴, Marali V. Dias²

1 - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, MG

2 - Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, MG

3 - Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

4 - Departamento de Eletromecânica, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Araxá, MG

* autor correspondente: laurassa.ff@gmail.com

Resumo: O tocoferol apresenta ação antioxidante e desempenha função ativa ao ser incorporado em biopolímeros. O uso da técnica de cavitação por meio de sonda ultrassônica facilita a incorporação e aumenta a estabilidade da emulsão. Neste trabalho, avaliou-se a estabilidade de suspensões de amido/tocoferol e quitosana/tocoferol obtidas por meio de diferentes energias (960, 1920 e 3840 J.mL⁻¹), através dos ensaios de índice de polidispersividade (IPD), potencial zeta (ζ) e diâmetro médio de partículas (DMP). Não foi observado diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de IPD, cujo valor médio encontrado foi de cerca de 0,3. As suspensões de amido/tocoferol apresentaram DMP menor que as suspensões quitosana/tocoferol, porém, em valores absolutos, as suspensões de quitosana/tocoferol apresentaram valores de ζ maior que as suspensões de amido/tocoferol, ou seja, os tratamentos com quitosana/tocoferol, independentemente da energia aplicada durante a cavitação, apresentaram maior estabilidade.

Palavras-chave: Potencial zeta; antioxidante; emulsão.

Abstract: Tocopherol show antioxidant activity and plays an active role, when incorporated into biopolymers. The use of technical cavitation by ultrasonic probe facilitates the incorporation and increases the stability of the emulsion. In this work, the stability of starch/tocopherol and chitosan/tocopherol suspensions obtained by different ultrasonic agitation energies (960, 1920 and 3840 J.mL⁻¹) was evaluated through the zeta potential, polydispersity index, and average particle diameter. No significant difference ($p > 0.05$) was observed between the samples for polydispersity index, whose the mean value was about 0.3. The starch/tocopherol treatments had lower particle diameter than the chitosan/tocopherol treatments, however, in absolute values, the treatments with chitosan/tocopherol show zeta potential values higher than the starch/tocopherol treatments, i.e. treatments with chitosan/tocopherol, independent of the energy applied during the cavitation, presented greater stability.

Keywords: Zeta potential; antioxidant; emulsion.

Introdução

Pesquisas vêm sendo realizadas para incorporação de α -tocoferol em biopolímeros com o intuito de auxiliar na conservação de alimentos, tanto na forma de filmes poliméricos, quanto na forma de revestimentos, tendo sido observado sucesso quanto ao efeito antioxidante contra oxidação lipídica [1-5].

Nanoemulsões podem ser geradas pelo uso de ondas ultra-sônicas de ultra-som de alta intensidade em líquidos. O tratamento utilizando ultrassom facilita a dispersão das cadeias poliméricas auxiliando na formação de uma suspensão homogênea [6]. Essas ondas podem gerar

temperaturas locais muito elevadas, da ordem de 5000 K e pressões locais que podem chegar até 2000 atm. Partículas agregadas podem ser divididas e redispersas em meio aquoso obtendo estabilidade a longo prazo de compósitos de polímero/nanopartículas [7].

O potencial zeta reflete o a diferença de tensão elétrica entre a superfície de cada partícula e sua suspensão líquida, o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão. Em módulo, um valor de potencial zeta relativamente alto é importante para uma boa estabilidade físico-química de suspensões coloidais, pois fortes forças repulsivas tendem a evitar a agregação em função das colisões ocasionais de nanopartículas adjacentes [8].

Material e métodos

Material

Quitosana, fornecida pela Polymar Ciência e Nutrição S / A. Ácido cítrico fornecido pela Pró-químios. Amido modificado de mandioca, fornecido pela Cassava S/A. Glicerol fornecido pela Sigma-Aldrich. α -Tocoferol fornecido pela DMS nutrition.

Delineamento experimental

Foi realizada delineamento inteiramente casualizado em que os fatores estudados foram a energia de cavitação gerada por sonda ultrasônica e tipo de biopolímero, sendo os valores de energia ajustados para 960, 1920 e 3840. Os tipos de biopolímero foram amido (A) e quitosana (Q).

Desenvolvimento das suspensões poliméricas

As suspensões de quitosana foram preparadas por meio de adaptações das metodologias [9, 10]. 2,0% (p/p) de quitosana foi dispersa em solução aquosa de ácido cítrico a concentração de 1,6 % (p/p). A suspensão permaneceu em repouso por 2h para hidratação do polímero. Posteriormente as suspensões foram homogeneizadas em homogeneizador Ultra-turrax a 1200 rpm à 25 °C durante 5 minutos. Em seguida foram filtradas em organza para retirada de partículas que não se solubilizaram.

As suspensões de amido foram preparadas dispersando amido modificado de mandioca a 3% (p/p) em água destilada acrescentando-se 2% (m/m) de glicerol, em relação a massa seca de amido. As suspensões foram agitadas em agitador magnético a 750 rpm sob aquecimento até temperatura de gelatinização (70 °C) e mantida a agitação por mais 5 min nesta temperatura [11]. Foi realizada a dispersão de 10% (p/p) de α -tocoferol em 50 mL de suspensão de cada tratamento em agitador Ultra-turrax (T 25, Ika-werke, Germany) por 45 min a 1500 rpm seguido de cavitação ultrasônica em equipamento Sonifier Cell Disruptor Branson - Model 450D, Manchester, UK, com potência de 400 W por 15 min com amplitudes de 20, 40 e 60% [12] correspondente a energias de 960, 1920 e 3840 J.mL⁻¹, respectivamente, conforme equação 1 [13]:

$$EA = \frac{Pxt}{V} \quad (1)$$

Em que, EA é a energia ultrasônica aplicada à amostra (J.mL⁻¹); P é a potência emitida pelo aparelho (W); t é o tempo de agitação ultrasônica (s) e V é o volume de suspensão (mL).

Tamanho de partícula, índice de polidispersividade e potencial zeta

Distribuições de tamanho de partículas foram medidas utilizando um instrumento de dispersão dinâmica de luz (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido), com um feixe de laser (633 nm) a um ângulo de 90°. Antes das medições, para se evitar a multiplicação dos efeitos de dispersão a fim de assegurar o livre movimento Browniano das partículas, as amostras foram diluídas (x 100) utilizando uma solução tampão (pH 3,0). O diâmetro médio das partículas (DMP) e índice de polidispersibilidade (PDI) foram calculados a partir da distribuição de tamanho de partícula e os valores de potencial zeta foram determinados pela medição da mobilidade eletroforética, a 25 °C expressos em mV. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente [14].

Análise estatística

Para análise dos resultados, foi realizado a análise de variância e as médias foram comparadas entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade, pelo software SISVAR®.

Resultados e Discussão

Não foi observado diferença significativa ($p > 0,05$) entre as amostras para IPD (Tabela 1), sendo o valor médio encontrado de cerca de 0,3. Segundo Lemarchand e colaboradores [15], valores de IPD da ordem de 0,3, ou abaixo, indicam uma distribuição homogênea de tamanho das partículas dispersas na suspensão, o que é interessante para garantir ação antioxidante dos revestimentos de forma homogênea para todos os grãos.

Não foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) para interação polímero e energia ultrassônica no DMP e ζ . Observou-se diferença significativa apenas para os tipos de polímeros (Tabela 1).

Tabela 1 -Valores médios encontrados de diâmetro das partículas (nm) e potencial zeta (mV) das suspensões de amido/tocoferol e quitosana/tocoferol submetidas a diferentes energias ultrassônicas.

Índice de polidispersibilidade			
Polímero	Energia ultrassônica		
	960 J.mL ⁻¹	1920 J.mL ⁻¹	3840 J.mL ⁻¹
Amido	0,4 ^{aA} (±0,06)	0,34 ^{aA} (±0,04)	0,27 ^{aA} (±0,05)
Quitosana	0,36 ^{aA} (±0,1)	0,37 ^{aA} (±0,06)	0,35 ^{aA} (±0,13)
Diâmetro médio de partículas (nm)			
Polímero	Energia ultrassônica		
	960 J.mL ⁻¹	1920 J.mL ⁻¹	3840 J.mL ⁻¹
Amido	338,2 ^{aA} (±94,8)	239,6 ^{aA} (±60,7)	188,6 ^{aA} (±6,6)
Quitosana	397,2 ^{bA} (±35,5)	483,7 ^{bA} (±72,3)	505,6 ^{bA} (±38)
Potencial zeta (mV)			
Polímero	Energia ultrassônica		
	960 J.mL ⁻¹	1920 J.mL ⁻¹	3840 J.mL ⁻¹
Amido	14,1 ^{aA} (±1,4)	15,4 ^{aA} (±2,4)	15,9 ^{aA} (±0,2)
Quitosana	28,9 ^{bA} (±0,8)	29,8 ^{bA} (±0,4)	28,5 ^{bA} (±0,5)

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os tratamentos com amido apresentaram DMP menor que os tratamentos com quitosana, não havendo em nenhum dos tratamentos a formação de nanoestruturas, uma vez que vários

pesquisadores, a exemplo de Yokel & Macphail [16] defendem a ideia de que materiais nanométricos ou nanoestruturas, devem apresentar pelo menos uma de suas dimensões com tamanho inferior a 100 nanômetros.

Em valores absolutos, os tratamentos com quitosana apresentaram valores de potencial zeta maior que os tratamentos com amido.

O ζ reflete as mudanças na interface das partículas quando em contato com meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de íons presentes no meio aquoso. Assim, quanto maior o potencial na superfície das partículas, maior a repulsão entre as mesmas, e conseqüentemente, mais difícil de se aglomerarem. Portanto, a estabilidade da emulsão se relaciona com o aumento do ζ em valores absolutos [12,17 e 18].

Com base nos valores absolutos de ζ observados para cada polímero, pode-se afirmar que as emulsões quitosana/tocoferol apresentaram maior estabilidade que as emulsões amido/tocoferol, independente da energia ultrassônica aplicada.

Conclusões

As emulsões de quitosana/tocoferol apresentaram maior estabilidade que as emulsões de amido/tocoferol independente da energia de ultrassônica aplicada.

Não houve formação de nanopartículas, as suspensões de amido/tocoferol apresentaram partículas menores que as suspensões de quitosana/tocoferol.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e a Embrapa Instrumentação.

Referências Bibliográficas

1. Georgantelis, D. *et al. Meat Science*. 2007, 2, Vol. 75, 256–264.
2. Han, J. H.; Hwang, H. M.; Min, S.; Krochta, J. M. *J. Food Sci.* 2008, 8, Vol. 73, 349-355.
3. Granda-Restrepo, D., Soto-Valdez, H., Peralta, E., Troncoso-Rojas, R., Vallejo-Galland, B., Gámez-Meza, N., Graciano-Verdugo, A.Z. *Food Research International*, 2009, 42(10), 396.
4. Marcos, B.; Sárraga, C.; Castellari, M.; Kappen, F.; Schennink, G.; Arnau, J. *Food Packag. Shelf Life* 2014, 2, Vol. 1, 140-150.
5. Zambrano-Zaragoza, M. L.; Mercado-Silva, E.; Del Real L., A.; Gutiérrez-Cortez, E.; Cornejo-Villegas, M. A.; Quintanar-Guerrero, D. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2014, Vol. 22, 188–196.
6. W. Cheng; J. Chen; D. Liu; X. Ye; F. Ke *Carbohydr. Polym.* 2010, 3, Vol. 81, 707-711.
7. C. Wang; Q. Wang; X. Chen. *Macromol. Mater. Eng.* 2005, 290(9), 920.
8. S. R. Schaffazick; S. S. Guterres; L. L. Freitas; A. R. Pohlmann. *Quim. Nova*. 2003, 26(5), 726.
9. M. V. Dias, et al. *Food Chem.* 2014, Vol. 165, 323-329.
10. Liu, K.; Liu, J.; Li, H.; Yuan, C.; Zhong, J.; Chen, Y. *Sci. Hortic. (Amsterdam)*. 2016, Vol. 198, 1-11.
11. Soares, N. F. et al. *Revista Ceres*, 2007, 54 (314), 383.
12. C. Ren; E. Y. Park; J. Y. Kim; S.-T. Lim *LWT - Food Science and Technology*, 2016, 68., 589.
13. B. T. Christensen *Acta Agriculturae Scandinavica*, 1985, 35 (2), 175.
14. Jadhav, A. J.; Holkar, C. R.; Karekar, S. E.; Pinjari, D. V.; Pandit, A. B. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 23, 201.

15. C. Lemarchand; P. Couvreur; C. Vauthier; D. Costantini; R. Gref *International Journal of Pharmaceutics*, 2003, 254, 77.
16. R. A. Yokel; R. C. Macphail. *Journal of Occupation Medicine and Toxicology*, 2011, 6(7), 1.
17. C.-E Park,.; D. Park; B. Kim *Food Science and Biotechnology*, 2015, 24(5), 1725.
18. A. Aresta; C. D. Calvano; A. Trapani; C. G. Zambonin; E. Giglio *Journal of NanoparticleResearch*, 2014, 16(2), 2229.