

**ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE MICROPARTÍCULAS DE ÓLEO DE PEQUI
(*CARYOCAR CORIACEUM* WITTM.) EM MATRIZ POLIMÉRICA DE ALGINATO E
QUITOSANA¹**

*THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS MICROPARTICLES PEQUI OIL (*CARYOCAR
CORIACEUM* WITTM.) IN A POLYMERIC MATRIX OF ALGINATE AND CHITOSAN*

Rachel Menezes Castelo

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-4868-4371>

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5540142750028014>

Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, Brasil

E-mail: rachel.menezes@aluno.uece.br

Luana Carvalho da Silva

Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-2921-8719>

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8459288295039709>

Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, Brasil

E-mail: lu_luanacarvalho@hotmail.com

Joana de Barros Alexandre

Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-1059-3914>

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5267136809442425>

Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, Brasil

E-mail: joaninha.alexandre10@gmail.com

Gabrielle Albuquerque Freire

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-7730-0795>

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0459732020275664>

Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, Brasil

E-mail: gabi.a.freire@hotmail.com

Tiago Linhares Cruz Tabosa Barroso

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-0133-2969>

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9071332119203661>

Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil

E-mail: tiagohogas@gmail.com

Roselayne Ferro Furtado

Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-4616-7888>

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4463527486987067>

Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, Brasil

E-mail: roselayne.furtado@embrapa.br

¹ Artigo advindo dos Anais do I Simpósio de Meio Ambiente e Energia (I SiMAE) – Fortaleza, CE

RESUMO

Óleo de pequi apresenta em sua constituição altos teores de substâncias antioxidantes, compostos fenólicos, vitamina A e E, substâncias essas sensíveis a presença de luz e oxigênio. A fim de proporcionar maior estabilidade a esses compostos, as técnicas de microencapsulação vêm sendo aplicadas. Micropartículas apresentam diferentes características a depender da matriz, da técnica de microencapsulação e do método de secagem utilizados. Estabilidade térmica das micropartículas resultantes é sempre importante para aplicações a nível industrial. O objetivo desse trabalho foi realizar análise termogravimétrica (TGA) de micropartículas de óleo de pequi (OP) com matrizes de quitosana (QT)/ alginato (AG) e de alginato submetidas as secagens em estufa e por liofilização. A perda de massa percentual foi calculada em relação ao tempo. As microcápsulas de QT/AG/OP apresentaram maior temperatura e entalpia de degradação do que AG/OP, podendo inferir assim que a complexação eletrolítica de QT/AG resultou em melhor estabilidade térmica. Independentemente do método de secagem aplicado, as partículas de QT/AG/OP apresentaram o primeiro pico de degradação em 375 °C, sendo esta matriz de polissacarídeo adequada para a proteção do óleo em termos de resistência térmica.

PALAVRAS-CHAVE: Encapsulamento. Gelificação iônica. Degradação Térmica.

ABSTRACT

Pequi oil has high level of antioxidant substances, phenolic compounds, vitamin A and E, substances that are sensitive to the presence of light and oxygen. In order to provide greater stability to these compounds, microencapsulation techniques have been applied. Microparticles have different characteristics depending on the matrix, the microencapsulation technique and the drying method used. Thermal stability of the resulting microparticles is always important for industrial applications. The objective of this work was to perform thermogravimetric analysis (TGA) of pequi oil microparticles (OP) with chitosan (QT) / alginate (AG) and alginate matrixes submitted to oven drying and freeze drying. The percentage weight loss was calculated over time. The QT/AG/OP microcapsules showed a higher temperature and enthalpy of degradation than AG/OP, thus the electrolytic complexation of QT/AG resulted in better thermal stability. Regardless of the drying method applied, the QT/AG/OP particles showed the first degradation peak at 375 °C, thus this matrix was suitable for oil protection in terms of thermal resistance.

KEYWORDS: Encapsulation. Ionic Gelation. Thermal degradation.

INTRODUÇÃO

O pequizeiro (*Caryocar coriaceum* Wittm.) é uma espécie arbórea nativa do cerrado brasileiro pertencente à família Caryocaraceae (ASCARI; TAKAHASHI; BOAVENTURA, 2013). A espécie é considerada de elevada importância econômica, uma vez que há variadas formas de sua utilização, atendendo aos setores

alimentícios, medicinal e cosmético (EMERENCIANDO, 2017). O óleo da polpa do pequi é constituído majoritariamente pelos ácidos graxos palmítico (35,17%) e oleico (55,87%), sendo o total de saturados 37,97% e de insaturados 61,35%, apresentando ainda 0,68% não identificados (DE LIMA *et al.*, 2007). Essas características relativas aos ácidos graxos insaturados são muito importantes, já que o consumo de ácidos graxos insaturados tem sido relatado como benéfico à saúde (ASCHERIO *et al.*, 1996). Óleo de pequi devido a sua composição química tem ganhado destaque em pesquisas científicas, podendo o encapsulamento favorecer a preservação das características dos compostos bioativos presentes por um tempo maior.

A gelificação iônica é um método de microencapsulação que possui a vantagem de empregar condições suaves, uma vez que não utiliza altas temperaturas, agitação vigorosa ou solventes orgânicos, sendo adequada para o encapsulamento de substâncias que se degradariam sob tais condições (COLAK *et al.*, 2016). Alginato de sódio é um polissacarídeo extraído de algas marrom ou bactéria bastante utilizado em estudos de gelificação iônica. É composto por resíduos dos ácidos β -D-manurônico (M) unidos por ligações tipo (1 \rightarrow 4) e resíduos de seu epímero, o ácido α -L-gulurônico (G), em várias proporções. Estes resíduos estão arrançados na forma de blocos de ácidos manurônico (M) ou gulurônico (G), ligados de forma que a sequência destes resíduos na molécula seja alternada (HELGERUD *et al.*, 2012). Quitosana é um polissacarídeo amino, derivado do processo de desacetilação da quitina (DAMIAN *et al.*, 2005).

A formação do complexo polieletrólítico entre quitosana e alginato, permite que diversas propriedades de ambos os polímeros sejam mantidas, tais compostos apresentam ainda maior estabilidade a variações no pH e maior eficiência na liberação controlada de princípios ativos (YAN *et al.*, 2000). A quitosana é utilizada para reforçar a micropartícula de modo a favorecer a encapsulação do agente ativo (RIBEIRO *et al.*, 2005) e impedir a erosão rápida do gel de alginato (TØNNESEN E KARLSEN, 2002). Outro fator importante, é que o alginato tem uma tendência a adquirir poros em sua estrutura, assim, a formação de uma membrana de quitosana na superfície da micropartícula tende a diminuir a taxa de liberação da substância presente em seu interior (BHATTARAI *et al.*, 2011).

Vários métodos de secagem podem ser empregados de modo a favorecer a estocagem das micropartículas obtidas por gelificação iônica. A secagem é o processo no qual uma fonte de calor é aplicada em condições controladas para retirada de substância volátil (não exclusivamente água) presente no material utilizando o processo de evaporação, produzindo produtos sólidos (MONTEIRO; AZEREDO, 2012). O principal objetivo para secagem de um alimento ou produto é estender o prazo de validade e proteção, assim a ausência de água no material inibe o crescimento microbiano e a atividade enzimática.

A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada para investigar processos relacionados à estabilidade térmica e decomposição, desidratação e oxidação, medindo as variações da massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo durante o aquecimento (TENGGU-ROZAINA, BIRCH, 2019; XIAO *et al.*, 2014), sendo uma forma de avaliar a resistência térmica de partículas encapsuladas. O

objetivo deste estudo foi realizar a análise termogravimétrica de micropartículas de óleo de pequi, produzidas por gelificação iônica, em matriz polimérica de alginato e complexação eletrolítica com quitosana, submetidas a dois métodos de secagem: secagem em estufa e por liofilização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

Neste trabalho foi utilizado o material a seguir: sal de Alginato de sódio da Dinâmica® de média viscosidade, com grau de pureza de 90%, Quitosana de baixo peso molecular (75-85% de desacetilação) da Sigma-Aldrich, cloreto de cálcio da Dinâmica, Surfactantes Span 80 e Tween 80 (Dinâmica Química).

O pequi (*C. coriaceum*) foi adquirido diretamente de produtores em Barbalha-CE, sendo feito a extração do óleo da polpa do fruto no Laboratório de Processos Agroindustriais (EMBRAPA) pelo método de extração a frio de acordo com Lima *et al.* (2019). A polpa foi submetida à temperatura $\leq 45^{\circ}\text{C}$ em fogão industrial e centrifugada a 4500 rpm por 15 min, para separação do óleo, e armazenado em frascos de vidros a 5°C .

Formação das micropartículas

Para a preparação da emulsão a ser microencapsulada de óleo de pequi e alginato de sódio, preparou-se o alginato 1,2% (m/v) em água destilada (100 mL) permanecendo sob agitação por 24 h em temperatura ambiente (25°C). Foi adicionado Tween 80 (0,55%) na solução de alginato e homogeneização em Ultra-Turrax® (T-25 digital, IKA®), sendo agitada à 12.000 rpm por 2 min. Solução de alginato de sódio foi misturada a óleo de pequi (2 g) e tensoativo Span 80 (0,45%). Ao final, a emulsão foi homogeneizada em Ultra-Turrax®, sendo agitada à 12.000 rpm por 5 min. A emulsão foi gotejada em uma solução de cloreto de cálcio 1,3% (m/v) e quitosana 1,2% (m/v). No tratamento para formação das micropartículas com matriz de alginato, utilizou-se apenas solução de cloreto de cálcio 1,3% (m/v). Para formação das partículas por gelificação iônica foi utilizada a técnica de extrusão, utilizando o equipamento Encapsulador Büchi B-395 (Büchi, Essen, Alemanha). Foi utilizado um bico de gotejamento com diâmetro de 120 μm , frequência de 120 Hz, voltagem de 300 v e agitação de 80%. Ao final, as esferas foram submetidas à secagem: a) em estufa de aquecimento a 50°C por 2h30 min e b) secas em liofilizador (CHRIST, modelo 1-8 LSCbasic) após prévio congelamento em ultrafreezer.

Análise térmica

Para a caracterização térmica das micropartículas de óleo de pequi por análise termogravimétrica (TGA) utilizou-se o equipamento STA 6000 (PerkinElmer). Aproximadamente 10 mg das amostras foram pesadas e investigadas nas faixas de temperatura de 25 a 750°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e fluxo de vazão de gás nitrogênio de 20 mL/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual as mudanças na massa de uma amostra são medidas em função do tempo e da temperatura, uma vez que é submetida a um programa de temperatura controlada em uma atmosfera

controlada (CAI *et al.*, 2018). No entanto, a TGA sozinha não é suficiente para interpretar a perda de peso da amostra. Assim, a termogravimetria derivada (DTG) é utilizada pois, ao aplicarmos as operações de derivação aos termogramas brutos, fornece uma melhora nas informações contidas no termograma (RAMBO *et al.*, 2015). A figura 1 apresenta as curvas de DTG para as amostras de óleo de pequi (OP), micropartículas de Alginato (AG), micropartículas de Quitosana, Alginato e Óleo de pequi (QT/AG/OP) e AG/OP, sendo observada a influência do método de secagem (estufa e liofilização) na degradação térmica.

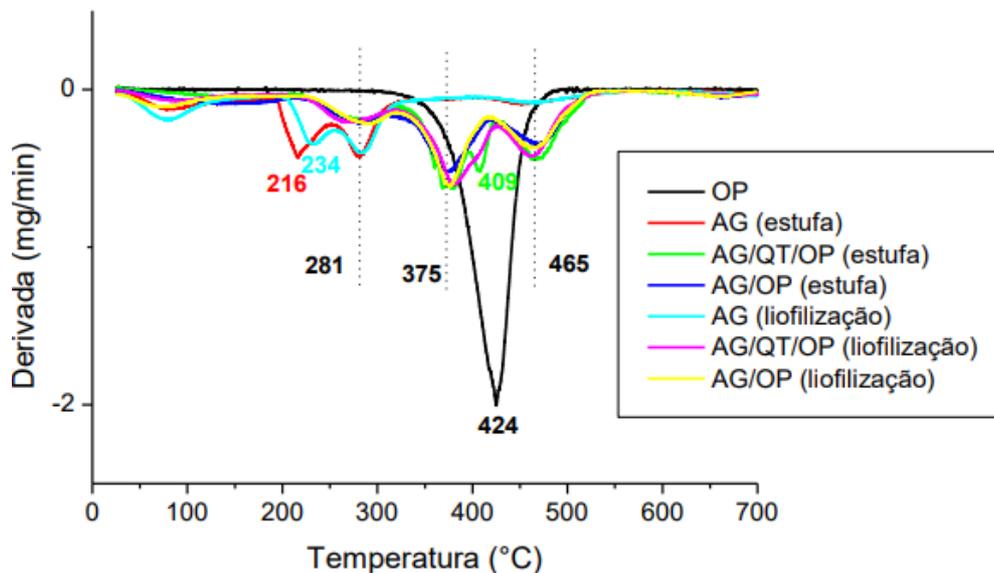


Figura 1 – Análise termogravimétrica das micropartículas de óleo de pequi.

O OP teve sua degradação em aproximadamente 424 °C. Todas as micropartículas apresentaram um evento de degradação inicial em aproximadamente 100 °C, sendo referente à perda de água (Da Silva; De Paula; Feitosa, 2007). As partículas AG (estufa) e AG (liofilização) apresentaram um segundo evento de degradação polimérica em aproximadamente 215 °C. As micropartículas de AG/QT/OP, independentemente do método de secagem aplicado, apresentaram o segundo pico de degradação em 375 °C, indicando uma melhor estabilidade devido a afinidade das interações eletrostáticas dos polímeros (CHANG *et al.*, 2016). As micropartículas de AG/OP também não sofreram influência na degradação térmica quanto ao método de secagem, tendo eventos semelhantes iniciando em 281 °C.

Nos estudos de Ablouh *et al.* (2019) as micropartículas híbridas de alginato/quitosana exibiram quatro estágios de degradação térmica. O primeiro aconteceu na faixa de 25 a 240 °C correspondendo às moléculas de água aprisionadas na rede (GOPALAKANNAN *et al.*, 2016). O segundo e o terceiro pico observados entre 240 e 370 °C ocorreram devido à decomposição dos biopolímeros. O último estágio da degradação térmica dos grânulos aconteceu entre 370 e 525 °C. Popa *et al.* (2008) verificaram que o complexo quitosana/alginato modificam o mecanismo de degradação das partículas resultantes, introduzindo novos

eventos em comparação com os polímeros brutos. Resultados estes que corroboram com os encontrados neste trabalho.

CONCLUSÕES

As micropartículas de óleo de pequi obtidas por gelificação iônica em matriz polimérica de alginato e quitosana apresentaram melhores resultados de estabilidade térmica, independente do método de secagem. Resultados como estes são importantes quando se busca uma aplicação comercial na área alimentícia, e, é necessário definir a melhor condição de secagem das partículas baseando-se na temperatura e entalpia de degradação.

REFERÊNCIAS

ABLLOUH, E. H.; HANANI, Z.; ELADLANI, N. *et al.* Chitosan microspheres/sodium alginate hybrid beads: an efficient green adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. **Sustain Environ Res**, v. 29, n. 5, p. 1 -11, 2019.

ASCARI, J.; TAKAHASHI, J. A.; BOAVENTURA, M. A. D. The phytochemistry and biological aspects of Caryocaraceae family. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 15, n. 2, p. 293–308, 2013.

ASCHERIO, A. *et al.* Dietary fat and risk of coronary heart disease in men: Cohort follow up study in the United States. **British Medical Journal**, v. 313, n. 7049, p. 84–90, 1996.

BHATTARAI, R.S.; DHANDAPANI, N.V.; SHRESTHA, A. Drug delivery using alginate and chitosan beads: An Overview. **Chronicles of Young Scientists**, v. 2, p. 192 – 196, 2011.

CAI J. *et al.* Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2705-2715, 2018

COLAK, N. *et al.* Bog bilberry phenolics, antioxidant capacity and nutrient profile. **Food Chemistry**, v. 201, p. 339–349, 2016.

DA SILVA, D. A.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Graft copolymerisation of acrylamide onto cashew gum. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2620–2629, 2007.

DAMIAN, C. *et al.* QUITOSANA: UM AMINO POLISSACARÍDIO COM CARACTERÍSTICAS FUNCIONAIS. **Alim. Nutr**, v. 16, p. 195–205, 2005.

DE AZEREDO, H. M. C.. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2012.

DE LIMA, A. *et al.* Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 29, n. 3, p. 695–698, 2007.

EMERENCIANDO, N. M. J. 53f. **Avaliação da atividade antibacteriana do óleo de pequi extraído artesanalmente (*Caryocar sp.*)**. TCC (Graduação em Nutrição), Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

GOPALAKANNAN, V.; VISWANATHAN, N. One pot synthesis of metal ion anchored alginate-gelatin binary biocomposite for efficient Cr(VI) removal. **Int J Biol Macromol.** v.83, p. 450–459, 2016.

HELGERUD, T.; GASEROD, O.; FJAEREIDE, T.; ANDERSEN, O.P.; LARSEN, C.K. **Food Stabilisers, thickeners and Gelling Agents**, A. Imeson, Ed., p. 50–71, 2012.

LIMA, A. C., BARROS, M. E. S., SOUZA, A. C. R. DE, ARAÚJO, Í. M. DA S., MAGALHÃES, H. C. R., & PACHECO, G. M. (2019). Obtenção do Óleo da Polpa de Pequi por Separação Física Utilizando-se Centrifugação. **Embrapa Comunicado Técnico** 254, 6.

POPA, M.I.; LISA, G.; AELENEI, N. Thermogravimetric characterization of chitosan/alginate microparticles loaded with different drugs. **Polymer Bulletin**, v. 61, p. 481–490, 2008.

OLIVEIRA, E. F.; PAULA, H. C. B.; PAULA, R. C.M. Alginate/cashew gum nanoparticles for essential oil encapsulation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 113, p. 146-151, 2014.

RAMBO, M. K. D. *et al.* Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, v. 37 n. 3, p. 862-868, 2015.

RIBEIRO, A.J.; SILVA, C.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Chitosan-reinforced alginate microspheres obtained through the emulsification/internal gelation technique. **European Journal of Pharmaceutical Science**, v. 25, p. 31-40, 2005.

TENGGU-ROZAINA, T.M.; BIRCH, E.J.; Thermal Analysis for Lipid Decomposition by DSC and TGA. **Encyclopedia of food chemistry**, v.2, 345-352, 2019.

TØNNESEN, H.H.; E KARLSEN, J. Alginate in Drug Delivery Systems. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 28(6), p. 621–630, 2002.

Revista

Coleta Científica

ISSN: 2763-6496



REVISTA COLETA CIENTÍFICA

Ano IV, Vol. IV, n.8, jul.-dez., 2020

ISSN: 2763-6496

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.4716820>

Data de submissão: 07/04/2020. Data de aceite: 20/12/2020.

XIAO, Z.; LIU, W.; ZHU, G.; ZHOU, R.; NIU, Y. Production and characterization of multinuclear microcapsules encapsulating lavender oil by complex coacervation. **Flavour and Fragrance Journal**, v.29, 166-172, 2014.

YAN, X.; KHOR, E.; LIM, L. Y. PEC films prepared from Chitosan-Alginate coacervates. **Chemical & pharmaceutical bulletin**, v. 48, n. 7, p. 941–946, 2000.