

ENCAPSULAÇÃO DE BETANINAS EM NANOFIBRAS DE AMIDO POR ELETROFIAÇÃO E SEU CONTROLE DE QUALIDADE

IGOR HENRIQUE DE LIMA COSTA¹; ELESSANDRA DA ROSA ZAVAREZE²;
ALVARO RENATO GUERRA DIAS³

¹ Universidade Federal de Pelotas – igorhenr.98@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – elessandrad@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de Pelotas – alvaro.guerradias@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia avançou significativamente nas últimas décadas com o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica, englobando variações de tamanho que podem variar de 1 a 100 nm ou até 200 nm (NORHASRI et al., 2017). Esses materiais se destacam em função de sua elevada área superficial e volume, conferindo características únicas de funcionamento em processos industriais (ULLAH et al., 2023; YILDIZ et al., 2021).

Várias técnicas podem ser utilizadas para o desenvolvimento de materiais manométricos, sendo a técnica de eletrofiação uma das opções disponíveis à indústria alimentícia (ULLAH et al., 2023). O equipamento possui uma fonte de alta tensão, bomba de infusão, seringa com agulha e coletor metálico. De forma prática, essa técnica consiste em aplicar um campo elétrico de alta tensão sobre uma solução polimérica, ou fluido, em escoamento constante, havendo a evaporação do solvente, formação de fibras e adesão ao coletor metálico.

A força de tensão superficial e força viscoelástica do fluido é superada à medida que ocorre o escoamento sob a ação do campo elétrico, formando o cone de Taylor. Além disso, o polímero dissolvido ou a presença de bioativos no fluido exercem forças de Coulomb que deflagram perturbações no jato que se projeta do cone de Taylor, ocorrendo a evaporação do solvente e formação de fibras (LIN et al., 2019).

Apesar do simples funcionamento ainda há complexas discussões envolvendo o controle de qualidade de materiais nanométricos devido ao maior interesse industrial. Na eletrofiação é difícil controlar a escala de tamanho em que o material será obtido, e normalmente é bastante heterogêneo quanto as dimensões, mas através de métodos estatísticos multivariados é possível o desenvolvimento de ferramentas que podem ser úteis nesse tipo de controle de qualidade. Portanto, o objetivo deste estudo foi encapsular betaninas extraídas de frutos de pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) em fibras nanométricas de amido de batata doce e desenvolver um modelo preditivo multivariado para o controle de qualidade de seus diâmetros.

2. METODOLOGIA

As amostras de batata doce (cultivar Branca Polvilho) foram adquiridas no comércio local de Pelotas/RS. As amostras de frutos de pitaya foram colhidas em estádio de maturação comercial em um pomar de Arroio Grande/RS.

O amido de batata doce foi extraído por método convencional. As amostras foram submetidas a separação mecânica das cascas e polpa, seguido de trituração e etapa de filtração durante 4 h. Após a decantação, o amido foi submetido a secagem a 40 °C durante 4 h e posterior redução de tamanho em moinho analítico.

A obtenção de extrato da polpa de frutos de pitaya foi desenvolvida com 1 g de amostra em 44 mL de água deionizada (pH ajustado em 5,5 com ácido cítrico 0,1 M) e assistido por ultrassom, durante 30 min de sonicação a 50 ± 1 °C.

As soluções poliméricas foram preparadas com 20% (m/v) de amido em ácido fórmico 85% (v/v) e submetidas a agitação magnética durante 24 h. Em sequência, diferentes concentrações de extrato liofilizado (10, 15, 20, 25, 30, 35 e 45% com referência à massa de amido) foram adicionadas as soluções de amido e submetidas a agitação magnética durante 1 h.

A condutividade elétrica (κ) destas soluções foram medidas ($n = 3$) através de condutivímetro digital portátil (Tecnopon, MCA 150P, Brasil). As medições de κ foram ajustadas a um coeficiente de variação de 1% e corrigidas automaticamente pelo equipamento a 25 °C.

As soluções poliméricas foram posteriormente submetidas ao processo de eletrofiação para obtenção de fibras, sob as seguintes condições operacionais: seringa de 3 mL, diâmetro da agulha de 0,8 mm, vazão volumétrica $0,6 \text{ mL h}^{-1}$, tensão de 23 kV, distância da agulha ao coletor de 19 cm, temperatura de 18 ± 1 °C e $33 \pm 3\%$ de UR.

As fibras de amido contendo betaninas foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura JSM6610LV (Jeol) (MEV). As amostras foram previamente preparadas em metalizador de ouro (Deton Vacuum, Desk V, Moorestown NJ), onde foi utilizado uma corrente de 20 mA, por 120 s, voltagem de aceleração de 10 keV, e magnitude para obtenção das micrografias de 2000, 6000 e 20000 vezes. O diâmetro médio (D_{med}) das fibras foi obtido através das micrografias, onde foram medidos 60 seguimentos transversais aleatórios de diferentes fibras através do *software ImageJ* (versão 1.8.0_172).

Os resultados de κ das soluções poliméricas e D_{med} das fibras foram avaliadas previamente quanto a sua distribuição normal e homogeneidade de variâncias, conforme o teste de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. Como essas variáveis demonstraram distribuição normal e homogeneidade ($p \geq 0,05$) foi avaliado a correlação de Pearson (r) entre essas variáveis e foi desenvolvido um modelo de regressão preditivo multivariado relacionando os resultados de κ e D_{med} com a concentração calculada de betanina ($C_{betanina}$) utilizadas no preparo de soluções. A significância do modelo foi avaliada por Análise de Variância (ANAVA) ($p \leq 0,05$) e sua precisão e acurácia foi avaliada por coeficiente de determinação (R^2) e erro absoluto percentual médio (MAPE, sigla em inglês), respectivamente. Além disso, o caráter tendencioso do modelo foi avaliado por homocedasticidade dos resíduos por método de inspeção gráfica e teste de distribuição normal de Shapiro-Wilk.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de κ aumentaram de $2,78 \pm 0,14 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ nas amostras controle para $3,65 \pm 0,11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ nas amostras com 45% de extrato liofilizado, evidenciando caráter linear crescente com o aumento das concentrações de betaninas nas soluções poliméricas, ou fluído. Sendo este comportamento esperado devido as características químicas das betaninas (SUSHA et al., 2018), por apresentarem carga elétrica e susceptibilidade à transferência de elétrons.

As betaninas possivelmente se comportaram como cargas puntiformes de Coulomb, exercendo forças de repulsão eletroestática entre as cargas, promovendo uma perturbação física no jato linear oriundo do cone de Taylor no

processo de eletrofição. Esse comportamento é induzido pelo efeito das betaninas que aumentam a densidade de carga no fluído, resultando em maior força eletrostática e manifestando jatos finos que tendem a aumentar o diâmetro das fibras (LIN et al., 2019).

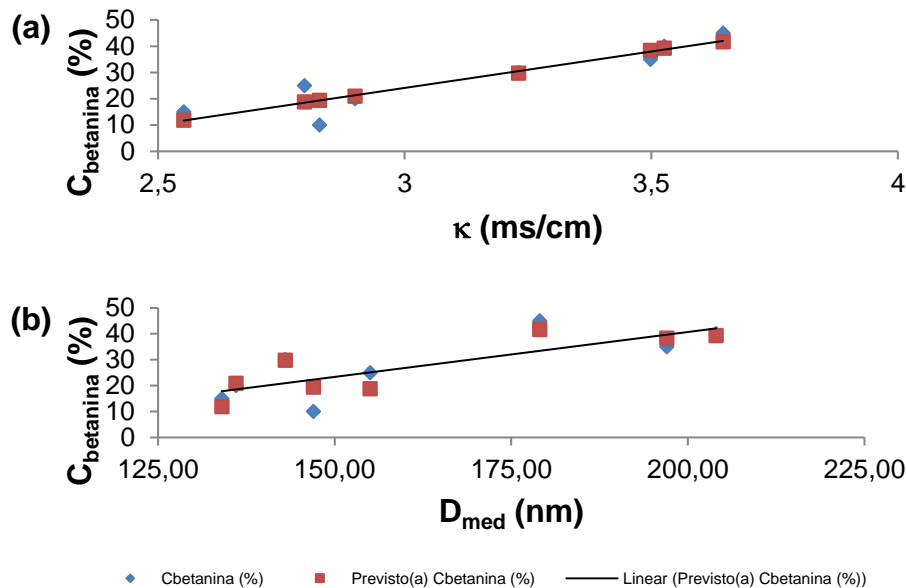
O D_{med} das fibras de amido controle foi de 181 ± 27 nm e ao adicionar betaninas variou de 147 ± 19 a 179 ± 28 nm para 10 e 45%, respectivamente, sendo um indicativo de que as betaninas foram encapsuladas. O aumento de diâmetro pode ser atribuído ao incremento de densidade de carga no fluído, corroborando com os resultados de κ . Os diâmetros obtidos podem ser classificados como nanométricos, conforme as discussões de Norhasri et al. (2017). Escassos são os estudos que encapsularam betaninas por processo de eletrofição. No estudo de Amjadi et al. (2020), por exemplo, a betanina comercial foi encapsulada em fibras de zeína/alginato de sódio, onde obteve-se comportamento similar.

Como a correlação de Pearson entre κ e D_{med} ($r_{\kappa, D_{med}} = 0,87$) demonstrou elevada tendência linear e positiva, significando que o aumento de κ aumentou os D_{med} das fibras. Portanto, foi elaborado um modelo empírico de regressão multivariado, relacionando essas variáveis com a concentração de betaninas adicionadas nas fibras para auxiliar no controle de qualidade desses materiais em escala nanométrica. Materiais nanométricos apresentam elevada relação superfície-volume, sendo importantes em aplicações na indústria alimentícia como, por exemplo, em embalagens ativas para liberação controlada de bioativos (ULLAH et al., 2023) e indicador de frescor em embalagens inteligentes (YILDIZ et al., 2021).

O modelo multivariado " $C_{betanina} (\%) = -58,52 + 25,99 \cdot \kappa + 0,03 \cdot D_{med}$ " e seus coeficientes foram significativos conforme o resultado da ANAVA ($p \leq 0,05$). Testando o modelo para cada variável em função de $C_{betanina}$ (Figura 1) é possível verificar o ajuste linear dos dados previstos pelo modelo aos dados experimentais, onde sua precisão e acurácia foram razoáveis ($R^2 = 0,85$ e $MAPE = 20,48\%$, respectivamente), considerando as características heterogêneas do extrato que influenciaram nas características de densidade de carga do fluído e nos diâmetros das fibras.

Este desempenho pode ser melhorado pela adição de pontos intermediários a curva de calibração. Além disso, os resíduos podem ser considerados homocedásticos, devido ao seu caráter aleatório em gráfico de dispersão e corroborando com o teste de Shapiro-Wilk que evidenciou uma distribuição normal dos resíduos ($p \geq 0,05$), não havendo caráter tendencioso nas previsões do modelo.

Figura 1 – Relação linear de κ e D_{med} com $C_{betanina}$ experimental e prevista pelo modelo multivariado.



4. CONCLUSÕES

Foi possível encapsular as betaninas em fibras manométricas de amido de batata doce através da eletrofiação. Uma correlação significativa entre os resultados de condutividade elétrica do fluido e o diâmetro médio das fibras contendo betaninas foi identificada, significando que o aumento da condutividade aumentou os diâmetros, possibilitando o desenvolvimento de um modelo preditivo multivariado para o controle de qualidade de fibras em escala nanométrica. Esses achados podem servir de base para estudos futuros de implementação desse tipo de aplicação tecnológica em escala industrial.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMJADI, S.; ALMASI, H.; GHORBANI, M.; RAMAZANI, S. Preparation and characterization of TiO₂NPs and betanin loaded zein/sodium alginate nanofibers. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 24, n. 100504, p. 1-10, 2020.
- LIM, L.; MENDES, A.; CHRONAKIS, I. Electrospinning and electrospaying technologies for food applications. In: **Advances in Food and Nutrition Research**. Academic Press Inc, 2019. V. 88, pp. 167–234.
- NORHASRI, M.; HAMIDAH, M.; FADZIL, A. Applications of using nano material in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 91-97, 2017.
- SUSHA, N.; NANDAKUMAR, K.; NAIR, S. Enhanced photoconductivity in CdS/betanin composite nanostructures. **Royal Society of Chemistry**, v. 8, p. 11330-11337, 2018.
- ULLAH, A.; SUN, L.; WANG, F.; NAWAZ, H.; YAMASHITA, K.; CAI, Y.; ANWAR, F.; KHAN, M. Q.; MAYAKRISHNAN, G.; KIM, I. Eco-friendly bioactive β -caryophyllene/halloysite nanotubes loaded nanofibrous sheets for active food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, n. 101028, p. 1-17, 2023.
- YILDIZ, E.; SUMNU, G.; KAHYAOGU, L. Monitoring freshness of chicken breast by using natural halochromic curcumin loaded chitosan/PEO nanofibers as an intelligent package. **I. J. of Biological Macromolecules**, v. 170, p. 437-446, 2021.