

CRIOGEL BIOATIVO À BASE DE AMIDO DE ERVILHA COM COMPLEXO DE INCLUSÃO DE β -CICLODEXTRINA E ÓLEO ESSENCIAL DE TOMILHO BRANCO

MILTON RODRIGUES TORRES¹; ELDER PACHECO DA CRUZ²; FELIPE NARDO DOS SANTOS³; TATIANE JÉSSICA SIEBENEICHLER⁴; LAURA MARTINS FONSECA⁵; ELESSANDRA DA ROSA ZAVAREZE⁶

¹Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – PPGCTA – UFPEL – miltonmr937@gmail.com

²Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – PPGCTA – UFPEL – elder-pdc@hotmail.com

³Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – PPGCTA – UFPEL – felipe22.s@hotmail.com

⁴Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – PPGCTA – UFPEL – tatij1@hotmail.com

⁵Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – PPGCTA – UFPEL – laura_mfonseca@hotmail.com

⁶Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – PPGCTA – UFPEL – elessandrad@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

Os hidrogéis são materiais que apresentam uma rede tridimensional de polímeros hidrofílicos reticulados, seja fisicamente ou quimicamente. Eles são precursores de diversos materiais, e sua desidratação pode ser realizada por meio de diferentes técnicas, como a liofilização. Esta é uma técnica ambientalmente amigável, resultando na produção de materiais conhecidos como criogéis (ZHU, 2019). Os criogéis são caracterizados por sua alta porosidade, baixa densidade e grande área superficial, o que os torna capazes de absorver e reter grandes quantidades de água. Além disso, podem ser elaborados a partir de biopolímeros, como o amido (FONSECA et al., 2021).

O amido é um homopolissacarídeo formado por cadeias de amilose (linear) e amilopectina (ramificada), constituídas por moléculas de D-glicose. Trata-se de um carboidrato de baixo custo, abundante na natureza, renovável e biodegradável. Suas propriedades biocompatíveis o tornam adequado para a incorporação de uma ampla gama de substâncias bioativas (ZHENG et al., 2020). Uma aplicação promissora para os criogéis à base de amido é sua utilização como matrizes para liberação de compostos bioativos, que podem ser introduzidos durante o processo de formação do criogel (SILVA et al., 2020).

Entre os compostos bioativos de interesse, destacam-se os óleos essenciais (OEs), conhecidos por suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes (WESOLOWSKA et al., 2019). No entanto, devido à sua volatilidade e susceptibilidade a fatores ambientais, é necessário utilizar estratégias que aumentem sua estabilidade. A formação de complexos de inclusão com ciclodextrinas (CDs), que possuem uma estrutura macrocíclica capaz de abrigar compostos hidrofóbicos, é uma dessas abordagens (FANG et al., 2022). As CDs são oligossacarídeos que, devido à sua superfície externa hidrofílica e cavidade interna apolar, proporcionam um ambiente adequado para proteger e liberar compostos bioativos (ZONGJIAN et al., 2021).

Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi produzir criogéis bioativos à base de amido de ervilha contendo complexos de inclusão de β -ciclodextrina com óleo essencial de tomilho branco (β -CD/OETB). Esta abordagem visa o desenvolvimento de materiais sustentáveis e biodegradáveis, em substituição aos derivados de recursos fósseis.

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese do complexo de inclusão

O complexo de inclusão entre a β -ciclodextrina (β -CD) e o óleo essencial de tomilho branco (OETB) foi denominado como β -CD/OETB e produzido por método de precipitação segundo metodologia descrita por Kringel et al. (2017), com modificações. Dissolveu-se em um *béquer* 2 g de β -CD em 50 mL de água destilada a 35°C em banho termostático (Velp Scientifica, Enzymatic Digester-GDE, Itália) sob agitação (~400 rpm), logo adicionou-se lentamente 1,5 g de OETB à solução que foi continuamente agitada e mantida por um período de 3 h a 35°C. Após, a solução ficou em repouso até atingir a temperatura ambiente, para então ser armazenada em refrigeração a 5°C por 12 h. Recuperou-se o material precipitado por filtração sob vácuo, este resíduo foi lavado com etanol a 99% de pureza e seco em estufa com circulação forçada de ar a 50°C durante 24 h. O β -CD/OETB foi armazenado e mantido refrigerado para posterior aplicação.

2.2 Produção dos criogéis

Para a produção dos criogéis, inicialmente foram elaborados os hidrogéis de acordo com metodologia proposta por Oliveira et al. (2020), com modificações. Para este fim, 5 g de amido de ervilha comercial de alto teor de amilose foram misturados com 100 mL de água destilada, assim tendo-se a concentração equivalente a 5% (p/v) de amido. Sequencialmente, foi realizado o tratamento térmico para promover a gelatinização do amido de ervilha, com o aquecimento da suspensão a 120 °C em um frasco *Schott* imerso em glicerina sob agitação (~400 rpm) em agitador magnético com aquecimento por 30 min. A seguir houve o resfriamento da solução em temperatura ambiente até atingir 60 °C, assim realizando-se a incorporação do complexo de inclusão de β -ciclodextrina e OE de tomilho branco (β -CD/OETB), também se produziu amostras apenas com a adição do OETB livre e amostras controle sem adição de componentes.

Então, para a homogeneização eficaz da mistura utilizou-se o Ultra-Turrax (IKA®, T18B, Werke, Alemanha) a 3,500 rpm por 1 min, e logo depois as soluções foram transferidas para os recipientes esféricos (Placas de petri) com 35 mm x 10 mm (diâmetro x altura). Posteriormente, foram realizados cinco ciclos de congelamento/descongelamento (-18 °C por 24 h / 4 °C por 12 h), com o intuito de promover a reticulação física dos hidrogéis de amido de ervilha. Após este período os hidrogéis foram colocados em ultrafreezer a -80 °C por 24 h com o propósito de que toda água contida na rede tridimensional se converte-se em cristais de gelo. Por fim, as amostras foram liofilizadas, ou seja, removidos os cristais de gelo pela técnica de liofilização com temperatura de -100 °C no condensador e pressão 100 μ Hg por 24 h. Os criogéis foram armazenados em local apropriado, evitando umidade ou outros fatores indesejáveis por no mínimo um período de 24 h, para então serem submetidos às análises.

2.2 Eficiência de carregamento

A eficiência de carregamento foi determinada seguindo a metodologia descrita por Wen et al. (2016). Aproximadamente 30 mg do complexo de inclusão foram pesados e misturados com 20 mL de água destilada e 10 mL de acetato de etila em um frasco de 50 mL com tampa. A mistura foi aquecida a 85 °C por 20 min em banho termostático (Velp Scientifica, Enzymatic Digester-GDE, Itália) e agitada a 300 rpm. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas a 3226 \times g por 5 min a 4 °C (Centrífuga Eppendorf 5430 R, Alemanha). A fase orgânica contendo os compostos voláteis foi separada e analisada em um espectrofotômetro UV-Vis

(Tecnal modelo UV-5100, Metash Shanghai, China), utilizando uma curva de calibração de OETB. Para isso, diferentes concentrações de OETB (variando de 0,01 a 0,1 mg/mL) foram dissolvidas em acetato de etila, e a absorbância das soluções foi medida a 275 nm. A eficiência de carregamento (EC) foi calculada conforme a Equação 1:

$$EC (\%) = \frac{\text{Quantidade Total de OETB usado}}{\text{Quantidade de OETB carregado}} \times 100 \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência de complexação do complexo de inclusão foi calculada com base nos resultados da análise por espectrofotometria UV-Vis (Tabela 1). A eficiência de carregamento do β -CD/OETB foi de $29,27 \pm 2,66\%$, ou seja, os complexos contendo 2 g de β -CD foram capazes de carregar 0,44 g de OETB. Nos criogéis preparados com OETB livre nos níveis de 5% e 10%, as eficiências obtidas foram respectivamente, 69,33% e 59,86%. No caso dos criogéis preparados com 5% e 10% de complexo, as eficiências de carregamento determinadas foram 65,77% e 47,86%, respectivamente.

Tabela 1 – Eficiência de carregamento (EC) do complexo de inclusão e dos criogéis contendo OETB.

Amostra	Eficiência de carregamento (%)
Complexo de inclusão (β -CD/OETB)	$29,27 \pm 2,66$
Criogel com 5% de OETB livre	$69,33 \pm 2,04^a$
Criogel com 10% de OETB livre	$59,86 \pm 4,66^b$
Criogel com 5% de β -CD/OETB	$65,77 \pm 4,00^{ab}$
Criogel com 10% de β -CD/OETB	$47,86 \pm 2,50^c$

Resultados expressos em média \pm desvio padrão. Letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Esses resultados são consistentes com outros estudos que investigaram a eficiência de carregamento de óleos essenciais. Chaux-Gutiérrez et al. (2024) observaram que a eficiência de carregamento é diretamente relacionada à capacidade do material de parede em reter o OETB. No estudo deles, a eficiência de carregamento dos criogéis variou entre 59,6% e 77,4%, com maiores valores para criogéis contendo maiores proporções de proteínas em relação aos outros polímeros.

A variação na eficiência de carregamento observada no presente estudo reflete a influência da proporção de OETB em relação ao amido. O aumento da proporção de β -CD/OETB e OETB livre resultou em menores eficiências de carregamento, provavelmente devido à saturação da capacidade de carregamento. Por outro lado, a maior eficiência observada nos criogéis contendo OETB livre (5%) pode estar relacionada à maior disponibilidade de moléculas de óleo para interagir com a matriz.

Além disso, as propriedades bioativas do OETB, como as atividades antimicrobiana e antioxidante, amplamente relatadas na literatura (WESOLOWSKA et al., 2019), reforçam o potencial do criogel como material promissor para aplicações em embalagens alimentícias, visando à conservação e à extensão da vida útil de produtos perecíveis.

4. CONCLUSÕES

Os criogéis de amido de ervilha demonstraram afinidade tanto pelo complexo de inclusão quanto pelo óleo essencial de tomilho branco (OETB) livre. Além disso, o complexo de inclusão (β -CD/OETB) apresentou uma eficiência de carregamento de 29,27%, enquanto os criogéis incorporados com o complexo de inclusão ou com OETB livre mostraram uma eficiência de carregamento superior a 47,86%. Dessa forma, os criogéis têm potencial para aplicações em alimentos, sendo capazes de liberar os compostos bioativos de maneira eficaz. Vale ressaltar que esses materiais têm a capacidade de absorver grandes quantidades de líquidos e exsudados (dados não mostrados), o que é especialmente relevante para produtos que apresentam expressiva liberação de exsudado. Essa propriedade permite que os criogéis retenham o líquido e liberem gradativamente os compostos bioativos, contribuindo, assim, para a ampliação da vida útil dos produtos alimentícios.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHAUX-GUTIÉRREZ, A. M.; PÉREZ-MONTERROZA, E. J.; CATTELAN, M. G.; NICOLETTI, V. R.; DE MOURA, M. R. Encapsulation of pink pepper essential oil (*Schinus terebinthifolius* Raddi) in albumin and low-methoxyl amidated pectin cryogels. **Processes**, v. 12, p. 1681, 2024.
- FANG, G.; YANG, X.; CHEN, S.; WANG, Q.; ZHANG, A.; TANG, B. Cyclodextrin-based host-guest supramolecular hydrogels for local drug delivery. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 454, p. 214-352, 2022.
- KRINGEL, D. H.; ANTUNES, M. D.; KLEIN, B.; CRIZEL, R. L.; WAGNER, R.; OLIVEIRA, R. P.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Production, Characterization, and Stability of Orange or Eucalyptus Essential Oil/ β -Cyclodextrin Inclusion Complex. **Journal of Food Science**, v.82, p. 2598-2605, 2017.
- FONSECA, L. M.; SILVA, F. T.; BRUNI, G. P.; BORGES, C. D.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Aerogels based on corn starch as carriers for pinhão coat extract (*Araucaria angustifolia*) rich in phenolic compounds for active packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.169, p. 362-370, 2021.
- OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; FONSECA, L. M.; SILVA, F. T.; ROCHA, J. C.; ZAVAREZE, E.R. Characterization of aerogels as bioactive delivery vehicles produced through the valorization of yerba-mate (*Ilex paraguariensis*). **Food Hydrocolloids**, v. 107, p. 105-931, 2020.
- SILVA, F. T.; OLIVEIRA, J. P.; FONSECA, L. M.; BRUNI, G. P.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Physically cross-linked aerogels based on germinated and non-germinated wheat starch and PEO for application as water absorbers for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.155, p. 6-13, 2020.
- WESOLOWSKA, A.; JADCZAK, D. Comparison of the chemical composition of essential oils isolated from two thyme (*Thymus vulgaris* L.) Cultivars. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, v. 47(3), p. 829–835, 2019.
- ZHENG, Q.; TIAN, Y.; YE, F.; ZHOU, Y.; ZHAO, G. Fabrication and application of starch-based aerogel: Technical strategies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 99, p. 608-620, 2020.
- ZHU, F. Starch based aerogels: Production, properties and application. **Trends in Food Science & Technology**, v. 89, p. 1-10, 2019.
- ZONGJIAN, L.; LIN, Y.; JIANING, X.; JIN, W.; ZENG-GUO, F. Cyclodextrin polymers: Structure, synthesis, and use as drug carriers, **Progress in Polymer Science**, v. 118, p. 101-408 , 2021.