

## EMULSÕES POLIMÉRICAS CONTENDO ÓLEO DE PESCADO RICO EM ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS

DELIELE LEIVAS BOTELHO<sup>1</sup>; VANESSA MENDONÇA ESQUERDO<sup>2</sup>; LUIZ  
ANTONIO DE ALMEIDA PINTO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande – [dedsleivas@gmail.com](mailto:dedsleivas@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande – [nessafurg@gmail.com](mailto:nessafurg@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande – [dqmpinto@furg.br](mailto:dqmpinto@furg.br)

### 1. INTRODUÇÃO

As indústrias de alimentos estão em constante busca de maneiras para melhorar a eficiência de produção, segurança alimentar e características dos alimentos a fim de aumentar a vantagem competitiva e participação de mercado (CUSHEN et al., 2012). A elevada demanda por alimentos funcionais com maior valor nutricional e melhores características organolépticas levam a aplicações de encapsulamento no processamento de alimentos. Esta tecnologia pode ser utilizada para aumentar a estabilidade de compostos sensíveis durante a produção e armazenagem ou limitar a exposição ao oxigênio, água ou luz (FATHI et al., 2014). Dentre os alimentos funcionais que vem ganhando destaque podem-se citar produtos nutracêuticos para suplementação de ácidos graxos insaturados (AGI). Devido ao elevado grau de insaturações presentes nos AGI, essas moléculas se tornam mais suscetíveis a fenômenos de oxidação (BELHAJ; TEHRANY; LINDER, 2010).

Muitas substâncias podem ser usadas para revestir ou encapsular ácidos graxos insaturados. No entanto, apenas um número limitado de materiais possui certificados para aplicações em alimentos (GRAS) (FATHI et al., 2014; WANDREY et al., 2010). Os sistemas de entrega à base de polissacarídeos são adequados para muitas aplicações da indústria, uma vez que são biocompatíveis, biodegradáveis e possuem um alto potencial para serem modificados para alcançar as propriedades necessárias. A quitosana, derivada de recursos naturais renováveis, tem sido estudada como revestimento devido a sua biodegradabilidade e propriedades formadoras de filme (AGNIHOTRI; MALLIKARJUNA; AMINABHAVI, 2004). Outro material que tem possibilidade de aplicação como agente de encapsulamento é a gelatina, uma proteína derivada da hidrólise parcial do colágeno animal. A gelatina possui grande número de diferentes grupos funcionais acessíveis na sua estrutura e seu uso se destaca devido ao seu alto teor de aminoácidos como a glicina, prolina e alanina. (WANDREY et al., 2010; SAHOO et al., 2015).

O óleo, extraído de vísceras de pescado, é uma fonte rica em ácidos graxos insaturados. A produção de alimentos enriquecidos com este óleo, é tarefa difícil devido a sua grande instabilidade oxidativa. Para evitar a oxidação uma abordagem bem sucedida é a produção de emulsões de óleo em água. Porém, este método pode fornecer emulsões com baixa estabilidade, resultando na separação de fases. Existem alguns métodos para aumentar a estabilidade das cápsulas. O encapsulamento utilizado para preservar e proteger a viabilidade do material ativo (TOMÁS et al., 2015). Diante do exposto, o trabalho teve por objetivo verificar a viabilidade da elaboração de emulsões poliméricas para revestir concentrados de ácidos graxos insaturados de óleo de pescado.

## 2. METODOLOGIA

### Polímeros

A quitosana foi obtida a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) os quais foram submetidos às etapas de desmineralização, desproteínização e desodorização para a extração da quitina. Através de uma desacetilação alcalina (90 min, 130°C) a quitina foi convertida em quitosana, e esta foi purificada e seca em leito de jorro até umidade comercial (menor que 10,0%, base úmida) (DOTTO et al., 2011) tendo massa molar de 155 kDa e grau de desacetilação de 85 %.

A gelatina de peles de suíno de grau alimentício/farmacêutico (Tipo A) com força do gel de  $308 \pm 5$  g e ponto de fusão de  $28,5 \pm 0,5$  °C foi adquirida da Sigma–Aldrich (Merck, São Paulo, Brasil).

### Obtenção dos concentrados de ácidos graxos insaturados

O óleo bruto de pescado foi extraído de vísceras de carpa (*Cyprinus carpio*) fornecidas por um piscicultor da cidade de Roca Sales – RS. As vísceras foram submetidas à cocção (30 min, 95°C), prensagem e centrifugação (CREXI et al., 2009). O óleo bruto obtido passou pelas etapas de refino químico (degomagem, neutralização, lavagem, secagem e branqueamento). O óleo branqueado de carpa foi submetido à hidrólise química com KOH como catalisador, obtendo-se os ácidos graxos livres, os quais foram misturados a uma solução alcoólica de ureia para complexação dos ácidos graxos saturados e obtenção da fração concentrada (CREXI et al., 2012). Seu perfil graxo foi visualizado por cromatografia e a oxidação por índice de peróxido.

### Produção das microestruturas de concentrado de AGI

As suspensões de nanocápsulas foram preparadas utilizando o método de emulsão. Foram testados como material de parede quitosana pura, gelatina pura, e combinações de quitosana:gelatina de 75:25, 50:50 e 25:75. Para isso, inicialmente foram preparadas duas fases e, todas as diluições foram realizadas utilizando água ultrapura. Na fase líquida, os polímeros foram solubilizados (1% m/v) e a solução obtida foi agitada por 24 h, à temperatura ambiente. Na fase oleosa, o concentrado de AGI (1% m/v) e o tensoativo (tween 80) (5% m/m) foram adicionados à fase líquida. Finalmente, as fases líquida e oleosa foram homogeneizadas em agitador mecânico (Dremel, 1100–01, Brasil) por 20 min para a formação da emulsão. As emulsões foram caracterizadas quanto a distribuição de tamanho das partículas em emulsão, potencial Zeta e pH.

O efeito do processo sobre a oxidação do óleo foi verificado através da análise de índice de peróxido das emulsões após o preparo.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O total de ácidos graxos insaturados presentes na fração concentrada de óleo de pescado foi de 88,5% e o índice de peróxido foi de  $6,5 \pm 0,6$  meq kg<sup>-1</sup>.

As amostras que utilizaram proporções acima de 50% de gelatina não formaram emulsões estáveis, com separação de fases logo após a homogeneização. A Tabela 1 apresenta a distribuição de tamanho de partícula (TAM), potencial Zeta, pH e índice de peróxido (IP) das soluções de polímeros puros e das nanoemulsões estáveis.

Na Tabela 1 pode-se observar que a substituição de 25 % de quitosana por gelatina proporcionou uma diminuição significativa no tamanho das partículas. Sabe-se que a gelatina tem sido um tensoativo eficiente, capaz de atuar como

emulsionante em emulsões de óleo em água. No entanto, quando usada em grande proporção a gelatina pode levar a coalescência, prejudicando a estabilidade (PIORKOWSKI; MCCLEMENTS, 2014). Os valores de potencial Zeta foram positivos com carga interfacial acima de 20 mV, sugerindo emulsões estáveis, devido à repulsão entre as partículas que impedem a agregação (Piorkowski e McClements, 2014). A diminuição da carga de gotículas nas misturas é devido à substituição parcial de quitosana (biopolímero catiônico) por gelatina, que apresentou uma carga interfacial baixa (abaixo de 20 mV), o que pode explicar a formação de separação de fases quando a gelatina é usada em grandes quantidades. Não houve diferença significativa entre os pHs das emulsões ( $p < 0,05$ ) e o preparo da emulsão não afetou o índice de peróxido do óleo. A partir dos resultados obtidos na Tabela 1, pode-se observar que todas as amostras se apresentaram dentro dos limites de acordo com os parâmetros estipulados pela legislação (ANVISA, 1999), onde o índice de peróxido máximo permitido é de 10 meq kg<sup>-1</sup>.

Tabela 1 - Tamanho de partícula (TAM), potencial Zeta e pH das soluções de polímeros e das nanoemulsões com diferentes proporções de material de parede e índice de peróxido das emulsões.

Amostra	TAM (nm)	Potencial Zeta (mV)	pH	Índice de peróxido (meq kg <sup>-1</sup> )
<b>Soluções de polímero</b>				
Quitosana	3814,4 ± 13,9	34,6 ± 1,2	3,04 ± 0,02	-
Gelatina	292,0 ± 9,7	13,2 ± 0,4	4,36 ± 0,05	-
<b>Emulsões (Material de parede)</b>				
100 % quitosana	328,1 ± 9,0	31,5 ± 0,4	3,74 ± 0,05	6,3 ± 0,6
75 % : 25% quitosana:gelatina	102,0 ± 1,2	25,1 ± 0,3	3,76 ± 0,06	6,9 ± 0,5

\* média ± desvio padrão (n=3).

#### 4. CONCLUSÕES

O aumento da substituição de quitosana por gelatina na elaboração das emulsões poliméricas para encapsular os concentrados de AGI, levou a separação de fases. A proporção mais adequada para a elaboração das emulsões foi de 75 % de quitosana e 25 % de gelatina, que proporcionou uma redução no tamanho das partículas e potencial Zeta acima de 20 mV. Os resultados demonstram que o processo de emulsão não afetou o índice de peróxido do óleo, formando emulsões com valores de peróxido dentro do permitido pela legislação. Assim, pode-se afirmar que o revestimento de AGI por polímeros é possível para preparar nanoemulsões estáveis a fim de reforçar alimentos e bebidas com concentrados de ácidos graxos insaturados.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNIHOTRI, S. A.; MALLIKARJUNA, N. N.; AMINABHAVI, T. M. Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 100, p. 5–28, 2004.
- ANVISA. **Agência Nacional De Vigilância Sanitária**. Decreto nº 3.029, de 16 de abril de 1999. Acessado em 10 out. 2017. Online. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>.
- BELHAJ, N.; TEHRANY, E. M.; LINDER, M. Oxidative kinetics of salmon oil in bulk and in nanoemulsion stabilized by marine lecithin. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 187–195, 2010.
- CREXI, V. T.; MONTE, M. L.; MONTE, M. L.; PINTO, L. A. A. Polyunsaturated Fatty Acid Concentrates of Carp Oil: Chemical Hydrolysis and Urea Complexation. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 89, p. 329–334, 2012.
- CREXI, V. T.; SOUZA-SOAREZ, L. A.; PINTO, L. A. A. Carp (*Cyprinus carpio*) oils obtained by fishmeal and ensilage processes: characteristics and lipid profiles. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 44, p. 1642–1648, 2009.
- CUSHEN, M.; KERRY, J.; MORRIS, M.; CRUZ-ROMERO, M.; CUMMINS, E. Nanotechnologies in the food industry - Recent developments, risks and regulation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 24, p. 30-46, 2012.
- DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; PINTO, L. A. A. Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality. **LWT -Food Science and Technology**, v. 44, p. 1786-1792, 2011.
- FATHI, M.; MART, A.; McCLEMENTS D. J. Nanoencapsulation of food ingredients using carbohydrate based delivery systems. **Trends in Food Science & Technology**, v. 39, p. 18–39, 2014.
- PIORKOWSKI, D.T.; MCCLEMENTS D.J. Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 5-41, 2014.
- SAHOO, N.; SAHOO, R. K.; BISWAS, N.; GUHA, A.; KUOTSU K. Recent advancement of gelatin nanoparticles in drug and vaccine delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 317–331, 2015.
- TOMÁS, M. S. J.; GREGORIO, P. R.; TERRAF, M. C. L.; NADER-MACÍAS, M. E. F. Encapsulation and subsequent freeze-drying of *Lactobacillus reuteri* CRL 1324 for its potential inclusion in vaginal probiotic formulations. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 79, p. 87–95, 2015.
- WANDREY, C.; BARTKOWIAK, A.; HARDING, S. E. **Materials for Encapsulation**. In: ZUIDAM N. J.; NEDOVIĆ V.A. **Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing**, Cap. 3, ed. Springer Science+Business Media, p. 31–100, 2010.