

## **Análise cromatográfica do extrato de própolis-verde e sua aplicação em biofilmes de baixo custo**

Leonardo Silva Santos LAPA <sup>1</sup>; Yago Ribeiro de Oliveira SILVA <sup>2</sup>; Priscila Ferreira de SALES <sup>3</sup>

1 Leonardo Silva Santos Lapa, Bolsista (IFMG), Licenciatura em Ciências Biológicas, IFMG Campus Bambuí, Bambuí - MG; leonardo\_lapa@yahoo.com.br

2 Yago Ribeiro de Oliveira Silva, Voluntário (IFMG), Licenciatura em Ciências Biológicas, IFMG Campus Bambuí, Bambuí - MG

3 Orientador: Priscila Ferreira de Sales, Docente EBTT do Núcleo de Química, IFMG Campus Bambuí, priscila.sales@ifmg.edu.br

### **RESUMO**

Como forma de amenizar os impactos ambientais causados pelas embalagens plásticas, a substituição dos plásticos convencionais pelos biodegradáveis aparece em destaque. Os filmes biodegradáveis (biofilmes) são materiais finos e flexíveis produzidos a partir de polímeros naturais. A elaboração desse tipo de material, em nível laboratorial, envolve a inserção de três componentes: um agente formador do filme, um solvente e um plastificante, em que cada um tem sua finalidade específica. Uma das funções das embalagens consiste em prolongar o tempo de vida útil de produtos alimentícios. Deste modo, é recorrente encontrar embalagens com substâncias ou componentes que possam incorporar atividade antioxidante, sendo destacado no presente trabalho, o extrato de própolis-verde, o qual por sua vez é obtido na região de Bambuí – MG. A utilização da própolis se encontra associada ao fato de ser considerado um remédio popular e estar acessível na forma de cosméticos (como componentes) ou em estado natural (puro). Nas últimas décadas, os cientistas têm se interessado na investigação de constituintes presentes na própolis, bem como suas propriedades farmacológicas tais como antiinflamatória, imunomodulador, antitumoral, antioxidante, antibacteriana, dentre outras. Nesse sentido, este estudo propôs a análise cromatográfica do extrato de própolis-verde (EPV) e a sua aplicação como aditivo em biofilmes obtidos pela técnica de casting e que foram destinados à conservação de banana-prata (*Musa spp.*). De acordo com os resultados apresentados, os biofilmes produzidos possuíram a capacidade de prolongar a vida útil da fruta embalada, o que pode ser associada à vasta quantidade de compostos identificados por cromatografia gasosa, os quais, além de possuírem outras características, apresentam propriedades antioxidantes, o que reflete na inibição das reações que possivelmente ocasionam a deterioração. Os resultados puderam indicar que o aditivo inserido confere características adequadas para a aplicação dos materiais sintetizados na conservação de alimentos quando comparados com amostras de alimentos sem embalagens, associando o poder antioxidante da própolis-verde empregada nos biofilmes.

**PALAVRAS-CHAVE:** filmes biodegradáveis, própolis-verde, compostos orgânicos voláteis, conservação de frutas

### **INTRODUÇÃO:**

A própolis é um material resinoso coletado pelas abelhas a partir de exsudatos e brotos de plantas e misturado com enzimas presentes na saliva e cera da abelha, sendo que a mesma pode apresentar cores e odores característicos (BANKOVA, 2001). Enquanto algumas amostras apresentam textura dura e quebradiça, outras podem ser elásticas e terem propriedades adesivas (MARCUCCI, 1995).

Utilizada desde os tempos antigos, sua utilização se encontra associada ao fato de ser considerada como um remédio popular e estar disponível em estado puro ou combinado com outros produtos naturais, em cosméticos e como componente de suplementos alimentares. Nas últimas décadas, os cientistas têm se interessado na investigação de seus constituintes e nas suas propriedades farmacológicas tais como antiinflamatória, imunomodulador, antitumoral, antioxidante, antibacteriana, antiviral, antifúngica, atividades antiparasitárias, entre outras (STORCIN & BANKOVA, 2010).

Quimicamente é composta de 50% de resina (flavonóides e ácidos fenólicos), 30% de cera, 10% de óleos essenciais, 5% de pólen e 5% de outros compostos orgânicos. A mistura complexa é constituída por: hidrocarbonetos superiores, alcoóis, ácidos alifáticos e ésteres derivados, ácidos graxos superiores típicos

de ceras e ésteres, aldeídos, cetonas, flavonas e flavonóis, flavononas, chalconas e diidrochalconas, terpenóides e sesquiterpenóides, esteróides, aminoácidos, açúcares, lignanas, vitaminas e minerais (PAGANOTTI, 2013).

Vale salientar que a composição química depende das características fitogeográficas do local da coleta, pois as abelhas podem colher diferentes plantas como fonte de resina em diferentes ambientes (STORCIN & BANKOVA, 2010).

A própolis-verde brasileira produzida em São Paulo e Minas Gerais é constituída principalmente de derivados prenilados do ácido p-cumárico e possui grande quantidade de flavonóides, muitos dos quais não estão presentes em própolis da Europa. A mesma exala um odor agradável resinoso e a cor varia de verde-amarelado a verde escuro (SALATINO, 2005).

A cor verde característica é uma consequência de sua origem vegetal, em função das abelhas coletarem tecidos jovens e de folhas não expandidas (que contêm clorofila) de *B. dracunculifolia* (alecrim do campo ou vassourinha) (SALATINO, 2005).

Tais folhas jovens contêm pêlos secretores provavelmente com óleos aromáticos voláteis, o que origina o aroma resinoso. Entretanto, quando coletada da colmeia, a própolis apresenta mudança na sua coloração de verde para marrom, sendo esta última cor apresentada também pelo seu extrato alcoólico (SALATINO, 2005).

Diante dos benefícios associados à utilização da própolis, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar os compostos voláteis encontrados no extrato de própolis-verde (EPV), o qual é típico da região de Bambuí- Minas Gerais, bem como utilizar o mesmo como aditivo em biofilmes sintetizados a partir de amido de milho, buscando-se associar os constituintes encontrados à possível produção de películas biodegradáveis com potencial antioxidante para serem aplicadas na embalagem de banana-prata (*Musa spp.*).

## **METODOLOGIA:**

Para a síntese dos biofilmes, foram utilizados: amido de milho (marca: Pachá); extrato de própolis-verde (Natucentro) e glicerina (marca: Farmax), todos adquiridos em farmácias e supermercados locais. Os filmes foram obtidos através da técnica “casting” com adaptações (VEIGA-SANTOS et al., 2007). Várias formulações para o filme foram propostas buscando-se alterar as variáveis: 1) o teor de amido de milho, 2) teor de plastificante e 3) teor de aditivo:

$$\text{Número de ensaios} = 2n + nc \quad (1)$$

Para tanto foi proposto um planejamento fatorial completo com três pontos centrais, contabilizando a síntese de 11 biofilmes (8 pontos fatoriais-2n e três pontos centrais- nc).

A análise do extrato de própolis-verde foi conduzida por meio da utilização do sistema de cromatografia gasosa acoplada em espectrômetro de massa (CG-MS) foram realizadas no Departamento de Química, no Laboratório de Análise e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras (CAPQ/UFLA). Os compostos foram analisados em cromatógrafo gasoso marca SHIMADZU®, modelo GCMS 2010, conforme condições descritas na literatura (Corrêa, 2017). A forma de extração foi a SPME (Micro Extração em Fase Sólida), do tipo Headspace. A fibra utilizada foi a PDMS. A temperatura de

extração foi de 60 °C por 15 minutos, sendo a dessorção ocorrida por 2 minutos. Os compostos foram identificados pela comparação de seus espectros de massas com os espectros das bibliotecas Wiley 8 e FFNSC 1.2. A abundância relativa dos compostos foi expressa como a área percentual relativa de cada pico cromatográfico (área normalizada em %).

Os biofilmes que apresentaram as melhores propriedades para embalagem de alimentos foram aplicados na conservação de banana-prata (*Musa spp.*), sendo avaliada a perda de massa em análises conduzidas em duplicata das amostras após 5 dias de embalagem. As amostras embaladas foram então comparadas com a amostra controle (sem embalagem), em que todas foram submetidas às mesmas condições climáticas. As análises foram conduzidas no laboratório de Biotecnologia localizado IFMG-Campus Bambuí.

A perda de massa percentual pode ser determinada pela equação 2:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \left( \frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Em que  $m_f$  corresponde à massa final (g);  $m_i$ , à massa inicial (g).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Na Figura 1 é apresentado o perfil cromatográfico do extrato de própolis-verde empregado como aditivo nos biofilmes sintetizados.

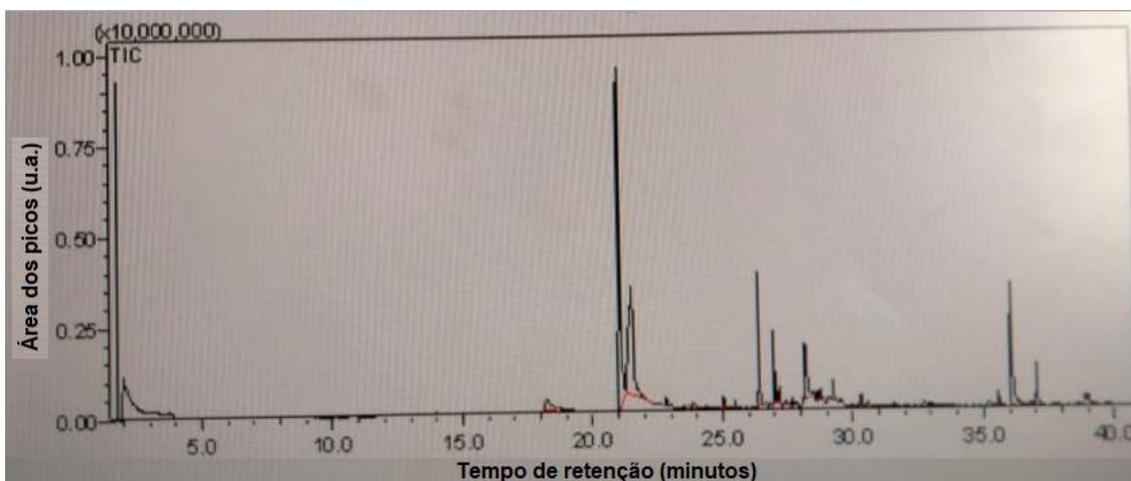


Figura 1. Análise por CG/MS dos compostos voláteis identificados no EPV

Os dados referentes aos compostos que foram identificados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Compostos orgânicos voláteis identificados por CG/MS

tr	%Area	Composto identificado
18,226	2,67	Ácido acrílico
21,117	35,21	Etil-hidrocinamato
21,575	23,82	Ácido diidrocinâmico
22,832	0,80	Ácido benzenopropanóico
23,871	0,73	Ácido anísico
25,030	0,59	Hidroxitolueno-butilato
25,473	0,33	Triciclo[4,4,0,0(2,7)]dec-3-eno,
26,420	7,45	Nerolidol

26,989	4,00	Espatuleno
27,105	0,53	Óxido de Cariofileno
27,212	0,92	1,1,4,7-tetrametildecahidro-1h-cyclopropa[e]azulen-4-ol #
27,418	0,36	Viridiflorol
27,668	0,39	1h-cycloprop[e]azulen-4-ol
28,200	5,37	Ácido benzenobutanóico
28,676	0,67	Nerolidol (cis ou trans)
28,791	0,58	1-Naftalenol
29,259	1,12	Óxido de Cariofileno
30,325	0,81	(-)-5-oxatriciclo[8,2,0,0(4,6)]dodecano
35,583	0,71	Ácido hexadecanóico
36,120	12,05	1-metil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraceno
38,899	0,65	1,4a,7,7-tetrametildecahidrociclopropa[7,8]azuleno[3a,4-b]oxireno
39,023	0,24	Tricanedial

A análise cromatográfica do EPV revela que os constituintes principais encontrados são: etil-hidrocinamato, ácido dihidrocínâmico, nerolidol, espatuleno, ácido benzenobutanóico e 1-metil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraceno, correspondendo a 87,90% dos compostos voláteis identificados. O nerolidol é um sesquiterpeno acíclico que apresenta fórmula molecular C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O. Algumas propriedades já foram atribuídas a esse composto, tais como antineoplásica, ansiolítica, potencializador para permeação de drogas terapêuticas na forma transdérmica, larvicida, antioxidante e antimicrobiana (Diniz et al., 2016). O componente espatuleno apresenta atividade biológica importante com propriedades antibacterianas e moderada atividade citotóxica. Outro componente, porém não majoritário é o óxido de cariofileno, que a literatura relata possuir atividade anticarcinogênica (Santos et al., 2012). As presenças dos compostos etil-hidrocinamato e ácido dihidrocínâmico evidenciam o que é reportado na literatura, uma vez que de acordo com vários estudos sobre a composição química da própolis produzida no Brasil, esses compostos fenólicos derivados do ácido cinâmico são os seus constituintes principais (Paganotti, 2013). A composição da própolis também inclui também inclui ácidos aromáticos, como é o caso observado na identificação do ácido benzenobutanóico (Lustosa et al., 2008).

Diante da vasta quantidade de compostos voláteis encontrados no EPV, a segunda parte do trabalho evidenciou a sua aplicação como aditivo em biofilmes sintetizados pelo método casting, sendo que foram selecionados os que apresentaram as características mais adequadas para posterior aplicação na conservação de banana-prata (*Musa spp.*). A análise dos resultados revela que os biofilmes sintetizados atuaram de maneira significativa e satisfatória na conservação das bananas, uma vez que as frutas que foram embaladas apresentaram perdas de massa inferiores à amostra utilizada como controle (sem embalagem). Tal fato pode estar relacionado ao fato de ter sido incorporado como aditivo o EPV, uma vez que de acordo com a análise cromatográfica, é constituído por uma complexa mistura de componentes podem agir como substâncias antioxidantes e antimicrobianas.

## CONCLUSÕES:

Os resultados apresentados no trabalho evidenciaram que a análise por cromatografia gasosa constituiu-se de uma importante técnica que permitiu evidenciar e identificar os compostos voláteis

encontrados no extrato de própolis-verde, o qual é adicionado durante a síntese por ser abundante na região de Bambuí e apresentar substâncias com propriedades adequadas para embalagens. A análise da conservação de banana-prata (*Musa spp.*) evidenciou que as amostras embaladas apresentaram menor perda de massa quando comparadas com a amostra sem embalagem, o que pode estar associado ao poder antioxidante do aditivo empregado.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

BANKOVA, V.S.; de CASTRO, S.L.; MARCUCCI, M.C. **Propolis: recent advances in chemistry and plant origin.** Apidologie, volume 31, número 1, p. 3-15, 2000.

CORRÊA, F. T. **Ação antimicrobiana na própolis verde em microorganismos isolados e identificados na superfície do queijo do tipo gorgonzola.** Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

DINIZ, E. F. C.; MOURA, L. R.; de CARVALHO, R. B. F.; NUNES, L. C. C. **Prospecção tecnológica: Estudos sobre complexo de inclusão do nerolidol com ciclodextrina.** Caderno de Prospecção, volume 9, número , p. 307-315, julho de 2016.

LUSTOSA, S. R.; GALINDO, A. B.; NUNES, L. C. C.; RANDAU, K. P.; NETO, P. J. R. **Propólis: atualizações sobre a química e a farmacologia.** Revista Brasileira de Farmacologia, volume 18, número 3, João Pessoa, 2008.

MARCUCCI, M. C. **Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity.** Apidologie, volume 2, número 2, p. 83-89, 1995.

PAGANOTTI, R. S. N. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a análise de própolis utilizando técnicas espectrométricas e análise multivariada.** Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências-Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SALATINO, A. **Origin and chemical variation of Brazilian própolis.** Evidence- Based Complementary and Alternative Medicine, volume 2, número 1, p. 33-38, 2005.

SANTOS, R. F.; ISOBE, M. T. C.; LALLA, J. G.; HABER, L. L.; MARQUES, M. O. M.; MING, L. C. **Composição química e produtividade dos principais componentes do óleo essencial de *Baccharis dracunculifolia* em função da adubação orgânica.** Revista Brasileira Pl. Medicina, Botucatu, volume 14, número especial, p. 224-234, 2012.

STORCIN, J. M.; BANKOVA, V. **Propolis: is there a potential for the development of new drugs?** Journal of Ethnopharmacology, volume 133, número 2, p. 253-260, 2010.

VEIGA-SANTOS, P; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. **Mechanical Properties, Hydrophilicity and Water Activity of Starch-Gum Films: Effects of Additives and Deacetylated Xanthan Gum.** Food Hydrocolloids, v. 19, p. 341-349, 2005.

#### Participação em Congressos, publicações e/ou pedidos de proteção intelectual:

- Feira Interdisciplinar de Produção Acadêmica- Semana Nacional de Ciência e Tecnologia- IFMG Campus Bambuí- Premiação em terceiro lugar na categoria “Protótipo” nos anos de 2017 e 2018;
- VI Fórum de Química Ambiental - Universidade Federal de Lavras, 2018. Trabalho de apresentação premiado em terceiro lugar, categoria: graduação - **Aplicação da superfície de resposta para análise do índice de intumescimento em biofilmes de baixo custo;**



- Apresentação do Trabalho “**Síntese de biofilmes como uma proposta alternativa à utilização de plásticos convencionais**” no VI Fórum de Química Ambiental - Universidade Federal de Lavras, 2018;
- Trabalhos premiados na Jornada Científica nos anos de 2017 e 2018 e que pertenciam à Semana Nacional de Ciência e Tecnologia;
- Artigo submetido ao periódico IFMG for Science na categoria de Ciências Ambientais no ano de 2019.