

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARRAGENANA OBTIDA DA ALGA VERMELHA *Gigartina skottsbergii*

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CARRAGEENAN OBTAINED FROM RED ALGAE *Gigartina skottsbergii*

Thamiris Renata Martiny¹, Gabriela Silveira da Rosa², Caroline Costa Moraes³, Karine Machry⁴

Resumo

As algas constituem um grupo de organismos de alta diversidade. Dentre essa pluridiversidade, as algas vermelhas são importantes fontes de carragenanas, que são polissacarídeos, sendo a *Gigartina skottsbergii* uma espécie encontrada apenas no hemisfério sul e um dos principais recursos para a obtenção das carragenanas. Esses polissacarídeos constituem um dos principais aditivos usados pela indústria alimentar, como agentes gelificantes, emulsionantes, estabilizantes e espessantes. O objetivo deste trabalho foi extrair e caracterizar carragenanas da espécie algal *Gigartina skottsbergii*, visando a diversificação da aplicação dessa matriz polimérica. A metodologia de extração das carragenanas foi baseada em banho com água a temperatura elevada, filtração e secagem. A estrutura química da carragenana obtida foi avaliada por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR). O rendimento da extração das carragenanas foi de 70,11 %, já os resultados da análise por FTIR-ATR comprovaram a presença predominante de *k*-carragenana. Estes resultados demonstram o sucesso da extração de carragenana de *Gigartina skottsbergii*, fornecendo um potencial para aplicações dessa carragenana extraída.

Palavras-chave: carragenana, extração, *Gigartina skottsbergii*.

Abstract

The algae constitute a group of organisms of high diversity. Among these pluridiversity, red algae are important sources of carrageenans, which are polysaccharides, and Gigartina skottsbergii is a species found only in the southern hemisphere and one of the main resources for obtaining carrageenans. These polysaccharides are one of the main additives used by the food industry, as gelling agents, emulsifiers, stabilizers and thickeners. The objective of this work was to extract and characterize carrageenans of the algae species Gigartina skottsbergii, aiming the diversification of the application of this polymer matrix. The methodology of extraction of the carrageenans was based on bath with water at high temperature, filtration and drying. The chemical structure of the carrageenan obtained was evaluated by Fourier Transform Infrared (FTIR-ATR) spectroscopy. The carrageenan extraction yield was 70.11 %, and the results of the FTIR-ATR analysis showed the predominant presence of k-carrageenan. These results

¹Mestre em Engenharia da Universidade Federal do Pampa.

²Docente em Engenharia Química (Doutorado) da Universidade Federal do Pampa.

³Docente em Engenharia de Alimentos (Doutorado) da Universidade Federal do Pampa.

⁴Discente em Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa.

demonstrate the successful extraction of carrageenan from Gigartina skottsbergii, providing a potential for applications of this extracted carrageenan.

Keywords: carrageenan, extraction, *Gigartina skottsbergii*.

INTRODUÇÃO

A terra é um planeta coberto por grandes extensões de água e nessa imensidão existe uma diversidade de organismos, destaca-se aqui a diversidade das espécies de algas. Atualmente, as algas são usadas para diversos fins, como diretamente na alimentação, extração de ficocolóides, aplicações na medicina, investigação científica e indústria farmacêutica. Porém, as algas vêm ganhando gradativo reconhecimento como fonte de materiais valiosos, sendo assim necessário intensificar a investigação fundamental, de modo a descobrirem-se novos usos para as algas, aproveitando todas as suas potencialidades, sobretudo no que diz respeito a biopolímeros (PEREIRA, 2004; VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004; WEBBER, 2010).

As algas vermelhas são do filo *Rhodophyta*, que inclui uma única classe, a *Rhodophyceae*. Estas, quase que exclusivamente, são pluricelulares, marinhas e vivem fixadas em um substrato; a principal característica é a presença do pigmento ficoeritrina em suas células, responsável pela coloração com tonalidades que variam do rosa-claro ao vermelho-escuro (PEREIRA, 2004; VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

Dentre as *Rhodophytas*, as espécies mais importantes incluem as carragenófitas, que são as algas vermelhas produtoras de carragenanas. Carragenana é a denominação dada à família de polissacarídeos extraídos das algas vermelhas. As carragenanas são polímeros sulfatados, de elevada massa molecular e com um alto grau de polidispersividade, que possuem duas características principais: são constituídas a partir de um monômero, a galactose, e contêm uma forte proporção de ésteres sulfato ($O-SO_3^-$). São classificadas de acordo com a presença de ligações 3,6-anidro ligadas ao resíduo de galactose e com a posição e o número de grupos sulfato. Por isso, são geralmente distribuídas em três categorias denominadas κ -carragenana, ι -carragenana e λ -carragenana, esses tipos de carragenana podem ser distinguidos por suas estruturas primárias (PEREIRA, 2004).

As espécies *Kappaphycus alvarezii* e *Eucheuma denticulatum* representam grande fonte de carragenanas extraídas hoje. Algumas espécies da América do Sul, como a *Gigartina skottsbergii*, despertaram o interesse dos produtores de carragenanas.

A *Gigartina skottsbergii* é uma alga vermelha encontrada apenas no hemisfério sul, ela sustenta a produção de carragenana de fábricas chilenas, é também vendida como um suplemento dietético por ter propriedades únicas, tais como a melhoria da defesa celular natural, promovendo a resposta imunitária, e do pulmão e melhorar a saúde gastrointestinal (SEA WEED INDUSTRY, 2016).

As carragenanas são largamente utilizadas por sua propriedade gelificante em áreas ligadas aos alimentos (indústria dos produtos lácteos e cafeteria, alimentos de base aquosa, produtos à base de carne e comida para animais) ou não alimentares (aplicações técnicas, médicas, farmacêuticas, na indústria de ambientadores domésticos e na indústria de higiene pessoal) (PEREIRA, 2004).

Pensado nas carragenanas como um material polimérico para além de uso como um gel, novas pesquisas sugerem sua utilização como filme biodegradável (ABDOU; SOROUR, 2014; PAULA et al. 2015). Alguns estudos também sugerem o aproveitamento das algas vermelhas como um produto com potenciais antimicrobiano, antioxidante, antiviral, antitumoral e anticoagulante, bem como no tratamento de algumas doenças. A detecção, caracterização e isolamento de substâncias ativas presentes em algas tem crescido nos últimos anos (STEIN, 2011).

O objetivo deste trabalho foi extrair e caracterizar carragenanas das algas vermelhas da espécie *Gigartina skottsbergii*, para subsidiar futuras pesquisas para aplicação da carragenana extraída.

MATERIAIS E MÉTODOS

As algas vermelhas, utilizadas para a extração das carragenanas, são da espécie *Gigartina skottsbergii* e já estavam previamente secas. As algas foram coletadas em Fuerte Bulnes, no Chile (53°37'55 6"S, 70°55'17 9"W). A Figura 1 ilustra a amostra que foi utilizada.

Figura 1 - Amostra de algas vermelhas secas.



Fonte: Autora (2017)

Extração das carragenanas

Para a extração das carragenanas foi utilizada uma amostra de alga vermelha da espécie *Gigartina skottsbergii* fornecida já seca.

Para este trabalho foi utilizada a metodologia proposta por Webber (2010) com modificações. Esta metodologia opera sem o uso de quaisquer solventes orgânicos ou outros reagentes, fornecendo benefícios tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

As algas previamente secas foram lavadas em água corrente para remoção de sais e sujidades. Foram pesadas 10 g da amostra e embebidas em água destilada (800 mL) durante 1 h, para reidratação. As algas foram, então, trituradas com água em misturador (Durabrand, 350 W). A solução foi colocada em banho-maria a 74 °C por 4 h, sendo esta a melhor condição de extração na otimização realizada por Webber (2012), para obtenção de carragenanas com bom rendimento. A filtração para separação das carragenanas (filtrado) do resíduo (basicamente celulose) foi realizada em sistema a vácuo. Foi utilizado como meio filtrante tecido de *nylon*.

A solução filtrada foi seca em estufa 60 °C por 24 h, obtendo-se assim a carragenana sólida (HAYASHI, 2001; PEREIRA, 2004).

O rendimento de carragenana foi calculado utilizando-se a Equação 1.

$$R_{carragenana} = \frac{P}{A} \cdot 100 \quad (1)$$

em que $R_{carragenana}$ é o rendimento da carragenana (%), P a quantidade de carragenana em gramas e A a quantidade de alga (10 g) utilizada na extração, ambas em base seca. A Figura 2 ilustra as etapas da extração das carragenanas

Figura 2 - Etapas da obtenção das carragenanas



Algas vermelhas secas (a), amostra reidratada (b), amostra triturada (c), amostra após a extração (d), amostra filtrada (e) e carragenana sólida (f).

Fonte: Autoras (2017)

Análise das carragenanas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR -ATR)

A espectroscopia no infravermelho (IR) é usada para diferenciar e caracterizar carragenanas α , β e γ (PEREIRA et al., 2003). É uma técnica rápida, não destrutiva e requer pouca quantidade de amostra. As absorvâncias na região do IR permitem o conhecimento da presença de 3,6-anidrogactose (930 cm^{-1}), sulfato ($1250, 1370\text{ cm}^{-1}$), gactose-4-sulfato (845 cm^{-1}), gactose-2-sulfato (830 cm^{-1}), gactose-6-sulfato (820 cm^{-1}) e 3,6 anidrogactose-2-sulfato (805 cm^{-1}) em polímeros (PEREIRA, 2004; WEBBER, 2010).

A fim de saber informações sobre as estruturas químicas da amostra de carragenana extraída foi realizada análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para tanto, foi utilizado um espectrômetro Perkin-Elmer (UATR Two), localizado no Laboratório de Materiais e Meio Ambiente da Unipampa, campus Bagé, através da técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), sem necessidade de preparação prévia da amostra, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram cortadas em pequenos quadrados e, então, inseridas no porta amostras do aparelho FTIR-ATR, para obtenção dos espectros a serem analisados (PEREIRA, 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rendimento da extração das carragenanas

A Figura 3 ilustra a carragenana sólida obtida pela extração.

Figura 3 - Carragenana sólida extraída



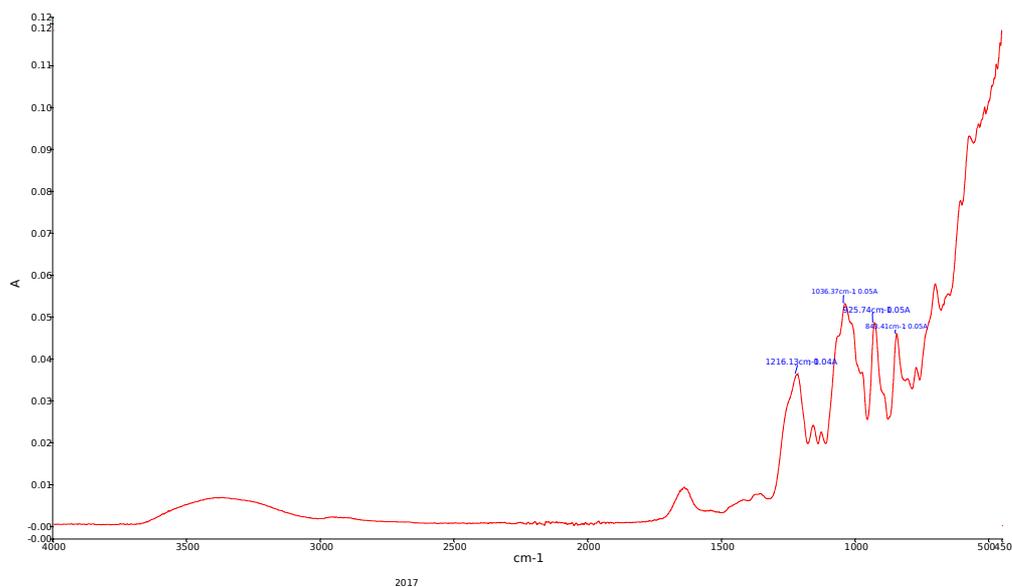
Fonte: Autoras (2017)

O rendimento da extração das carragenanas extraídas a partir das algas vermelhas *Gigartina skottsbergii* foi de $70,11 \pm 2,91$ %. Webber (2010) obteve um rendimento de 35,8 % para a alga vermelha da espécie *Kappaphycus alvarezii*, a carragenana extraída foi pulverizada em Mini *Spray-Dryer*, para a obtenção do pó de carragenana. Larotonda (2007) para espécie algal *Mastocarpus stellatus* obteve um rendimento máximo de 38 %, em seu estudo a carragenana foi extraída por via alcalina e seguida de uma etapa de purificação. A diferença de rendimento do presente estudo para os dados reportados na literatura devem-se as espécies algais utilizadas, bem como à diferenças metodológicas na extração.

Caracterização das carragenanas extraídas por FTIR-ATR

O espectro FTIR-ATR da carragenana extraída das algas vermelhas da espécie *Gigartina skottsbergii* é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - FTIR-ATR carragenana extraída



Fonte: Autoras (2017)

O espectro analisado teve bandas de absorção forte na região de 1000-1100 cm^{-1} , característica de polissacarídeos, a região entre 1010 e 1080 cm^{-1} é atribuída as ligações glicosídicas presentes em todas as carragenanas. Uma forte absorvância a 1640-1650 cm^{-1} é referente à água (PEREIRA et al., 2003; UY et al., 2005).

O espectro apresenta bandas de forte absorção na região 925 cm^{-1} (C-O da 3,6-anidrogactose) e na região 843 cm^{-1} (C-O-SO₄ da galactose-4-sulfato), típicas da α -carragenana. Apresenta também reduzida absorvância na região 805 cm^{-1} , que está associada ao grupo sulfato da unidade 3,6-anidrogactose o que significa a presença de pequenas quantidades de β -carragenana. Não apresenta uma banda larga na região espectral 820-830 cm^{-1} , característica da β -carragenana e nem bandas nas regiões 1027 cm^{-1} e 867 cm^{-1} , o que indica a presença de quantidade muito pequena ou até mesmo ausência de β -carragenana (WEBER, 2010; PEREIRA et al., 2007).

O espectro FTIR-ATR obtido indicou que as carragenanas extraídas da *Gigartina skottsbergii* são predominantemente α -carragenana com resíduos de β -carragenana.

CONCLUSÃO

O estudo mostrou que a metodologia empregada na extração foi eficaz, obtendo-se o rendimento de 70,11 %. As carragenanas extraídas caracterizaram-se como predominantemente α -carragenana com resíduos de β -carragenana.

Os resultados servem de subsídio para o desenvolvimentos de novas pesquisas, a fim de se empregar as carragenanas extraídas e caracterizadas em usos diversos àqueles típicos.

REFERÊNCIAS

HAYASHI, L. **Extração, teor e propriedades de carragenana de *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Dotyex P. Silva, em cultivo experimental em Ubatuba, SP.** 2001. 92 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LAROTONDA, F. D. S. **Biodegradable films and coatings obtained from carrageenan from *Mastocarpus stellatus* and starch from *Quercus suber*.** 2007. 315 p. Tese (Doutorado em Fisiologia em Engenharia Química e Biológica) - Universidade do Porto, Portugal, 2007.

PAULA, G. A et al. Development and characterization of edible films from mixtures of κ -carrageenan, λ -carrageenan and alginate. **Elsevier, Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 140145, 2015.

PEREIRA, L et al. Use of FTIR, FT-Raman and ^{13}C -NMR spectroscopy for identification of some seaweed phycocolloids. **BiomolEng**, v. 20, n. 4-6, p. 223-228, 2003.

PEREIRA, L. C. R. T. **Estudos em macroalgas carragenófitas (Gigartinales, Rhodophyceae) da costa portuguesa - aspectos ecológicos, bioquímicos e citológicos.** 2004. 325 p. Dissertação (Doutorado em Biologia) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2004.

PEREIRA, L et al. Análise comparativa dos ficocolóides produzidos por algas carragenófitas usadas industrialmente e algas carragenófitas portuguesas. **Ordem dos biólogos: um mar de oportunidades**, Viana do Castelo, 2007.

PEREIRA, L et al. Identification of selected seaweed polysaccharides (phycocolloids) by vibrational spectroscopy (FTIR-ATR and FT-Raman). **Food Hydrocolloids**, v.23, p.19031909, 2009.

SEA WEED INDUSTRY. ***Gigartina skottsbergii***. Disponível em: <https://seaweedindustry.com/seaweed/type/gigartina-skottsbergii>. Acesso em 18 de agosto de 2016.

STEIN, E. M. **Avaliação das atividades biológicas e composição química dos extratos de algas vermelhas do gênero *Laurencia* (Rhodomelaceae, Ceramiales) do litoral do Espírito Santo.** 2011. 167 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

UY, S. F et al. Seaweed processing using industrial single-mode cavity microwave heating: a preliminary investigation. **Carbohydrate Research**, v.340, p.1357-1364, 2005.



VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 139-145, 2004.

WEBBER, V. **Extração e caracterização de carragenana obtida de *Kappaphycus alvarezii***. 2010. 135 p. Dissertação (Mestrado em Ciências do Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

WEBBER, V et al. Optimization of the extraction of carrageenan from *Kappaphycus alvarezii* using response surface methodology. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 32, n. 4, p. 812-818, 2012.

WOELKERLING, Wm. J. An introduction. In: COLE, K. M.; SHEATH, R. G. **Biology of the red algae**. Estados Unidos: Cambridge University Press, 1990. p.