

ISSN - 2175.8395



Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Caue Ribeiro de Oliveira
Humberto de Mello Brandão
Marlene de Barros Coelho
Daniel Souza Corrêa
Maria Alice Martins

Embrapa

SILVA, A.D.; FEITOSA, J.P.A.; PAULA, H.C.B.; PAULA, R.C.M. (2009) Synthesis and characterization of cashew gum/acrylic acid nanoparticles. *Material Science and Engineering C*. v. 29, p. 437-441, 2009.

EFEITO DE DIFERENTES SOLVENTES SOBRE AS PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DOS FILMES DE ZEÍNA

*Luana Gomes Cordeiro de Araújo¹, Eliton Souto Medeiros¹, Odilio Benedito Gomes Assis², Juliano Elvis Oliveira¹

¹ Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Centro de Tecnologia (CT), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), João Pessoa, PB. ² Embrapa Instrumentação Agropecuária, Laboratório de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), São Carlos, SP.

*luana_eng_alim@hotmail.com

Classificação: Filmes, revestimentos comestíveis e embalagens funcionais para alimentos.

Resumo

Zeínas são as principais proteínas de armazenagem do milho com forte hidrofobicidade e solubilidade única e tem sido considerada como um biopolímero alimentar versátil. Neste estudo, os filmes de zeínas foram preparados a partir de soluções alcoólicas. Os efeitos dos diferentes tipos de solventes (Etanol, Isopropanol, Metanol e NaOH) sobre as propriedades cristalográficas dos filmes de zeínas foram investigados pela técnica de difração de raio-X. Os ângulos de dispersão de raios-X mostraram padrões de espaçamentos d de $\approx 4,4$ e $\approx 10,2$ Å, que foram atribuídas a distância média da espinha dorsal dentro da estrutura de uma α -hélice de zeínas e ao espaçamento de empacotamento inter-hélice, respectivamente. A modificação do solvente influenciou nos espaçamentos cristalográficos.

Palavras-chave: Zeínas, Difração de raio-X, Isopropanol, Metanol, Etanol.

EFFECT OF SOLVENT ON CRYSTALLOGRAPHIC PROPERTIES OF ZEIN FILMS

Abstract

Zein is the major storage protein from corn with strong hydrophobicity and unique solubility and has been considered as a versatile food biopolymer. In this study, zein films were prepared by casting from alcoholic solutions. The effects of different solvents (ethanol, isopropanol, methanol and NaOH) in crystallographic properties of the zein films were investigated by the technique of X-ray diffraction. The angles of dispersion X-ray pattern showed spacings of ≈ 4.4 and $d \approx 10.2$ Å, which were assigned the average distance within the backbone structure of a α -helix zein packaging and spacing inter-helix, respectively. The modification of the solvent influences the crystallographic spacings.

Keywords: Zein, X-ray diffraction, isopropanol, methanol, ethanol.

1 INTRODUÇÃO

A zeína engloba um grupo de proteínas solúveis em álcool encontrado no endosperma do milho, que é responsável por 50% ou mais da proteína total do endosperma [1].

Atualmente, as aplicações de zeína são limitadas a formulações de agentes de revestimento para as indústrias alimentar e farmacêutica. O interesse renovado em zeína como um material polimérico é resultado, em parte, ao impacto negativo de plásticos à base de petróleo sobre o meio ambiente [2].

Zeínas são consideradas proteínas globulares e constituídas de frações classificadas de acordo com sua massa relativa e solubilidade, como zeínas α , γ , β e δ . As zeínas α são as mais abundantes constituindo aproximadamente 80% de todas as zeínas [3]. Essas proteínas contêm 10 segmentos helicoidais sucessivos dispostos de forma antiparalela que são estabilizados por ligações de hidrogênio [4].

A superfície da molécula de zeína compreende domínios hidrófobos ($> 50\%$) e hidrofílicos [5]. A propriedade hidrófoba da zeína é altamente relacionada com a elevada percentagem de resíduos de aminoácidos não-polares, tais como, a leucina, prolina e alanina [6]. Tradicionalmente, a presença de misturas binárias de etanol aquoso (60-95%, v/v) e água permite a melhoria da solubilidade e dispensabilidade de partículas de zeína [7-8]. A microestrutura da zeína está altamente relacionada com a

concentração de zeína, a concentração de etanol aquoso e o emprego de agentes tensoativos nas misturas [8-9]. Como alternativa, durante a evaporação da solução do binário, a morfologia da estrutura de auto-montagem da zeína pode variar dependendo do tipo e concentração de solventes e solutos [8].

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito de diferentes solventes sobre as propriedades cristalográficas dos filmes zeína por difração de raios-X.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de zeínas (CAS Number 9010-66-6) foram obtidas da Sigma-Aldrich. Os solventes utilizados na obtenção dos filmes foram: Álcool etílico absoluto P.A. (EtOH) e Álcool metílico P.A. (MeOH) da FMAIA, Álcool isopropílico P.A. (IPA) da CINÉTICA e o Hidróxido de sódio (NaOH) e a água destilada foram adquiridos no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR).

Os filmes foram obtidos por dissolução da zeína a (20% m/v) em uma mistura de água:solvente (1:4 v/v) e homogeneizado por agitação moderada. As soluções foram depositadas em placas de teflon. Após evaporação espontânea do solvente na temperatura ambiente ($25\pm 3^\circ\text{C}$), os filmes foram manualmente destacados.

A difratometria de raios-X (DRX) foi utilizada para acompanhar a evolução das fases dos diferentes filmes a base de zeínas. Utilizou-se, para tanto, o difratômetro de raios-X-SIEMENS D5000, sendo empregado a radiação de $\text{CuK}(\alpha)$, cujo comprimento de onda é $\lambda = 1,54\text{\AA}$. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com diferença de potencial da ordem de 40kV e uma corrente de 30mA. Foi utilizado um passo de $0,01^\circ$, tempo por passo de 3s e o ângulo 2θ (2-theta) variando entre de 0 e 50 graus. A difração de raios X foi realizada com a amostra em forma de filme, com 20 x 20 mm de dimensão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados na Figura 1 os difratogramas de raios X dos filmes de zeína solubilizados em EtOH, IPA, MeOH e NaOH.

Os filmes à base de zeína apresentaram dois picos característicos de difração, o primeiro pico foi observado em $2\theta \cong 20^\circ$ e o segundo pico em $2\theta \cong 8,5^\circ$, esses picos correspondem a dois espaçamentos d_1 e d_2 , respectivamente.

O filme solubilizado com EtOH apresentou espaçamento d_1 de 4,4Å e d_2 de 9,9Å. Valores bem próximos foram obtidos por HAN et al. [10] em $2\theta = 19,4^\circ$ ($d_1 = 4,6\text{\AA}$) e $2\theta = 9,2^\circ$ ($d_2 = 9,5\text{\AA}$).

Os filmes solubilizados com MeOH, IPA e NaOH apresentaram espaçamento d_1 de 4,5; 4,3 e 4,5Å, respectivamente, e espaçamento d_2 de 9,9; 10,7 e 10,2Å, respectivamente.

O espaçamento d_1 atribuído ao esqueleto de uma α -hélice (Figura 2) não se alterou de forma significativa com os solventes utilizados, o que indica que a estrutura helicoidal da zeína permaneceu estável sob as condições experimentais do estudo. Isso pode ser explicado pelo fato da α -hélice ser a estrutura secundária mais abundante e mais estável em proteínas, e por esta configuração se realizada por ligações de hidrogênio intramoleculares [11]. No entanto, o espaçamento d_2 relacionado com o empacotamento das inter-hélices, se mostrou mais sensível com a mudança dos solventes. Esse aumento no valor do espaçamento d_2 implica em inter-hélices menos empacotadas. Isso sugere que houve uma modificação na estrutura terciária da zeína conferindo maior mobilidade molecular. Essa modificação pode ser explicada pela diminuição das interações eletrostáticas e de van der Waals existentes na estrutura terciária.

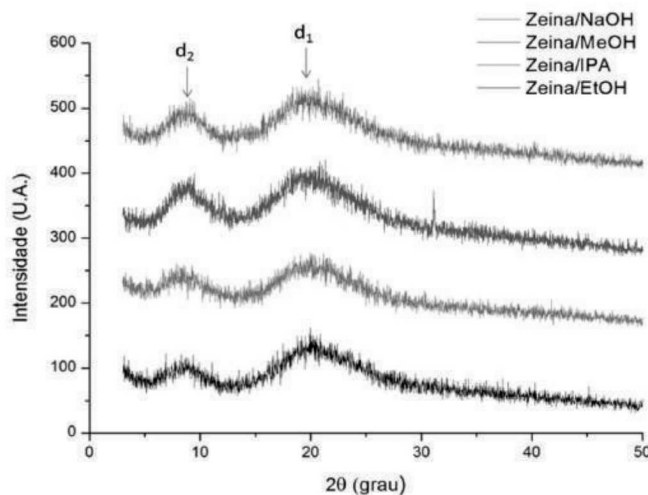


Figura 1. Difratogramas de raios X dos filmes de zeína solubilizados em EtOH, IPA, MeOH e NaOH.

Acredita-se que a distância média da espinha dorsal dentro da estrutura de uma α -hélice de zeína pode estar relacionada com o curto espaçamento- d em torno de $4,5\text{\AA}$, ao passo que o maior espaçamento- d de cerca de 10\AA é considerado o espaçamento de empacotamento inter-hélice ou a distância média de aproximação das hélices vizinhas tal como descrito na literatura [5]. Uma vez que o espaçamento- d de cerca de 10\AA está relacionado com o empacotamento inter-hélice ou aproximação de hélices vizinhas, a diminuição da sua intensidade implica a ruptura de agregados moleculares de zeína [12].

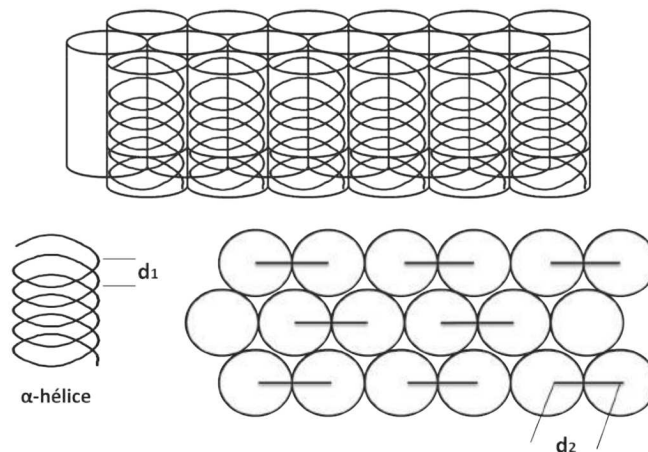


Figura 2. Modelo estrutural para um agregado molecular de zeína (baseado em [11]).

O parâmetro utilizado para avaliar a intensidade relativa foi a razão da área dos picos em $2\theta \cong 8,5^\circ$ e 20° (A_2/A_1). A Tabela 1 apresenta os espaçamentos d e a razão de área (A_2/A_1) para os filmes de zeína.

Os valores de (A_2/A_1) são semelhantes para os diferentes filmes analisados, com exceção do filme solubilizado com IPA. Wang et al. [11] obteve razão (A_2/A_1) de 0,25 para zeína em pó. Oliviero et al. [13] estudando diferentes lotes de zeína solubilizados com polietilenoglicol obteve uma razão (A_2/A_1) de 0,56 e 0,52 para os lotes de zeína (02K0054) e (065K0110), respectivamente.

Tabela 1. Espaçamentos-d e razão de área (A_2/A_1) para os filmes de zeína solubilizados com EtOH, MeOH, IPA e NaOH, obtidos dos gráficos de DRX.

Filmes	d_1	d_2	A_2/A_1
Zeína/EtOH	4,4	9,9	0,36
Zeína/MeOH	4,5	9,9	0,30
Zeína/IPA	4,3	10,7	0,63
Zeína/NaOH	4,5	10,2	0,33

4 CONCLUSÃO

Os resultados indicam que os solventes não alteraram a estrutura secundária da zeína, devido à baixa variação do valor de d_1 . Porém, alteraram a estrutura terciária da zeína implicando em modificação no empacotamento entre as hélices. Os solventes IPA e NaOH conferiram maior mobilidade aos filmes de zeína.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (409955/2013-2), Laboratório de Solidificação Rápida (LSR-UFPB), Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

REFERÊNCIAS

- CROSTON, C. B.; EVANS, C. B. “The Industrial Uses of Corn Proteins”, in: Crops in Peace and War. The 1950–1951 Yearbook of Agriculture, USDA, Washington, DC 1951, p. 607.
- LAWTON, J. W. Cereal Chem. 79, 1, 2002.
- BICUDO, R. C.; BICUDO, T. C.; FORATO, L. A.; COLNAGO, L. A. & LANÇAS, F. M. - “Análise de zeínas α do milho por LC-ESI-Q/TOF”, Comunicado Técnico n.77, Embrapa Instrumentação, CNPDIA, São Carlos, 3p. (2006).
- MATSUSHIMA, N.; DANNO, G. I.; TAKEZAWA, H. & IZUMI, Y. - Biochim. Biophys. Acta, 1339, p.14 [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-4838\(96\)00212-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-4838(96)00212-9), (1997).
- LAI, H. M.; GEIL, P. H.; PADUA, G. W. J. X-ray diffraction characterization of the structure of zein–Oleic acid films. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 71, 1267-1281, (1999).
- SHUKLA, R., CHERYAN, M. Zein: the industrial protein from corn. Ind. Crop. Prod. 13, 171–192, 2001.
- KIM, S., XU, J. Aggregate formation of zein and its structural inversion in aqueous ethanol. J. Cereal Sci. 47, 1–5, 2008.
- WANG, Y., PADUA, G.W. Formation of zein microphases in ethanol–water. Langmuir 26, 12897–12901, 2010
- QIN, W., LEILEI, Y., PADUA, G.W. Effect of hydrophilic and lipophilic compounds on zein microstructures. Food Biophys. 3, 174–181, 2008.
- HAN, YI-LONG.; XU, Q.; LU, ZHI-QIAN.; WANG, JIN-YE. Preparation of transparent zein films for cell culture applications. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Vol. 120, 55–62. 2014.
- WANG, Y.; FILHO, F. L.; GEIL, P.; PADUA, G. W. Effects of Processing on the Structure of Zein/Oleic Acid Films Investigated by X-Ray Diffraction. Macromol. Biosci. 5, 1200–1208, 2005.

YAO, C.; LI, X.; SONG, T. Preparation and Characterization of Zein and Zein/Poly-L-lactide Nanofiber Yarns. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, 2079–2086 (2009).

OLIVIERO, M.; DI MAIO, E.; IANNACE, S. Effect of Molecular Structure on Film Blowing Ability of Thermoplastic Zein. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 277–287 (2010).

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FILMES COMESTÍVEIS INCORPORADOS COM MICROALGA *CHLORELLA VULGARIS*

Amanda Vieira da Silva¹, Isaque Jerônimo Porto¹, Eliton Souto Medeiros¹, Jose Franciraldo de Lima², *Juliano Elvis de Oliveira¹

¹Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais, PB.

²Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Agrícola, PB.

*juliano.materiais@gmail.com

Classificação: Filmes, revestimentos comestíveis e embalagens funcionais para alimentos.

Resumo

Os filmes comestíveis são empregados há muito tempo como forma de conservação de alimentos. Atualmente, polímeros biodegradáveis, como o poli(vinil álcool), PVA, vem sendo utilizados para formação desses filmes devido às suas boas características e facilidade na formação de filmes. A microalga *Chlorella vulgaris*, que compõe uma área de crescente estudo, apresenta além de facilidade de cultivo, elevados índices proteicos. Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito mecânico da incorporação da microalga *Chlorella vulgaris* em filmes de PVA obtidos pelo método de evaporação de solvente, através do ensaio do filme de PVA puro, do filme de PVA em conjunto com a microalga passado por dupla filtração, e do filme de PVA e microalga sem a filtração. Com os resultados obtidos pode-se observar que a incorporação da microalga afetou as propriedades mecânicas dos filmes de PVA puro, que apresentaram um aumento na resistência mecânica quando submetidos ao ensaio de tração.

Palavras-chave: Filmes comestíveis; Polialcool vinílico; *Chlorella vulgaris*.

EVALUATION OF MECHANICAL BEHAVIOR OF EDIBLE FILMS INCORPORATED WITH *CHLORELLA VULGARIS*

Abstract

Edible films are used as a way of preserving food. Currently, biodegradable polymers such as poly (vinyl alcohol), PVA, is being used for produced these films due to its good features and ease of film formation. The microalgae *Chlorella vulgaris*, which comprises a research area of increasing study in materials science and engineering. Then this study aims to evaluate the mechanical effect of the incorporation of microalgae *Chlorella vulgaris* in PVA films obtained by solvent evaporation method, by testing neat PVA film and PVA/microalgae films. By results it can be observed that the incorporation of microalgae affected the pure PVA films that showed a increase in strength when subjected to strain.

Keywords: Edible films; PVA; *Chlorella vulgaris*.

1 INTRODUÇÃO

Como forma de retardar a desidratação e consequente aumento da conservação de frutas e hortaliças por longas distâncias durante seu transporte, desde o século XIII, na China vem sendo empregada a utilização de filmes e revestimentos comestíveis (ASSIS et al., 2009).

Os filmes comestíveis são películas finas e flexíveis que possuem espessuras distintas, formados por macromoléculas biológicas (MORAES et al., 2008). Esses filmes são constituídos por substâncias não danosas à saúde e desempenham função dependente do tipo de alimento a ser recoberto, além do tipo de degradação a que este é susceptível (MAIA et al., 2000).

Para a produção de filmes biopoliméricos com melhores propriedades mecânicas algumas vezes são misturados biopolímeros com polímeros biodegradáveis (MORAES et al., 2008).