

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

COSTA, S.M.O.; RODRIGUES, J.F.; PAULA, R.C.M. Monitoração do processo de purificação de gomas naturais: goma do cajueiro. *Polímeros*, v. 6, n.2, p. 49–55, 1996.

FARRIS, S.; INTROZZI, L.; BIAGIONI, P.; HOLZ, T.; SCHIRALDI, A.; PIERGIOVANNI, L. Wetting of Biopolymer coatings: Contact angle kinetics and image analysis investigation. *Langmuir*. v.27, p.7563–7574, 2011

MARQUES, M.R.; ALBUQUERQUE, L.M.B.; XAVIER-FILHO, J. Antimicrobial and insecticidal activities of cashew tree gum exudate. *Annals Applied Biology*. v.121, p.371–377, 1992

PAULA, R.C.M.; HEATLEY, F.; BUDD, P.M. (1998) Composition and structure of *Anacardium occidentale* exudate polysaccharide from Brazil. *Polymer International*, v.45, p. 27–35, 1998.

ROCHA-RANGE, E. Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture. In: *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry* (Cuppoletti J, ed.) p. 21-37. InTech, Rijeka, Croatia

TORQUATO, D.S.; FERREIRA, M.L.; SÁ, G.C.; BRITO, E.S.; PINTO, G.A.S.; AZEVEDO, E.H.F. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. v. 20, p. 505–507, 2004

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DE BLENDS DE GOMA DE CAJUEIRO E QUITOSANA

*Odilio B. G. Assis², Carla S. Martins¹, Daniella L. Morgado²

¹ Universidade Federal de São Carlos (graduação em Biotecnologia). ² Embrapa Instrumentação.
*odilio.assis@embrapa.br

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

Resumo

Formulações mistas de goma de cajueiro e quitosana, com pequenas adições de glicerol como plastificante foram elaboradas e filmes processados por *casting*. Os filmes resultantes foram caracterizados por FTIR e por TGA. Os resultados indicam a plena compatibilidade entre os polímeros e aumento da estabilidade com o aumento do teor de quitosana na composição. As interações do plastificante ocorrem preferencialmente com os grupos hidroxilas da quitosana.

Palavras-chave: Goma de cajueiro; Quitosana; Filmes finos, Caracterização estrutural.

STRUCTURAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF CASHEW-GUM CHITOSAN BLENDS

Abstract

Formulation combining cashew gum and chitosan, with small additions of plasticizer were prepared for film processing by casting, and characterized by FTIR and TGA. The results show a complete compatibility between polymers and an increasing in the structure stability as the content of chitosan in the blend is increased. The interactions with the plasticizer take place preferentially with the hydroxyl groups of chitosan.

Keywords: Cashew gum; Chitosan; Thin films; Structural characterization.

1 INTRODUÇÃO

Filmes finos processados a partir de polímeros naturais têm assumido um papel estratégico em diversas aplicações biotecnológicas. Diferentes tipos de polissacarídeos têm sido avaliados para estes fins, entre eles a goma de cajueiro (GC), que consiste em um exsudado extraído do tronco do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). Esta apresenta alta massa molar e estruturalmente descrita como um

heteropolissacarídeo ramificado com composição química média de galactose (72%) glicose (14%), arabinose (4.6%), ramnose (3.2%) e ácido glicurônico (4.5%) (Paula et al., 1998). Isoladamente, a GC não apresenta boas características filmogênicas, sendo altamente hidrofílica e quebradiça. Estudos preliminares indicam que a formação de blendas com polímeros similares e o uso de pequenas concentrações de plastificantes podem melhorar consideravelmente as características mecânicas e a estabilidade estrutural (Britto et al., 2012).

Neste sentido, a quitosana (Chi) é um forte candidato à formação de blendas com a GC. No presente trabalho filmes formados a partir de formulações combinadas de GC-Chi e com pequenas adições de glicerol (Gli) foram processados por casting e avaliados com respeito às características estruturais e térmicas por FTIR e TGA.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A goma de cajueiro (GC) foi fornecida pela Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE) colhidas de árvores cultivadas de *A. occidentale* L. Esta goma foi purificada seguindo o procedimento básico apresentado por COSTA e co-autores (1996). A Chi empregada (média massa molar, Sigma-Aldrich) e o glicerol da Synth. Os géis foram preparados segundo as formulações dispostas na Tabela 1 e os filmes obtidos por deposição sobre placas de acrílico.

Tabela 1. Formulações empregadas no processamento dos filmes.

Filme	GC (%wt)	Quitosana (%wt)	Glicerol (%wt)
A	5	0	0
B	5	0,5	0
C	5	0,5	1
D	5	1,5	0
E	5	1,5	1
F	0	1,5	0

As análises por infravermelho foram realizadas em espectrômetro Spectrum 100 da Perkin Elmer ao ar, em pastilhas de KBr. As medidas termogravimétricas foram realizadas em um TGA da TA Instruments (Q500) em taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (atmosfera de N₂).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Espectroscópica

Na Figura 1 estão os espectros de FTIR para os filmes da Tabela 1. As bandas referente à quitosana pura (filme F) têm sido amplamente identificadas na literatura (Silva et al, 2009) e correspondem a padrões vibracionais tipicamente encontrados na maioria dos polissacarídeos. Para os filmes de GC puro (Filme A) é observado uma larga banda centrada em 3362 cm⁻¹ identificada como estiramento das hidroxilas –OH, visualizada em todas as estruturas polissacarídeas. Uma banda menos intensa localizada próxima a 2934 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos C-H do anel glicosamina (C4), também uma típica vibração polissacarídea. A banda ao redor de 1650 cm⁻¹ é característica de vibrações dos grupos C=O e C-C do ácido glicurônico, confirmando a presença do grupo –COO. Absorções subsequentes em torno de 1377 cm⁻¹ são características da vibração angular simétrica no plano (tesoura) do –CH₂- e uma absorção irregular e larga banda observada na região de 1079 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento do COH das ligações glucosídicas CH₂-O-CH₂ e do dobramento O-H. Esta banda é proporcionalmente mais intenso para polissacarídeos exsudados segundo a caracterização apresentado por MOTHÉ et al. (2008).

Nos filmes de Chi (Filme F) o espectro apresenta bandas similares com algumas reduções ou ganhos nas intensidades absorvidas. Pode-se notar a sobreposição da banca da glucosamina (em 2934 cm⁻¹), cujo pico é melhor definido para a GC, e uma definição mais clara do doublet em 1654 cm⁻¹ (atribuído ao átomo na posição C2 do grupo NH₂ da amida I) e um sinal típico em 1612 cm⁻¹ (que corresponde a

dobramento NH da amida II modo vibracional). Um ombro observado em 1319 cm^{-1} é característico dos grupos -OH, $-\text{NH}_2$ ou -CO e visualizado apenas no espectro da Chi.

Pequenas quantidades de Chi na mistura (Filme B) não introduzem alterações significativas no espectro da GG (Filme A). Variação nas intensidades das bandas nos dois espectros são notadas principalmente nas absorbâncias relativas ao -OH em 3362 cm^{-1} como também a redução das vibrações correspondentes aos grupos CH e OH ao redor de 1079 cm^{-1} . Quando o teor de Chi é de 1,5% w/w (Filme D), múltiplos picos característicos da amida I e II (1654 a 1319 cm^{-1}) tornam-se mais intensos e as vibrações angulares simétrica no plano (tesoura) dos grupos CH_2 na região de 1079 cm^{-1} aparecem com uma única banda mais definida. Estes resultados sugerem a consolidação entre os dois polissacarídeos.

A incorporação de 1% w/w de Gli como plastificante (Filmes C e E) resulta em diferente efeito dependente da concentração de Chi (0,5 ou 1,5% w/w). No espectro do Filme C (baixa quantidade de Chi) não são observadas alterações no formato dos espectros. Com o aumento do teor de Chi (Filme E), bandas típicas da Chi entre 1654 e 1319 cm^{-1} são marcadamente reduzidas. Esses picos estão associados com os grupos -NH da amida I e amida II. De acordo com KO et al., (1997), as bandas de amida da Chi tendem a desaparecer quando os grupos acetamidos são substituídos por amins primarias. Essas observações suportam que alterações nas estruturas dos filmes podem ocorrer devido a interações entre as moléculas de Gli e os grupos amino e hidroxilas na matriz da Chi, efeito este não observado no com a estrutura da GC.

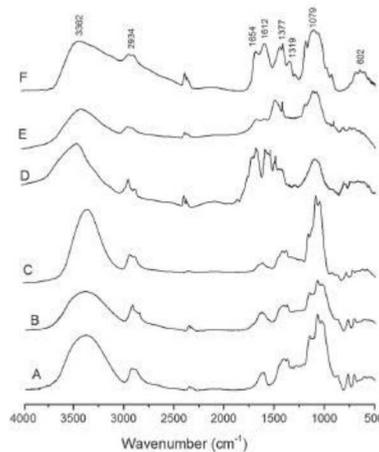


Figura 1. Espectros de FTIR para filmes de GC e Chi e suas combinações Segundo identificações apresentadas na Tabela 1.

3.2 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas para os filmes de GC e Chi puros estão representados na Figura 2. As curvas tracejadas correspondem às derivadas da massa (DTG) que permitem a identificação da ocorrência de cada evento térmico como a temperatura de decomposição máxima (Td) de cada amostra.

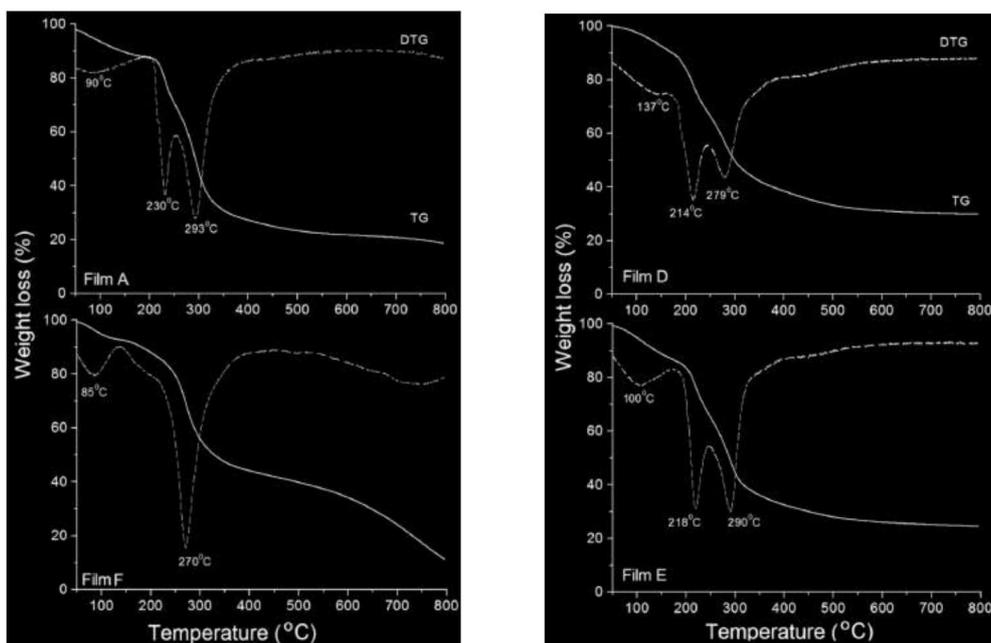


Figura 2. Curvas TG e DTG dos filmes GC pura (Filme A), Chi pura (Filme F) e das blendas GC-Chi com e sem plastificante (Gli a 1% w/wn). Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Ambos materiais seguem um mesmo padrão com um perda contínua de massa em um estágio inicial de desidratação seguido por eventos associados à decomposição polimérica.

A curva TG para o filme A (GC pura) revela três eventos distintos. O primeiro identificado a 90°C corresponde à dessorção de água quimicamente ligada. O segundo estágio a 230°C e um terceiro evento mais intenso a 293°C, estão relacionados à despolimerização, descarbonização e a decomposição pirolítica com formação de água CO, e CH₄.

Com respeito às blendas, o comportamento térmico é próximo ao registrado para o filme de GC puro. Todas as blendas apresentam desidratação em temperaturas superiores a aquelas registradas para o Filme F indicando uma maior interação com a água provavelmente em função de uma maior densidade de sítios polares presentes na estrutura da GC. Um aumento da massa residual a 800 °C também é observado nas blendas quando comparadas com o filme de quitosana pura (F).

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à FAPESP (Processo: 2012/12889-0), CNPq (Processo: 310283/2012-4) e à Rede AgroNano da Embrapa.

REFERÊNCIAS

BRITTO, D.; RIZZO, J.S.; ASSIS, O.B.G. Effect of carboxymethylcellulose and plasticizer concentration on wetting and mechanical properties of cashew tree gum-based films. *International Journal of Polymer Analysis and Characterisation*, v.17, n.4, p.302–311, 2012.

COSTA, S.M.O.; RODRIGUES, J.F.; PAULA, R.C.M. Monitoração do processo de purificação de gomas naturais: goma do cajueiro. *Polímeros*, v. 6, n.2, p. 49–55, 1996.

KO, M.J.; JO, W.H.; KIM, H.C.; LEE, S.C. Miscibility of chitosan/polyamide 6 blends. *Polymer Journal*. v.28, n.12, p. 997–1001, 1977.

MOTHÉ, C.G.; SOUZA, I.V.; CALAZANS, G.M.T. Antitumor activity of cashew gum from *Anacardium occidentale* L. *Agro Food Industry Hi-Tec*. v.19, n.6, p.38-40, 2008.

PAULA, R.C.M.; HEATLEY, F.; BUDD, P.M. (1998) Composition and structure of *Anacardium Occidentale* exudate polysaccharide from Brazil. *Polymer International*, v.45, p. 27–35, 1998.

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