

ESTUDO DO SINERGISMO POR VISCOSIDADE ENTRE AS GOMAS XANTANA PRUNI E TARA – EFEITO DA DESACETILAÇÃO DA XANTANA

ANDREY CONRADO RÜHLING MILCZARSKI¹; LUIZ GILBERTO KONRATH JÚNIOR²; KARINE LASTE MACAGNAN³; AMANDA ÁVILA RODRIGUES⁴; PATRÍCIA DIAZ DE OLIVEIRA⁵; CLAIRE TONDO VENDRUSCOLO⁶

¹UFPel, Graduando em Bacharelado em Química de Alimento - andreybio@gmail.com

²UFPel, Graduando em Engenharia de Materiais - enggilbertokonra@hotmail.com

³UFPel, CDTec, Mestranda do PPG em Biotecnologia – karinemacagnan@hotmail.com

⁴UFPel, CDTec, Doutoranda do PPG em Biotecnologia – amanda.bio2005@gmail.com

⁵UFPel, Professora CDTec. – bilicadiaz@yahoo.com.br

⁶UFPel, Professora CCQFA, PPGCTA e PPGB – claire.vendruscolo@pq.cnpq.br

1. INTRODUÇÃO

O comportamento reológico dos biopolímeros é de grande importância para vários setores industriais, que para obter comportamento diferenciado, principalmente viscosidade maior, se fazem valer de uma proposta mais econômica, a sinergia entre biopolímeros (WILLIAMS e PHILIPS, 2000). Sinergia é definida como o efeito ativo e retroativo do trabalho ou esforço coordenado de vários subsistemas na realização de uma tarefa complexa ou função (CORNING, 1998). Estas propriedades sinérgicas podem ser muito utilizadas nos casos de estabilização de emulsões e suspensões resultando numa nova textura característica a custo reduzido (KATZBAUER, 1998).

Xantana, heteropolissacarídeo de extrema importância comercial produzido por bactérias *Xanthomonas*, é solúvel em água quente ou fria, gerando soluções altamente pseudoplásticas viscosas e estáveis em ampla faixa de pH e temperatura (DAMODARAN et al., 2010). Excelente espessante, é capaz de formar soluções viscosas, mesmo a baixas concentrações, e estabilizar suspensões e emulsões. É amplamente utilizada nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e petrolífera (JANSSON, KENNARK e LINDBERG, 1975). A xantana pruni é produzida por *X. arborícola* pv pruni, sendo a UFPel e a EMBRAPA detentores da patente (VENDRUSCOLO, MOREIRA E VENDRUSCOLO, 2006).

Goma tara é originária do endosperma da semente da árvore peruana tara (*Caesalpinia spinosa*). Heteropolissacarídeo composto de manose e galactose (galactomanana), solúvel a frio, proporciona viscosidade em sistemas aquosos e lácteos de baixa solidez em poucos minutos, atuando como espessante, aglomerante e estabilizante (DEA e MORRISON, 1975).

Apesar dos numerosos estudos a respeito da interação xantana (X)/galactomananas (GM), ainda persisti a controvérsia sobre qual proporção/concentração apresentaria os resultados mais desejados quanto às propriedades reológicas (CAIRNS, MILES E MORRIS, 1986; SCHORSH, GARNIER e DOUBLIER, 1997). Tal sinergia ocorre com uma interação física entre a xantana e a tara e resulta no aperfeiçoamento da gelatinização, culminando com o aumento de viscosidade (DEA E MORRISON, 1975; DEA, et al, 1977). A interação sinérgica é fortemente dependente da concentração do grupo funcional acetil, presente na sua cadeia lateral, e do conteúdo de galactose da galactmanana em interação com a xantana (DEA E MORRISON, 1975).

O objetivo desse trabalho foi investigar a importância da desacetilação da xantana pruni na interação sinérgica em soluções aquosas com diferentes combinações de xantana pruni com a goma tara (T) através de análise das

propriedades reológicas, visando possível aplicação em fluídos de perfuração de poços de petróleo.

2. METODOLOGIA

2.1 Produção da xantana pruni natural

Utilizou-se a cepa 06 de *Xanthomonas arboricola* pv pruni. O processo fermentativo foi realizado em biorreator (BioStat B Braun Biotech International®) com jarro de 10 L contendo 7 L de meio, conforme Patente WO/2006/047845 (VENDRUSCOLO et al., 2006). Após o processo fermentativo, o biopolímero foi recuperado por precipitação em etanol 96 °GL (4:1 v/v), seco em estufa a 56 °C, moído em almofariz com pistilo e armazenado.

2.2 Desacetilação da xantana pruni

Realizou-se a desacetilação térmica alcalina da xantana pruni natural segundo KLAIC (2013). Utilizou-se dois tempos de incubação (30 min e 3 h), seguidos de neutralização com HCl 1 Mol.L⁻¹ até pH 6,5 e recuperação das xantanas *pruni* desacetiladas por precipitação em etanol.

2.3 Determinação do conteúdo de acetil das xantanas

Determinação quantitativa dos grupos acetil das amostras natural e desacetiladas foi realizada por análise colorimétrica segundo MCCOMB E MCCREADY (1957), com modificações. A leitura das absorbâncias foi realizada em espectrofotômetro UV-vis (Hitachi® V - 1800) a 520 nm, em triplicata.

2.4 Goma tara

A goma tara utilizada no estudo foi cedida pela empresa Metachen Brasil.

2.5 Preparo das amostras para ensaio reológico

As xantanas *pruni* utilizadas nas soluções em combinação com a goma tara (T) foram a xantana *pruni* natural (X) e a xantana *pruni* desacetilada por 3 h (XD). Para estudar a eficiência da interação entre os polissacarídeos, foram preparadas soluções com os biopolímeros X, XD e T, sem combinações, e soluções com as gomas combinadas nas proporções X 25 e T 75 %, X 50 e T 50 %, X 75 e T 25 %, XD 25 e T 75%, XD 50 e T 50 %, XD 75 e T 25%. Todas as soluções foram preparadas a 0,2 % (m/v), em água destilada a 60°C, sob agitação magnética por 24 h para completa solubilização.

2.6 Ensaio reológico

As análises de viscosidade foram realizadas em reômetro Haake RS150, a 25 °C, com taxa de cisalhamento de 0,01-1000 s⁻¹ e dispositivo tipo placa cone com 60 mm de diâmetro e ângulo de 2°.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A redução do conteúdo de acetil da xantana pruni da cepa 06 foi diretamente proporcional ao tempo de incubação. A desacetilação térmica alcalina com NaOH 0,01 Mol.L⁻¹ a 45°C durante 3h resultou em desacetilação de 66,5 % contra 25 % para a amostra tratada durante 30 min. Entretanto, o nível de desacetilação alcançado foi inferior ao verificado por KLAIC et al (2013) ao utilizarem outra xantana pruni nas mesmas condições, quando obtiveram redução de 93,6% do teor de acetil. Na tab. 1 podem ser observados os resultados obtidos na desacetilação da xantana pruni da cepa 06.

TABELA 1. Percentual do grupo funcional acetil das xantanas *pruni* natural e desacetiladas com NaOH 0,01 Mol.L⁻¹ a 45°

Xantana <i>pruni</i>	Acetil %
X	6,27 ± 0,15
XD 30 min	4,7 ± 0,1
XD 3 h	2,1 ± 0,14

Na continuidade, buscou-se verificar a influência da desacetilação no sinergismo entre xantana *pruni* e a galactomanana goma tara. Assim, selecionou-se a xantana desacetilada com incubação de 3h (XD), comparativamente à xantana natural (X) para realizar os ensaios reológicos. A Fig. 1 contém os gráficos obtidos nas análises reológicas das soluções dos polímeros isolados e as combinações das xantanas natural e desacetilada com a tara. A tara mostrou-se mais viscosa quando comparada com as xantanas e a desacetilação da xantana *pruni* reduziu a viscosidade (Figura 1a). Ao compara-se o comportamento reológico das soluções dos polímeros isolados com as combinações das gomas, observou-se que as associações de XD 25% com T 75 % e XD 50 com T 50 % têm maior viscosidade nas taxas de cisalhamento mais baixas, até 200 s⁻¹ (Figura 1c). Ao compararas combinações da xantana *pruni* natural com a tara, a solução com X 25 e T 75 % manteve-se mais viscosa em praticamente toda a faixa do ensaio reológico, em comparação às demais associações de X:T, no entanto, não superou a viscosidade obtida na solução de goma tara (Figura 1b). As combinações de XD 25 e T 75 % e de XD 50 e T 50 % apresentam maior viscosidade até à taxa de 200 s⁻¹ quando comparadas a qualquer outra mistura ou goma; apesar de, a partir da taxa de 200 s⁻¹, a viscosidade da solução da goma tara ser a mais elevada, a solução composta de XD 25 e T 75 % se mantém a mais viscosa do que qualquer outra blenda analisada neste trabalho.

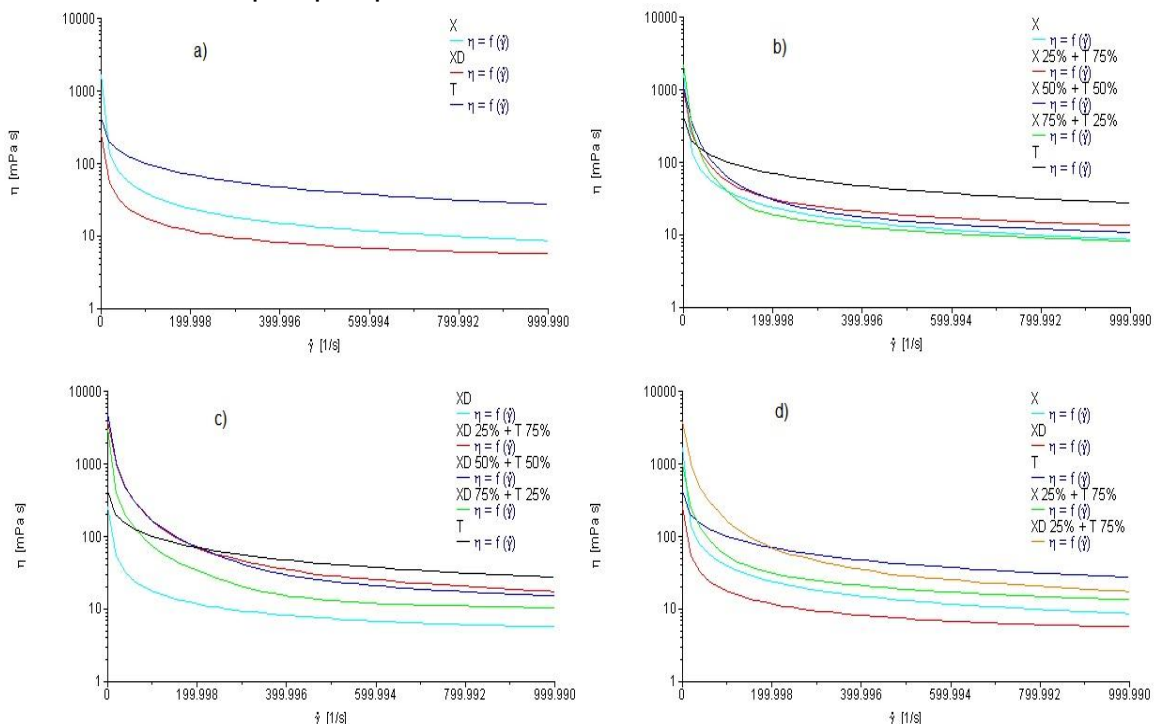


FIGURA 1: Curvas viscosidade *versus* taxa de deformação das soluções aquosas 0,2% (m/v) dos polímeros individuais (a), associação xantana *pruni* natural e tara (b), associação xantana desacetilada e tara (c) polímeros isolados e melhores combinações, a 25°C.

4. CONCLUSÕES

A xantana *pruni* natural foi eficientemente desacetilada quando empregada a metodologia de incubação com NaOH 0,01 Mol.L⁻¹ a 45°C, sendo porcentagem de desacetilação proporcional à duração do tratamento térmico alcalino. Como esperado, verificou-se sinergia entre as xantanas *pruni* e a galactomanana tara. A associação da xantana *pruni* desacetilada com a tara possibilitou os maiores incrementos na viscosidade. Em relação às proporções, as associações equimolares ou com predomínio da tara resultaram em viscosidades mais elevadas. A pseudoplasticidade também foi alterada, sendo favorecida pela desacetilação da xantana e predomínio desta na associação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAIRNS P. MILES M.J. MORRIS V.J. **Intermolecular binding of xanthan gum and carob gum**. Nature. Volume 322, Issue 6074, pag. 89-90, 1986.

CORNING P. A. The Synergism Hypothesis - On the Concept of Synergy and It's Role in the Evolution of Complex Systems. Journal of Social and Evolutionary Systems, 212, Pag 133-172, 1998.

DEA I. C. M. E MORRISON A. **Chemistry and interactions of seed galactomannans**. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 32, pag 241–312, 1975.

DEA I. C. M.; MORRIS E. R.; REES D. A.; WELSH E. J.; BARNES H. A. E PRICE, J. Associations of like and unlike polysaccharides: mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and related systems. Carbohydrate Research, 57, pag. 249–272, 1977.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900p.

MCCOMB E. A. E MCCREADY R. M. Determination of acetyl in pectin and in acetylated carbohydrate polymers. *Analytical Chemistry*, 29, pag. 819. 1957.

JANSSON P. E.; KEENE L. E LINDBERG, B. Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. *Carbohydrate Research*, 45, pag. 275. 1975.

KATZBAUER B. Properties and applications of xanthan gum. Polymer Degradation and Stability, v. 59, n. 1-3, pag. 81-84, 1998.

KLAIC, P. M. A.; FURLAN, I.; VENDRUSCOLO, C. T.; MOREIRA, A. S. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol)**; modificação de xantana *pruni* por desacetilação pós-fermentativa. 2013.

SCHORSCH, C.; GARNIER, C.; DOUBLIER, J.-L.; **Viscoelastic properties of xanthan/galactomannan mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum** *Carbohydrate Polymer*. 1997, 34,165.

VENDRUSCOLO, C.T.; VENDRUSCOLO, J.L.S.; MOREIRA, A.S. **WO/2006047845**. Universidade Federal de Pelotas, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2006.

WILLIAMS P. A. E PHILLIPS, G. O. Introduction to food hydrocolloids. In G. O. Phillips & P. A. Williams (Eds.), Handbook of hydrocolloids, pag. 1–19. 2000.