

POTENCIALIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE XANTANA PRUNI POR RETICULAÇÃO COM GLUTARALDEÍDO

DENER ACOSTA DE ASSIS¹; PAULA MICHELE ABENTROTH KLAIC²; NATIELE CASTRO CORRÊA³; PATRÍCIA DIAZ DE OLIVEIRA⁴; ANGELITA DA SILVEIRA MOREIRA⁵ CLAIRE TONDO VENDRUSCOLO⁶;

¹UFPEl – CCQFA – Química de Alimentos – dener.acosta@bol.com.br

²UFPEl – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel – PPGCTA – paula.klaic@iffarroupilha.edu.br

³UFPEl – CDTec - Engenharia de Materiais – nanacorrea2008@hotmail.com

⁴UFPEl – CDTec - Engenharia de Materiais e PPGB – bilicadiaz@yahoo.com.br

⁵UFPEl – CCQFA, PPGCTA e PPGB – angelitadasilveiramoreira@gmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

Xantana é a denominação que recebem os polissacarídeos produzidos por bactérias do gênero *Xanthomonas* (BECKER et al., 1998). É especialmente atrativa para a indústria farmacêutica, de alimentos e exploração de petróleo por sua capacidade de formar soluções viscosas, pseudoplásticas, de pouca tixotropia e estáveis frente a diversas condições de temperatura, pH e concentração iônica, mesmo quando em baixas concentrações (MCNELLY; KANG, 1973; ROSALAM; ENGLAND, 2006). As xantanas são polímeros aniônicos cujas propriedades são afetadas por sua composição química, estrutura terciária e quaternária e massa molar (GARCÍA-OCHOA et al., 2000; BORGES et al., 2008; MOREIRA et al. 2001). Portanto, modificações químicas, qualitativas ou quantitativas, realizadas principalmente pós-fermentativamente são uma alternativa para conferir ou modificar ou intensificar as propriedades do polímero natural (KLAIC 2010).

A reticulação vêm sendo estudada em diversas gomas, incluindo a xantana, e associações de xantana com outros polímeros (BEJENARIU et al., 2008; BEJENARIU et al., 2009; SHALVIRI et al., 2010) e sua contribuição na formação de uma rede de gel e no incremento da resistência térmica em polissacarídeos está bem estabelecida (BEJENARIU et al., 2009; GLIKO-KABIR; PENHASI; RUBENSTEIN, 1999). Baseado nisso busca-se, através deste estudo, avaliar a influência da reticulação, mediada por glutaraldeído, nas propriedades reológicas de xantana sintetizada pela cepa 106 de *X. arboricola* pv pruni.

2. METODOLOGIA

As xantanas foram produzidas em biorreator (*BioStat B.*, B. Braun Biotech International[®]) de 10L com 7L de meio de fermentação segundo patente WO2006047845 (VENDRUSCOLO et al., 2006). Utilizou-se duas condições de pH para produção: a pH 7 e a pH 9 pela adição de NaOH 2mol.L⁻¹; a recuperação dos polímeros produzidos foi realizada por precipitação em etanol 96% (razão de 4:1) após a esterilização dos caldos a 121°C por 15min. As xantanas recuperadas foram secas a 56°C em estufa (Fabbe[®]) até peso constante e trituradas até a granulometria de 60–150 mesh. Procedeu-se duas fermentações para cada condição de pH e as amostras finais consistem na mistura das fermentações. As xantanas foram nomeadas Xp 106 pH7 e Xp 106 pH9.

O processo de reticulação foi realizado solubilizando-se as amostras de xantana na proporção de 0,5% (m/v), em 100 mL de solução de glutaraldeído

(GLU) 1% (m/v) utilizando frascos Erlenmeyers de 250 mL. As soluções foram levadas ao incubador orbital (B. Braun Biotech International®, modelo Certomat BS-1) e as reações conduzidas a 45°C sob agitação de 200rpm durante 2h. Após foram recuperadas, secas e trituradas. As xantanas tratadas foram nominadas Xp 106 pH7 1% GLU e Xp 106 pH9 1% GLU.

Para avaliar a influência da modificação química por reticulação nas propriedades reológicas, soluções de xantana a 1% em água ultra pura foram preparadas. Avaliou-se a viscosidade em função da temperatura, a qual variou de 25°C a 80°C e após 30s retornou a 25°C, em taxa de cisalhamento de 100s⁻¹. As análises foram realizadas em reômetro (Rheostress 600- Haake) com controlador de temperatura (Peltier, ±0,1 °C) e o sensor com geometria de cone e placa (diâmetro 60,0 mm; distância 0,104 mm; ângulo 2°). Para retardar a evaporação da água foi utilizada uma fina camada de óleo newtoniano ao redor do cone recobrando a superfície da amostra exposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reticulação têm sido aplicada à polissacarídeos para alterar suas propriedades de intumescimento e preparar hidrogéis (LINDBLAD; ALBERTSSON, 2004), tornando o material versátil (SANDOLO et al., 2009) e altamente resistente à temperatura (GLIKO-KABIR; PENHASI; RUBENSTEIN, 1999). Na Figura 1 estão dispostos os resultados os quais revelam que as xantanas obtidas com a bactéria *Xanthomonas arboricola* pv pruni cepa 106 apresentaram grande estabilidade térmica, independentemente do pH utilizado no processo de produção e a viscosidade das xantanas reticuladas são muito superiores a das xantanas sem reticulação. Tal fato pode ser atribuído a obtenção de um substrato macromolecular que mantém as dimensões físicas através da reticulação (BEJENARIU et al., 2009), e, dessa forma, um aumento na viscosidade das soluções pode ser observado. Quanto maior o número de ligações cruzadas maior o incremento na viscosidade e na resistência térmica do polímero. Segundo Gliko-Kabir, Penhasi e Rubenstein (1999), as alterações físico-químicas provocadas pela reticulação mediada por glutaraldeído são refletidas no comportamento térmico da goma modificada.

A reticulação aumentou a viscosidade das xantanas pruni, sendo a xantana produzida em pH 7 a que teve maior aumento na viscosidade. Todas as amostras apresentaram estabilidade em sua viscosidade com o aumento da temperatura (curvas superiores) com exceção da Xp 106 pH7 1% GLU, que apresentou leve queda na viscosidade de 700 mPa.s à 25°C para 522 mPa.s à 80°C. Todas as xantanas apresentaram um decréscimo na viscosidade quando a temperatura foi diminuída, isto é, de 80°C para 25°C. Este fato pode ser entendido considerando que em temperaturas mais elevadas, em torno de 70°C, a molécula da xantana passa por um processo de ordem-desordem, isto é, a molécula que está na forma de dupla hélice passa a uma forma de espiral estendida que contém pequeno número de duplas hélices, provocadas pelas repulsões eletrostáticas (GARCÍA-OCHOA et al., 2000). Este processo de transição molecular pode ser o responsável por aumentar a viscosidade da Xp 106 pH9 1% GLU entre as temperaturas de 70-80°C e, após 30s, a 80°C a curva de viscosidade da etapa de resfriamento ser inferior à curva de viscosidade da etapa de aquecimento. Quando sofre resfriamento, as moléculas não retornam ao seu modo de dupla hélice original, o que leva a viscosidades menores. Este decréscimo foi mais evidenciado nas xantanas reticuladas, entretanto, as viscosidades se mantiveram superiores em comparação as xantanas não reticuladas.

A redução da viscosidade na etapa de resfriamento também está relacionada à tixotropia, ou seja, redução da viscosidade aparente em função do tempo em uma taxa de cisalhamento constante. Soluções de xantana tradicionalmente possuem relativa tixotropia (GARCÍA-OCHOA et al., 2000). A xantana reticulada Xp 106 pH7 1% GLU teve a maior redução de viscosidade na etapa de resfriamento, provavelmente relacionada à maior tixotropia. Tixotropia elevada da solução é desejável em operações como bombeamento, pois a redução da viscosidade exige menor potência e, conseqüentemente, gasto de energia no processo. Entretanto, situações que combinam a necessidade de bombeamento com a manutenção de materiais em suspensão, como ocorre na perfuração de poços de petróleo e gás, exigem fluidos com menor tixotropia, para que a capacidade suspensiva seja mantida sem, no entanto, prejudicar a operação de bombeamento. Assim, conforme a aplicação, diferentes características reológicas são exigidas, e a reticulação de diferentes xantanas pruni pode prover polímero com intensificação da propriedade desejada.

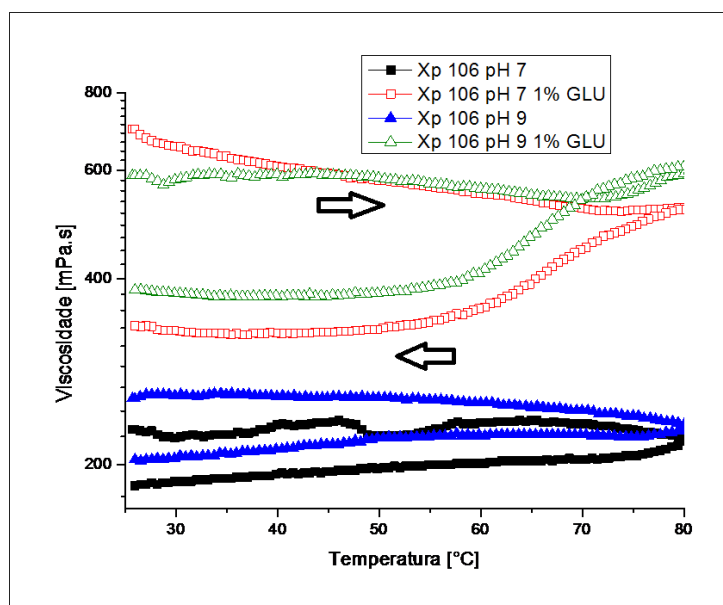


Figura 1 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para as soluções aquosas das xantanas Xp 106 pH7 e Xp 106 pH9 com e sem reticulação com 1% de glutaraldeído. As setas indicam que as curvas de viscosidade superiores são relativas ao aumento da temperatura (25°C a 80°C) e as curvas de viscosidade inferiores são relativas ao decréscimo de temperatura (80°C a 25°C).

4. CONCLUSÕES

As xantanas obtidas com a bactéria *Xanthomonas arboricola* pv pruni cepa 106 apresentaram grande estabilidade frente ao aumento de temperatura, independentemente do pH utilizado no processo de produção. A reticulação modificou significativamente as propriedades reológicas das xantanas pruni as quais apresentaram viscosidades muito superiores em comparação as xantanas pruni não reticuladas, e provavelmente maior tixotropia.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BECKER, A.; KATZEN, F.; PÜHLER, A.; IELPI, L. Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical/genetic perspective. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 50, p. 145-152, 1998.
- BEJENARIU, A.; POPA, M.; CERF, D.; PICTON, L. Stiffness xanthan hydrogels: synthesis, swelling characteristics and controlled release properties. **Polymer Bulletin**, v. 61, p. 631 – 641, 2008.
- BEJENARIU, A.; POPA, M.; Dulong, V.; Picton, L.; Cerf, D. Trisodium trimetaphosphate cross-linked xanthan networks: synthesis, swelling, loading and releasing behaviour, **Polymer Bulletin**, v. 62, p. 525 – 538, 2009.
- BORGES, C. D.; MOREIRA, A. DA S.; VENDRUSCOLO, C. T.; AYUB M. A. Z. Influence of agitation and aeration in xanthan production by *X. campestris* pv pruni strain 101. **Revista Argentina de Microbiología**, v. 40, p. 81-85, 2008.
- GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GÓMEZ E. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, v. 18, n.7, p. 549-579, 2000.
- GLIKO-KABIR, I.; PENHASI, A.; RUBENSTEIN, A. Characterization of crosslinked guar by thermal analysis. **Carbohydrate Research**, v.316, p. 6 – 13, 1999.
- KLAIC, P. M. A. **Desenvolvimento de método de digestão ácida para determinação de sais em xantana e potencialização reológica de xantana de *Xanthomonas arboricola* pv pruni por troca iônica**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- LINDBLAD, M. S.; ALBERTSSON, A. C. Chemical Modification of Hemicelluloses and Gums. In: DUMITRIU, S. Editors. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. 2^a Edition, CRC Press, New York, 2004. p. 459 – 474.
- MCNELLY, W. H.; KANG, K. S. Xanthan and some other biosynthetic gums. In: WHISTLES, R. L; BEMILLER, J.N., Editors. **Industrial gums**, Academic Press, New York, 1973, p. 473-497.
- MOREIRA, A. S.; VENDRUSCOLO, J. L. S.; GIL-TUNES, C.; VENDRUSCOLO, C. T. Screening among 18 novel strains of *Xanthomonas campestris* pv pruni. **Food Hydrocolloids**, v. 15, n. 4-6, p. 469-474, 2001.
- ROSALAM, S.; ENGLAND, R. Review of xanthan gum production from unmodified starches by *Xanthomonas campestris* sp. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 2, p. 197-207, 2006.
- SANDOLO, C.; MATRICARDI, P.; ALHAIQUE, F.; COVIELLO, T. Effect of temperature and cross-linking density on rheology of chemical cross-linked guar gum at the gel point. **Food Hydrocolloids**, n. 23, p. 210-220, 2009.
- SHALVIRI, A.; LIU, Q.; ABDEKHODAIE, M. J.; WUA, X. Y. Novel modified starch–xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**. In Press, 2010.
- VENDRUSCOLO, C. T.; MOREIRA, A. S.; VENDRUSCOLO, J. L. UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS; Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Clima. Process for preparing a xanthan biopolymer. International Patent WO/2006/047845, 2006.