

PROPRIEDADES TÉRMICAS DE β -GLICANAS MODIFICADAS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

PINTO, Vânia Zanella¹; MOURA, Fernanda Aline de; AMARAL, Jarine; BARTZ, Josiane; DIAS, Alvaro Renato Guerra²

¹ Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel - Universidade Federal de Pelotas, Campus Capão do Leão – CEP: 96010-900 – Pelotas – RS – Brasil, Telefone: (053) 3275-7258.

² Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel - Universidade Federal de Pelotas, Campus Capão do Leão – CEP: 96010-900 – Pelotas – RS – Brasil, Telefone:(053) 3275-7258. Endereço eletrônico para correspondência:vania_vzp@hotmail.com

1 INTRODUÇÃO

A β -glicana é um polissacarídeo, composto de unidades de D-glicose com ligações β -1, 3 e β -1, 4 ligações, sendo que as ligações β -1, 4, são as que apresentam o maior número de ligações glicosídicas (70%). A β -Glicana é classificada como fibra solúvel e pode ser obtida a partir de cereais de aveia e cevada. Os efeitos sobre a saúde de β -glicana já são bem estudadas; visto que esta fibra solúvel diminui o risco de doenças crônicas como diabetes tipo 2 e doença cardiovascular, através da redução da glicose sanguínea pós-prandial, os níveis de colesterol no sangue e também apresenta atividade antiaterogênica (BEHALL et al., 2006; LIATIS et al., 2009; MOURA et al., 2011).

A β -glicana forma um gel de alta viscosidade com propriedades específicas. Alguns estudos têm sido realizados para modificar as propriedades reológicas da β -glicana, como hidrólises ácidas e enzimáticas e tratamentos físicos, procurando aumentar sua utilização em produtos e melhorar suas propriedades fisiológicas (DONGOWSKI et al., 2005). Entretanto, é desconhecido o efeito de tratamentos químicos como a oxidação, comumente utilizado para modificar amido.

Em amido, as modificações químicas visam melhorar ou adequar as propriedades reológicas do gel ao tipo de alimento produzido, já que, muitas vezes o amido nativo não atende às características desejáveis, tais como viscosidade, solubilidade e menor retrogradação. Com isso o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da oxidação com peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações (0,3 e 0,6 %) nas propriedades térmicas de β -glicana de aveia em diferentes com diferentes tempos de oxidação (30 e 60 minutos).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Modificação da β -glicana

A β -glicana obtido a partir de aveia foi modificada com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em duas concentrações (0,3 e 0,6% de H_2O_2 em relação ao peso da amostra em base seca) e em dois distintos tempos reacionais (30 e 60 minutos). O nível de oxidação foi confirmado pela determinação do conteúdo de carbonilas e carboxilas, sendo obtido um conteúdo de $1,15 \pm 0,07$; $2,68 \pm 0,03$ e $2,77 \pm 0,27\%$ de carbonilas e de $0,53 \pm 0,01$; $0,50 \pm 0,03$ e $0,57 \pm 0,1\%$ de carboxilas, respectivamente para os tratamentos com 0,3; 0,6 e 0,9% de H_2O_2 .

2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV)

Os espectros de infravermelho da β -glicana extraída e oxidadas foram obtidas em espectrofotômetro com transformada de Fourier (IR Prestige-21; Shimadzu) na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Foram preparadas pastilhas a partir da mistura das amostras com KBr em uma proporção de 1:100 (amostra:KBr). Foram recolhidas 10 leituras a uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.3 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas das amostras foram estudadas utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC, Shimadzu, modelo 60). Foram pesados $\pm 2,5 \text{ mg}$ de amido em recipientes de alumínio e fechados hermeticamente. As amostras foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio de 20 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto. A entalpia de gelatinização (ΔH), temperatura inicial (T_0), pico de temperatura (T_p), temperatura final (T_c) de gelatinização foram computados automaticamente e foi calculada a diferença de temperaturas ($T_c - T_0$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado o espectro da β -glicana extraída, bem como as mudanças ocorridas na estrutura química dessa fibra após a oxidação com $0,3$ e $0,6\%$ de H_2O_2 e nos tempos reacionais de 30 e 60 min .

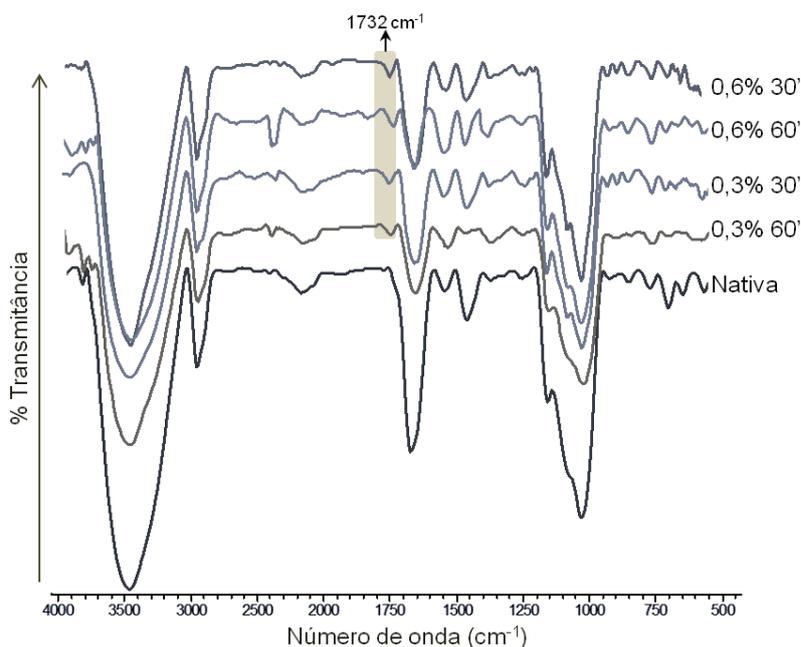


Figura 1 - Espectro de FT-IV das β -glicanas nativa e oxidadas

A espectroscopia no infravermelho tem sido uma ferramenta útil no monitoramento de mudanças estruturais em biopolímeros. A presença de polissacarídeos no presente estudo é descrita pela ocorrência de bandas de absorção na região de $1000-1220 \text{ cm}^{-1}$. O espectro para a β -glicana nativa indica a existência de picos de absorção em 1151 , 1084 e 1029 cm^{-1} , associados às ligações dos grupos (C-C) e (C-O) das unidades de β -glicopiranosose unidas por

ligações do tipo (1→3) e/ou (1→4) tais como as presentes na cadeia de β-glicana. Além disso, o espectro exibe picos 918 e 773 cm⁻¹, os quais são atribuídos à ligação β-glicosídica do carbono anomérico da cadeia cíclica da β-glicana.

Bandas características de grupos proteicos são visualizadas na região de 1659 e 1538 cm⁻¹ e podem ser atribuídas ao residual proteico remanescente após a extração das β-glicanas. Além dessas, o espectro também apresenta picos em 3450 cm⁻¹, resultante da vibração dos grupos hidrofílicos hidroxilas (O-H), e em 2960 cm⁻¹, derivados da vibração do estiramento C-H da molécula de anidroglicose dos demais polissacarídeos presentes, sobretudo amido.

Após a modificação torna-se perceptível no espectro o aparecimento de pico na região de absorção de 1732 cm⁻¹, ausente no espectro de β-glicana nativa e associado a presença de grupos do tipo (C=O), advindos das carbonilas e carboxilas formadas após a oxidação das cadeias de β-glicopiranoose da fibra. No entanto, a visualização dos espectros das β-glicanas oxidadas não permitem inferir sobre diferenças quanto ao nível de oxidação obtido após os tratamentos empregados.

As propriedades térmicas das β-glicanas de aveia nativa e modificadas foram avaliadas e comparadas para encontrar a relação entre a estrutura química e comportamento de transição térmica (tabela 1).

Foram verificadas pequenas diferenças entre a temperatura inicial, e temperatura de pico, indicando o aparecimento de picos marcantes e característicos (Fig. 1). A temperatura final apresentou um aumento conforme aumentou a intensidade de oxidação. A diferença de temperaturas aumentou conforme aumentou a intensidade das modificações. A diferença de temperaturas aumentou conforme aumentou a intensidade das modificações. Esta característica indica que a oxidação promoveu um aumento na estabilidade térmica dos concentrados de β-glicanas. A entalpia apresentou um aumento de 233 a 313% após as oxidações.

Tabela 1 - Propriedades térmicas de β-glicanas de aveia nativa e modificadas

Concentração de H ₂ O ₂ (%)	Tempo (min)	Temperatura de gelatinização (°C)				ΔH (J/g)
		To**	Tp	Tc	Tc-To	
Nativa		152,49	153,65	157,79	5,30	64,90
0,3	30	158,37	158,76	165,70	7,33	203,31
0,3	60	156,21	159,01	165,04	8,83	151,60
0,6	30	162,69	162,29	172,40	9,71	197,59
0,6	60	173,24	174,40	182,37	9,13	196,60

** To = temperatura de início; Tp = temperatura de pico; Tc = temperatura de conclusão; Tc-To = faixa de gelatinização.

Segundo Johansson (2006) as temperaturas inicial e de pico estão relacionadas com as associações das cadeias de β-glicana. Quando as associações diminuem, aumenta a razão entre as cadeias DP3:DP4 (3-O-β-cellobiosyl-D-glicose e 3-O-β-celotriosyl-D-glicose, que são oligossacarídeos com diferentes graus de substituição resultados da hidrólise das glicoses, denotados DP3 e DP4, respectivamente) e ainda quanto maior proporção das cadeias DP4 que DP3 contribui na formação de segmentos mais lineares, levando a associações mais fáceis nas ligações entre as diferentes cadeias das β-glicanas.

Os mesmos autores concluíram que as ligações β (1,4) lineares formadas por unidades cellotetraosyl e as ligação β (1,4) mais longas contribuem de forma importante para a formação de gel estável de β-glicanas de cereais.

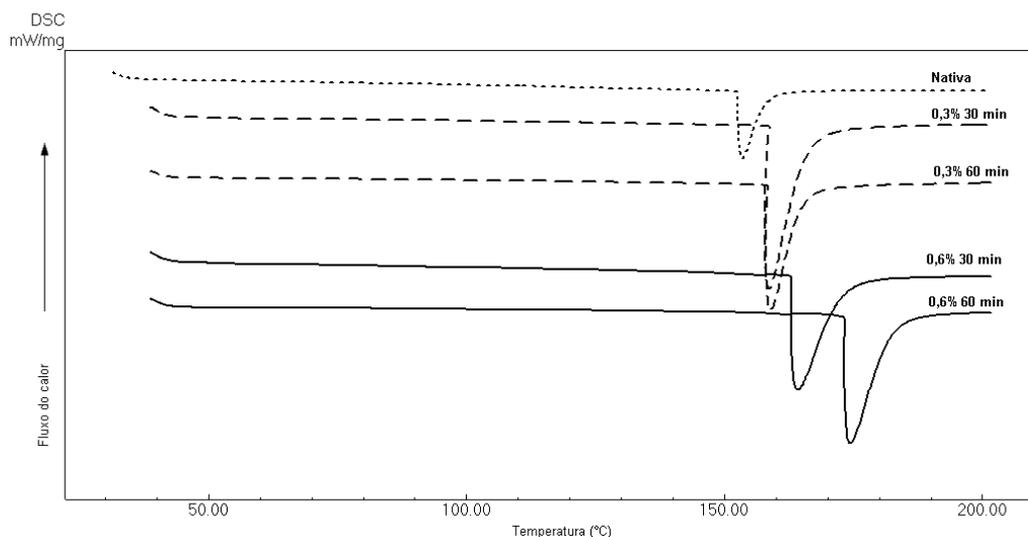


Figura 1 Curvas de DSC das β -glicanas de aveia nativa e modificadas com H_2O_2 .

4 CONCLUSÃO

A modificação da β -glicana de aveia por oxidação foi confirmada por espectroscopia no infravermelho, no entanto a intensidade da modificação não foi perceptível a partir dos espectros. A oxidação com peróxido de hidrogênio altera as propriedades térmicas da β -glicana, as quais são influenciadas pela concentração desse agente oxidante. Contudo são necessários estudos mais detalhados do comportamento de β -glicana frente à oxidação com diferentes agentes oxidantes e tempos reacionais.

5 REFERÊNCIAS

BEHALL, K. M.; SCHOLFIELD, D. J.; HALLFRISCH, J. G.; LILJEBERG-ELMSTÅHL, H. G. M. Consumption of both resistant starch and β -glucan improves postprandial plasma glucose and insulin in women. **Diabetes Care**, 29, 976–981, 2006.

DONGOWSKI, G.; DRZIKOVA, B.; SENGE, B.; BLOCHWITZ, R.; GEBHARDT, E.; HABEL, A. Rheological behaviour of β -glucan preparations from oat products. **Food Chemistry**, 93, 279–291, 2005.

LIATIS, S.; TSAPOGAS, P.; CHALA, E.; DIMOSTHENOPOULOS, C.; KYRIAKOPOULOS, K.; KAPANTAIS, E.; KATSILAMBROS, N. The consumption of bread enriched with β -glucan reduces LDL-cholesterol and improves insulin resistance in patients with type 2 diabetes. **Diabetes & Metabolism**, 35, 115–120, 2009.

JOHANSSON, L. **Structural analyses of (1→3),(1→4)- β -D-glucan of oats and barley** (Dissertação de mestrado) University of Helsinki, Department of Applied Chemistry and Microbiology General Chemistry Division, 2006.

MOURA F. A.; PEREIRA, J. M.; SILVA, D. O.; ZAVAREZE, E. R.; MOREIRA, A. S.; HELBIG, E.; DIAS, A. R. G. D. Effects of oxidative treatment on the physicochemical, rheological and functional properties of oat β -glucan, **Food Chemistry**, 128, 982–987, 2011.