

EFEITO DA OXIDAÇÃO POR H₂O₂ NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DE β-GLICANAS

BARTZ, Josiane¹; MOURA, Fernanda Aline de; FRANCK, Joaquim; PINTO, Vânia Zanella; 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:josibartz@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Muitos estudos têm sugerido que a ingestão de fibras solúveis com a β-glicana, está relacionada a vários benefícios fisiológicos ao ser humano, bem como à prevenção de doenças como a diabetes e o câncer colorretal (LIATIS et al., 2009). De acordo com Šandula et al. (1999), a divulgação da β-glicana como um ingrediente funcional bioativo aumentou a popularidade e a procura por produtos a base de cereais como aveia e cevada, ricos dessa fibra.

A beta-glicana forma um gel de alta viscosidade com propriedades específicas, razão pela qual têm sido realizados estudos para modificar as suas propriedades reológicas, através de hidrólises ácidas e enzimáticas, que alterem a viscosidade do gel para adequá-la em muitos processos industriais, bem como para melhorar as suas propriedades fisiológicas (DONGOWSKI et al., 2005). Com a diminuição da viscosidade do gel é mais fácil incorporar a fibra aos alimentos, pois praticamente não ocorre alteração na textura do produto final. No entanto, existem poucos estudos sobre modificações na estrutura de β-glicanas, sendo a modificação oxidativa não relatada na literatura.

A oxidação é um tipo de modificação química frequentemente utilizada para alterar as características e propriedades funcionais de polímeros, visando uma melhor adequação a diversos processos industriais. Nesse aspecto, este estudo objetivou avaliar o efeito da oxidação com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio nas propriedades térmicas e estruturais de β-glicana de aveia.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A β-glicana foi extraída a partir de farelo de aveia utilizando método não enzimático, conforme descrito por Moura et al. (2011). O concentrado de β-glicana obtido apresentou 32,5% de β-glicana, 8,55% de proteínas, 1,5% de cinzas e 57,45% de carboidratos em base seca.

2.1 Oxidação da β-glicana

A oxidação foi conduzida conforme descrito por Dias et al. (2007), usando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) nas concentrações de 0,3; 0,6 e 0,9% sob catálise de FeSO₄ e tempo reacional de 60 min. As β-glicanas oxidadas apresentaram conteúdo de 1,15 ± 0,07; 2,68 ± 0,03 e 2,77 ± 0,27% de carbonilas e de 0,53 ± 0,01; 0,50 ± 0,03 e 0,57 ± 0,1% de carboxilas, respectivamente para os tratamentos com 0,3; 0,6 e 0,9% de H₂O₂.

2.2 Caracterização estrutural por espectroscopia no infravermelho

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

3.1 Caracterização estrutural das β -glicanas nativa e oxidadas com H_2O_2

O espectros de infravermelho da β -glicana nativa e modificada (Fig. 1) indicam a existência de picos de absorção em 1084, provenientes do estiramento da ligação dos grupos (C-C) e (C-O) das unidades de β -glicopirranose deste polímero. Juntamente com a banda em 1084, as bandas na região de absorção de 1029 e 1151 cm^{-1} , são bandas características para estruturas unidas por ligações do tipo (1 \rightarrow 3) e/ou (1 \rightarrow 4) tais como as presentes na cadeia de β -glicana.

A faixa de absorção entre $950 - 750 \text{ cm}^{-1}$ é característica da “região anomérica” da cadeia e, conforme Šandula et al. (1999), cada pico de absorção nessa região é característico do tipo de conformação da ligação, α ou β presente. Assim, as bandas fracas em 918 e 773 cm^{-1} , podem ser atribuídas à ligação β -glicosídica do carbono anomérico da cadeia cíclica da β -glicana, mas o pico de absorção em 848 cm^{-1} é característico de ligação do tipo α -glicosídica de α -glicana, a qual pode estar presente, visto que o concentrado obtido após a extração apresentou teor de β -glicana de 32,5% apenas.

As bandas em 1659 e 1538 cm^{-1} são devido ao alongamento de grupos do tipo (N-C) e (N-H), atribuídos ao residual de proteínas (8,55%) presente no concentrado de β -glicana. Também foram registrados 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 demias polissacarídeos presentes.

A confirmação da oxidação da β -glicana nas diferentes concentrações de H_2O_2 pode ser observada pelo aparecimento de um pico nova, ausente no espectro de β -glicana nativa, na região de absorção de 1732 cm^{-1} , referente ao grupo (C=O) advindos das carbonilas e carboxilas formadas após a oxidação das cadeias de β -glicopirranose da fibra.

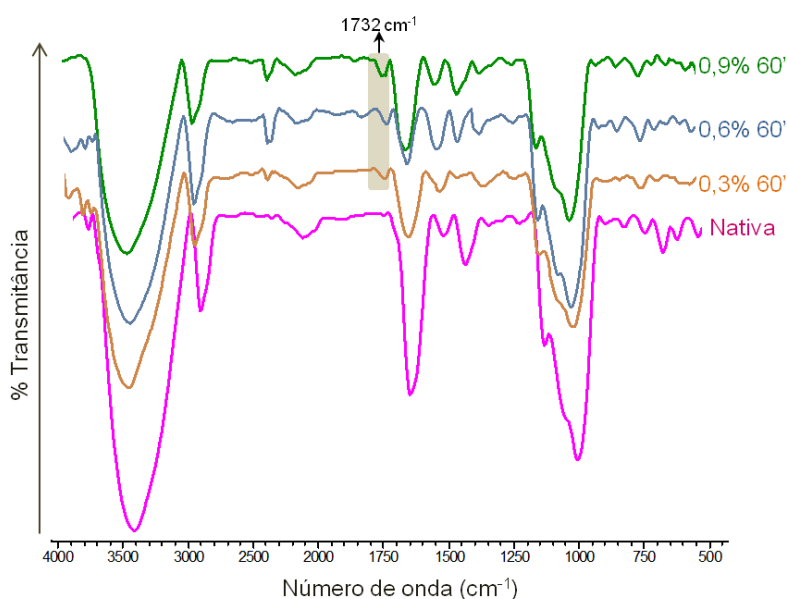


Figura 1 - Espectro de FT-IV das β -glicanas nativa e oxidadas com 0,3; 0,6 e 0,9% de H_2O_2 .

A faixa de absorção entre 950-750 cm^{-1} é característica da “região anomérica” da cadeia e, conforme Šandula et al. (1999), cada pico de absorção nessa região é característico do tipo de conformação da ligação, α ou β presente. Assim, as bandas fracas em 918 e 773 cm^{-1} , podem ser atribuídas à ligação β -glicosídica do carbono anomérico da cadeia cíclica da β -glicana, mas o pico de absorção em 848 cm^{-1} é característico de ligação do tipo α -glicosídica de α -glicana, a qual pode estar presente, visto que o concentrado obtido após a extração apresentou teor de β -glicana de 32,5% apenas.

As bandas em 1659 e 1538 cm^{-1} são devido ao alongamento de grupos do tipo (N-C) e (N-H), atribuídos ao residual de proteínas (8,55%) presente no concentrado de β -glicana. Também foram registrados 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 demias polissacarídeos presentes.

A confirmação da oxidação da β -glicana nas diferentes concentrações de H_2O_2 pode ser observada pelo aparecimento de um pico nova, ausente no espectro de β -glicana nativa, na região de absorção de 1732 cm^{-1} , referente ao grupo (C=O) advindos das carbonilas e carboxilas formadas após a oxidação das cadeias de β -glicopirranose da fibra.

3.2 Propriedades térmicas das β -glicanas nativa e oxidadas com H_2O_2

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.

Foram verificadas pequenas diferenças entre a temperatura inicial, e temperatura de pico, indicando o aparecimento de picos marcantes e característicos (Fig. 2). A temperatura final apresentou um aumento conforme aumentou a intensidade de oxidação, sendo o tratamento com 0,6% de H_2O_2 apresentou o maior Tc. 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 303% após as oxidações.

Tabela 1 Propriedades térmicas das β -glicanas de aveia nativa e oxidadas

Concentração de H ₂ O ₂ (%)	Tempo (min)	Temperatura de gelatinização				ΔH (J/g)
		To	Tp	Tc	Tc-To	
Nativa		152,49	153,65	157,79	5,30	64,90
0,3	60	156,21	159,01	165,04	8,83	151,60
0,6	60	173,24	174,40	182,37	9,13	196,60
0,9	60	154,98	159,90	166,38	11,40	162,69

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 o nível de interação diminui, aumenta a razão entre as cadeias DP3:DP4 (3-O- β -cellobiosyl-D-glicose e 3-O- β -celotriosyl-D-glicose - oligossacarídeos com diferentes graus de substituição resultantes da hidrólise das glicopiranoses, denotados DP3 e DP4, respectivamente) e ainda quanto maior a 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.

4 CONCLUSÃO

A modificação da β -glicana por oxidação com H₂O₂ foi confirmada por espectroscopia de infravermelho e as propriedades térmicas alteradas pela oxidação. Após o tratamento com H₂O₂, as β -glicanas apresentaram acentuado aumento nas temperaturas de começo (To), de pico (Tp) e final (Tc) de gelatinização e na entalpia requerida neste processo. Estes resultados são preliminares, mas sugerem que a oxidação pode ser utilizada para incrementar a estabilidade de géis de β -glicanas de aveia.

5 REFERÊNCIAS

- DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; HELBIG, E. Oxidação dos amidos de mandioca e de milho comum fermentados: desenvolvimento da propriedade de expansão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, 27(4), 794-799, 2007
- 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.
- ŠANDULA, J.; KOGAN, G.; KAČURÁKOVÁ, M.; MACHOVÁ, E. Microbial (1→3)- β -D-glucans, their preparation, physico-chemical characterization and immunomodulatory activity. **Carbohydrate Polymers**, v.38, p.247-253, 1999.