

POTENCIALIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE XANTANA PRUNI POR TROCA IÔNICA

FURTADO, Hugo Cardoso¹; KLAIC, Paula Michele Abentroth^{1,2}, VENDRUSCOLO, Claire Tondo^{1,2}; SALLES, Clélia Andrades³; CALCAGNO, Carmem, W.I.³; MOREIRA, Angelita da Silveira^{*1,2}

¹Universidade Federal de Pelotas; ²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha, Campus Santa Rosa; ³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul Rio-Grandense, Campus Sapucaia do Sul. *angelitadasilveiramoreira@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

A xantana é um exoheteropolissacarídeo produzido por bactérias do gênero *Xanthomonas* (JANSSON; KENNE; LINDBERG, 1975). É amplamente aplicada em indústrias alimentícias e não alimentícias como estabilizante, emulsificante ou agente de suspensões devido às suas propriedades reológicas (BECKER et al., 1998; VUYST; LOO; VANDAMME, 1987). É um polissacarídeo aniônico cujas propriedades são influenciadas pela concentração e natureza dos sais (CADMUS et. al, 1976). Além de modificações no processo fermentativo, uma ferramenta para obtenção de xantanas diferenciadas pode ser a modificação da estrutura da molécula ou composição química (KLAIC, 2010).

O aumento do ponto de fusão desse biopolímero pode propiciar a manutenção da viscosidade em temperaturas elevadas, o que é de grande importância em alimentos termicamente tratados, como sucos e néctares esterilizados e na perfuração de poços de petróleo profundos, como no pré-sal.

As xantanas normalmente apresentam temperatura de fusão cristalina (T_m) próximas a 150°C, entretanto, temperaturas inferiores ou superiores podem ocorrer (RAMASAMY et. al, 2011), tanto em função de modificações nos parâmetros do processo fermentativo quanto devido a modificações químicas ou ainda pelo uso de aditivos no polímero. A modificação química pós-fermentação baseada em troca iônica se resume na transferência por afinidade de íons entre a amostra (solução de xantana) e uma matriz de troca iônica (resina) e permite obter uma solução livre de íons, à qual se pode adicionar íons específicos, que podem alterar características como viscosidade e propriedades térmicas da xantana.

O objetivo deste estudo foi verificar a influência da troca iônica no ponto de fusão e viscosidade de xantana produzida pela cepa EDE de *Xanthomonas arboricola* pv pruni.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A fermentação foi em biorreator (*BioStat B.*, B. Braun Biotech International[®]) de 10L com 7L de meio de fermentação (UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2005) utilizando-se a cepa EDE de *X. arboricola* pv pruni, com controle de pH em 7 pela adição de NaOH 2M. O caldo fermentado foi tratado termicamente a 121°C por 15 min e o polímero recuperado por precipitação em etanol 96%, seco a 56°C e triturado a 60 -150 mesh; nomeou-se o polímero Xa-pH7.

Preparou-se solução a 1% (p/v) da xantana produzida e removeu-se os sais por troca iônica utilizando-se resina de ácido forte Amberlite® IR 120 H⁺ (Sigma-Aldrich®) (KLAIC, 2010). O processo foi controlado pela medição do pH e condutividade da solução e posteriormente pelos teores de sais (KLAIC et. al, 2011). Após, adicionou-se à solução 0,5% (p/p em relação à xantana na solução) de Ca⁺⁺. Realizou-se a recuperação do polímero como descrito anteriormente e nomeou-se essa xantana modificada quimicamente Xa-pH7 IE.

Soluções a 1% de xantana natural e de xantana modificada foram preparadas (XUEWU et al., 1996) e a viscosidade medida em reômetro (RS 150 Haake) no modo rotativo a 25°C, utilizando geometria de cone-palca (sensor C35/1º; gap de 0,052mm) e taxa de cisalhamento de 0,01-1000s⁻¹ durante 400s.

As análises térmicas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) das amostras de xantana foram realizadas no IFSul - Campus Sapucaia do Sul, em DSC Perkin Elmer®, modelo Pyris 6. As análises foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 20mL.min⁻¹. As amostras foram submetidas às seguintes condições de ensaio: isoterma de 20°C por 1 min; primeiro ciclo de aquecimento de 20 a 420°C na taxa de 10°C.min⁻¹; isoterma de 420°C por 5min; ciclo de resfriamento de 420 a 20°C na taxa de 10°C.min⁻¹; isoterma de 20°C por 5min; segundo ciclo de aquecimento de 20 a 420°C na taxa de 10°C.min⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a análise de viscosidade, observou-se que a modificação química provocou aumento acentuado nesta propriedade, conforme apresentado na Fig. 1. Mohammed et al. (2007) exploraram o efeito dos íons cálcio em soluções de xantana após troca iônica e sugeriram que o aumento no caráter de gel com o aumento da concentração de Ca²⁺ é devido aos sítios de ligação dos íons cálcio entre pares de grupos carboxil de hélices distintas, promovendo associações intermoleculares e reforço da rede de gel. Esse fato também pode explicar o aumento da viscosidade observado em nosso estudo.

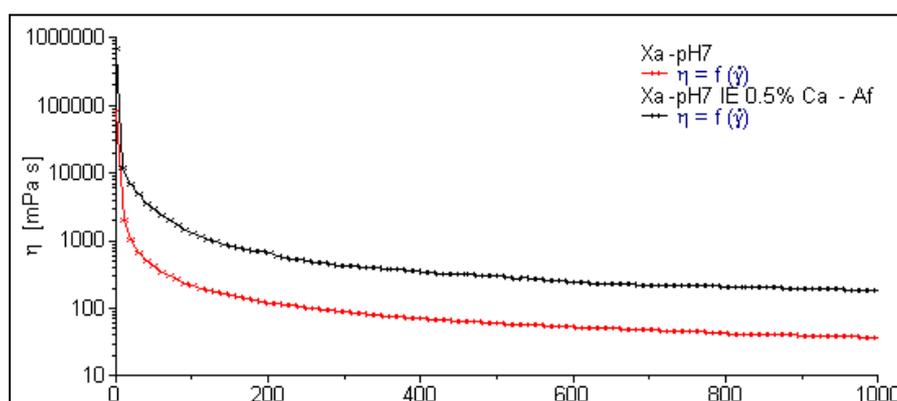


Figura 1 – Curvas de viscosidade (mPas) versus taxa de cisalhamento (s⁻¹) de soluções a 1% (p/v) de xantana natural (Xa-pH7) e modificada por troca iônica (Xa-pH7 – IE).

A conformação ordenada da goma xantana é estabilizada por sais e se acredita que esta conformação ordenada seja responsável pela extraordinária estabilidade do polímero, portanto, a presença de sais é necessária para sua funcionalidade (KATZBAUER, 1998), uma vez que aumenta a estabilidade térmica de soluções de xantana (XIE; LECOURTIER, 1992).

As análises térmicas (Fig. 2) mostraram que a Tm estava presente somente no primeiro ciclo de aquecimento, para as duas amostras. Como a análise atingiu temperatura muito além do ponto de fusão, já no final do primeiro ciclo a amostra foi destruída. Assim, para a amostra Xa-pH7 IE, modificada quimicamente, o segundo ciclo foi suprimido no gráfico.

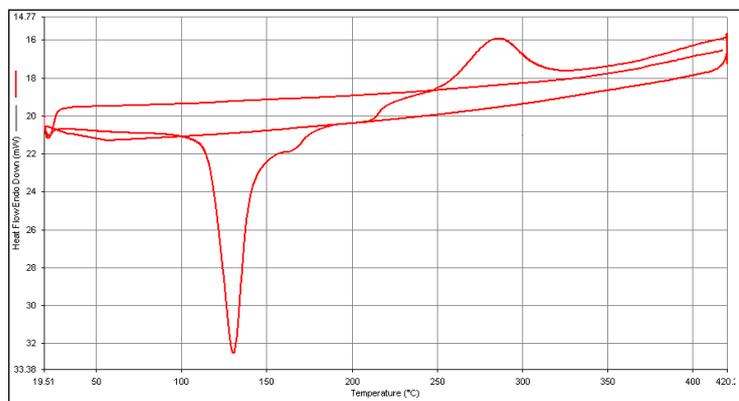


Figura 2 – Termogramas DSC da amostra de xantana natural.

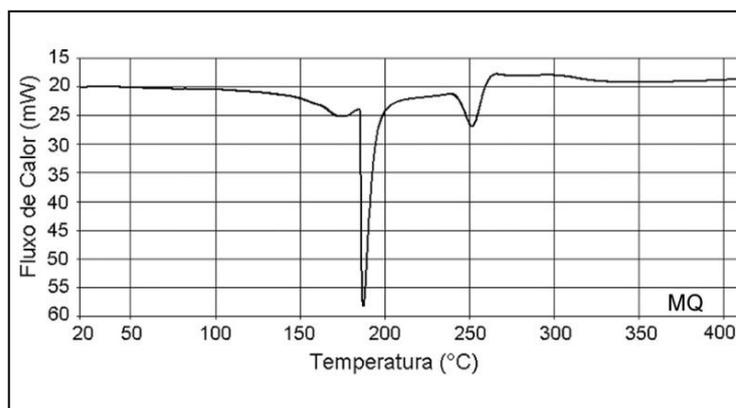


Figura 3 – Termogramas DSC da amostra de xantana modificada por troca iônica.

As amostras tiveram picos endotérmicos definidos, com base alargada para a amostra de xantana natural e base definida e mais estreita, indicando maior pureza, na amostra de xantana modificada quimicamente. A Tm correspondente à amostra natural foi de 128°C, enquanto que a da amostra modificada aumentou para 180°C. Ramasamy et al. (2011) verificaram uma Tm de xantana comercial na faixa de 90 a 120°C com um pico endotérmico observado a 108,9°C, valores menores do que o observado em nosso estudo. Este resultado não é apenas significativo em termos de obtenção de xantana com maior resistência térmica, mas também, e talvez principalmente, por permitir a compatibilização de uso para uma ampla faixa de materiais.

Os incrementos na força iônica, até um valor ótimo, podem causar um incremento na temperatura em que ocorre a transição entre a forma ordenada e desordenada da xantana em solução (SUTHERLAND, 2001). Este efeito pode também se refletir nas propriedades térmicas da molécula no estado sólido. Segundo Xie e Lecourtier (1992), soluções de xantana são geralmente estáveis termicamente na presença de altas concentrações de NaCl (acima de 0,1%), na faixa de pH 6-10.

4 CONCLUSÃO

A modificação química por troca iônica com adição de 0,5% de Ca⁺⁺ na xantana produzida por *X. arboricola* pv pruni cepa EDE elevou sua viscosidade e o ponto de fusão, indicando ser uma ótima ferramenta para obtenção de xantanas estáveis a processos térmicos elevados.

5 REFERÊNCIAS

- 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.
- CADMUS, M. C.; ROGOVIN, S. P.; BURTON, K. A.; PITTSLEV, J. E.; KNUTSON, C. A.; JEANES, A. Colonial variation in *Xanthomonas campestris* NRRL B-1459 and characterization of the polysaccharide from a variant strain. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 22, p. 942-948, 1976.
- JANSSON, P. E., KENNE, L., LINDBERG, B. Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. **Carbohydrate Research**, v. 45, p. 275-282, 1975.
- KATZBAUER, B. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 81-84, 1998.
- KLAIC, P. M. A. **Desenvolvimento de Método de Digestão ácida para Determinação de Sais em Xantana e Potencialização Reológica de Xantana de *X. arboricola* pv pruni por Troca Iônica**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciências)–Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Faculdade Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas 2010.
- KLAIC, P. M. A. NUNES, A. M.; MOREIRA, A. S.; VENDRUSCOLO, C.T.; RIBEIRO, A. S. Determination of Na, K, Ca and Mg in xanthan gum: Sample treatment by acid digestion. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1895–1900, 2011.
- MOHAMMED, Z. H.; HAQUE, A.; RICHARDSON, R. K.; MORRIS, E. R. Promotion and inhibition of xanthan ‘weak-gel’ rheology by calcium ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p. 38-45, 2007.
- RAMASAMY, T.; KANDHASAMI U. D. S.; RUTTALA H.; SHANMUGAM S. Formulation and evaluation of xanthan gum based aceclofenac tablets for colon targeted drug delivery. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, vol. 47, n. 2, p. 299-311, 2011.
- SUTHERLAND, I. W. Microbial polysaccharides from gram-negative bacteria. **International Dairy Journal**, v. 11, p. 663-674, 2001.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA EMBRAPA CLIMA TEMPERADO. Claire Tondo Vendruscolo; João Luiz Silva Vendruscolo; Angelita da Silveira Moreira. **Process for preparing a xanthan biopolymer**. WO/2006/047845, 01 nov. 2005.
- VUYST, L. De.; LOO, J. V.; VANDAMME, E. J. Two-step fermentation process for improved xanthan production by *Xanthomonas campestris* NRRL-B-1459. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 39, p. 263-273, 1987.
- XIE, W. LECOURTIER, J. Xanthan behaviour in water-based drilling fluids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 38, n. 2, p. 155-164, 1992.
- XUEWU, Z.; XIN, L.; DEXIANG, G; WEI, Z.; TONG, X.; YONGHONG, M. Rheological models for xanthan gum. **Journal of Food Engineering**, v. 27, n. 2, p. 203-209, 1996.