



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO**

**CARLOS JOSÉ ALVES DA SILVA FILHO**

**ESTUDO DA MUCILAGEM DE *ABELMOSCHUS ESCULENTUS* (L.) MOENCH  
(QUIABO) E SUAS POTENCIALIDADES NA COMPOSIÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS**

**FORTALEZA**

**2017**

CARLOS JOSÉ ALVES DA SILVA FILHO

ESTUDO DA MUCILAGEM DE *ABELMOSCHUS ESCULENTUS* (L.) MOENCH (QUIABO)  
E SUAS POTENCIALIDADES NA COMPOSIÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química Bacharelado do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de Industrial em Química Bacharelado.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Geraldo Barbosa

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S579e Silva Filho, Carlos José Alves da.  
Estudo da mucilagem de *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench (quiabo) e suas potencialidades na composição de filmes biodegradáveis / Carlos José Alves da Silva Filho. – 2017.  
40 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Geraldo Barbosa.  
Coorientação: Profa. Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos.
1. Mucilagem, Filmes Biodegradáveis, Pectina, Caracterizações. I. Título.

CDD 540

---

CARLOS JOSÉ ALVES DA SILVA FILHO

ESTUDO DA MUCILAGEM DE *ABELMOSCHUS ESCULENTUS* (L.) MOENCH (QUIABO)  
E SUAS POTENCIALIDADES NA COMPOSIÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Graduação em Química Bacharelado  
do Centro de Ciências da Universidade Federal  
do Ceará, como requisito parcial à obtenção do  
grau de Industrial em Química Bacharelado.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Geraldo Barbosa (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos (Supervisora)  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
(EMBRAPA)

---

Me. Francisco Pereira Marques Neto  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais e irmãos, que me deram força durante essa longa caminhada na graduação e aos meus dois melhores amigos, Gabriel e Leandro, pelo apoio, companhia e amizade.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as conquistas e felicidades a mim proporcionadas durante a vida.

Ao Prof. Dr. Francisco Geraldo Barbosa pela orientação didático-pedagógica deste trabalho.

À Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos pela orientação profissional e pela disponibilização de todo material e equipamentos de seu laboratório na Embrapa, para realização do trabalho experimental.

Ao Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho pela contribuição com seu conhecimento e pela disponibilização dos equipamentos necessários para as análises.

Ao Prof. Dr. Jair Mafezoli pela oportunidade de desenvolver atividades no Laboratório de Fitoquímica Aplicada (LABFITO) e desta forma, contribuir para as minhas habilidades e conhecimentos na análise de produtos naturais.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra Maria da Conceição Ferreira de Oliveira pelos ensinamentos e pela indicação para trabalhar no LABFITO.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida, coordenadora do Curso de Química-Bacharelado, por preocupar-se, de forma geral, com os concluintes e, por buscar ajudá-los e aconselhá-los da melhor maneira possível. Agradeço-lhe grandemente pelas orientações.

Aos meus amigos Gabriel Medeiros e Leandro Araújo por estarem ao meu lado durante essa longa caminhada na graduação, na qual, embora tenhamos passado por momentos difíceis e de desespero, tornou possível o nosso amadurecimento frente às adversidades e contribuiu para a nossa formação profissional e pessoal. Agradeço-os ainda pelos vários momentos de alegria e descontração que me proporcionaram, fazendo da minha graduação, ainda que difícil, prazerosa.

A todos os professores que participaram da minha formação profissional e fizeram-me, a cada dia, apaixonar-me pelas maravilhas da Química.

Aos colegas Ednardo Moreira Rodrigues e Alan Batista de Oliveira, doutorando e graduando, respectivamente, do curso de Engenharia Elétrica da UFC, pela adequação e formatação do trabalho.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho.

“Nunca se esqueça de quem você é, porque é certo que o mundo não lembrará. Faça disso sua força. Assim, não poderá ser nunca a sua fraqueza. Arme-se com essa lembrança, e ela nunca poderá ser usada para magoá-lo.”

(George R. R. Martin)

## RESUMO

O presente trabalho tem como principal objetivo identificar e analisar o polissacarídeo presente na mucilagem de quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) através de algumas caracterizações químicas e físico-químicas, de modo a fornecer informações e fundamentar sua utilização em filmes biodegradáveis. Para tanto, a mucilagem do quiabo foi extraída em meio neutro aquoso e precipitada com álcool etílico. Em seguida, o precipitado foi macerado até apresentar forma pulverizada e submetido às análises. Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia Dispersiva de Energia (MEV/EDS) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). O MEV forneceu algumas informações microestruturais dos grânulos, que apresentaram alguma semelhança com os de outras pectinas presentes na literatura. A análise de TGA em conjunto com o DTG permitiu evidenciar 3 etapas de perda de massa, onde atribuiu-se à primeira etapa a perda de solventes voláteis e água (30 – 150 °C), à segunda etapa a degradação da pectina por decomposição pirolítica (200 – 730 °C) e à terceira etapa (início a 735 °C) ao processo oxidativo. A curva de DSC obtida mostrou um pico endotérmico em 180 °C e outro em 290 °C, sendo que a primeira foi atribuída à perda de água e a segunda à etapa de degradação, confirmada pelo TGA. Dois picos endotérmicos nas temperaturas de 128 °C e 140 °C, não evidenciados na literatura, podem ser atribuídos a processos de reação de decomposição ou à perda de água fracamente adsorvida. A análise por MEV/EDS evidenciou certos íons de sais minerais, como cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ), além de indicar a presença de alguns outros íons não comumente analisados, como alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), arsênio ( $\text{As}^{3+}$ ) e silício ( $\text{Si}^{4+}$ ). O espectro obtido por FT-IR apresentou algumas bandas características do material estudado, apresentando certa semelhança com os espectros de pectina comercial. Foram evidenciados estiramentos O-H ligados ( $3800 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ ), estiramentos C-H ( $3000 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ ), estiramentos C-O ( $1050 \text{ cm}^{-1}$  : álcoois, ésteres, éteres ou ácido carboxílico) e estiramentos C=O do grupo  $\text{COO}^-$  em  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . A análise não evidenciou a banda referente ao grupo C=O de ésteres e nem de ácidos carboxílicos. A alta temperatura de degradação e a resistência frente ao processo de oxidação evidenciados pelas análises são alguns dos fatores que podem contribuir na melhoria das propriedades de filmes biodegradáveis.

**Palavras-chave:** Mucilagem, Filmes Biodegradáveis, Pectina, Caracterizações.



## ABSTRACT

The present work has as the main objective identify and analyse the polysaccharide that constitute the okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) through some chemical and physicochemical characterizations, in order to provides informations and ground your utilization in biodegradable films. Therefore, the okra mucilage was extracted in aqueous neutral solution and it was precipitated with ethyl alcohol. Then, the precipitate was macerated until presents pulverized form and submitted to analyzes. Analyzes of Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) were performed. The SEM provided some microstructural information of the granules, which presented some similarity with those of other pectins present in the literature. The TGA analysis in conjunction with DTG revealed three stages of mass loss, where the first step of loss is relationed with the evaporation of volatile solvents and water (30-150 °C), the second stage is relationed with the degradation of pectin by pyrolytic decomposition (200-730 °C) and the third step (from 735 °C) is relationed with the oxidative process. The DSC curve obtained showed an endothermic peak at 180 °C and another at 290 °C, being the first stage attributed to water loss and the second to the degradation stage, confirmed by the TGA. Two endothermic peaks at temperatures of 128 °C and 140 °C, not shown in the literature, can be attributed to decomposition reaction processes or loss of poorly adsorbed water. SEM/EDS analysis showed certain mineral salt ions, such as calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) and potassium ( $\text{K}^+$ ), besides indicating the presence of some other non-commonly analyzed ions such as aluminum ( $\text{Al}^{3+}$ ), arsenic ( $\text{As}^{3+}$ ) and silicon ( $\text{Si}^{4+}$ ). The spectra obtained by FT-IR showed some characteristic bands of the studied material, exhibiting some similarity with the commercial pectin spectra. There were shown bounded O-H stretches ( $3800 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ ), C-H stretches ( $3000 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ ), C-O stretches ( $1050 \text{ cm}^{-1}$ : alcohols, esters, ethers or carboxylic acid) and stretches C=O of the  $\text{COO}^-$  group at  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . The analysis did not show the band corresponding to the C=O of esters and nor of carboxylic acids. The high degradation temperature and the resistance to the oxidation process showed by the analyses are some of the factors that may contribute to the improvement of the properties of biodegradable films.

**Keywords:** Mucilage. Biodegradable Films. Pectin. Characterizations.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Quiabeiro. . . . .	14
Figura 2 – Quiabo. . . . .	14
Figura 3 – D e L-Gliceraldeído. . . . .	17
Figura 4 – Projeções de Fischer das D-aldoses com 3 a 6 átomos de carbono. . . . .	17
Figura 5 – Projeções de Fischer das D-cetoses com 3 a 6 átomos de carbono. . . . .	18
Figura 6 – Mutarrotação da D-glicose e suas formas isoméricas $\alpha$ e $\beta$ em perspectiva de Haworth (a) e estrutura das moléculas de pirano e furano (b). . . . .	19
Figura 7 – Ligação glicosídica na $\alpha$ -maltose ( $\alpha$ -D-glicopiranosil-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-glicopiranoose). . . . .	20
Figura 8 – N-( $\alpha$ -D-glicopiranosil) metilamina. . . . .	21
Figura 9 – Açúcares-ácidos derivados da D-glicose e algumas lactoses correspondentes e estruturas do ácido D-galacturônico e D-manurônico. . . . .	22
Figura 10 – D-manitol. . . . .	23
Figura 11 – D-glicosamina. . . . .	23
Figura 12 – Sacarose e lactose. . . . .	23
Figura 13 – Estruturas do ácido galacturônico e do ácido galacturônico esterificado. . . . .	25
Figura 14 – Estrutura geral da pectina. . . . .	25
Figura 15 – Esquema simplificado das etapas envolvidas no processo de extração da mucilagem de quiabo ( <i>Abelmoschus esculentus</i> (L.) Moench). . . . .	34
Figura 16 – Micrografias da superfície da mucilagem obtidas por MEV. . . . .	38
Figura 17 – Curvas de TGA e DTG para a amostra de mucilagem do quiabo. . . . .	39
Figura 18 – Comparação entre as curvas de TGA para a pectina comercial e para a amostra de mucilagem do quiabo. . . . .	40
Figura 19 – Curva de DSC para a mucilagem. . . . .	42
Figura 20 – Curvas de TGA e DTG para a hemicelulose e celulose. . . . .	42
Figura 21 – Imagens obtidas por MEV/EDS. Em destaque, as regiões varridas por raios X. . . . .	43
Figura 22 – Espectro obtido por MEV/EDS (maior área de varredura por raios X). . . . .	44
Figura 23 – Espectro obtido por MEV/EDS (menor área de varredura por raios X). . . . .	45
Figura 24 – Espectro obtido por FT-IR. . . . .	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Etapas de degradação para o polissacarídeo estudado. . . . .	41
Tabela 2 – Porcentagem em massa de íons e suas fórmulas obtidas por MEV/EDS (maior área de varredura por raios X). . . . .	44
Tabela 3 – Porcentagem em massa de íons e suas fórmulas obtidas por MEV/EDS (menor área de varredura por raios X). . . . .	45
Tabela 4 – Principais bandas do infravermelho e suas atribuições. . . . .	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>DSC</i>	<i>Differential Scanning Analysis</i> / Calorimetria Exploratória de Varredura
<i>FT-IR</i>	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> / Infravermelho com Transformada de Fourier
<i>ICP-OES</i>	<i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry</i> / Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
<i>MEV/EDS</i>	<i>Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive Spectroscopy</i> / Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia Dispersiva de Energia
<i>TGA</i>	<i>Thermogravimetric Analysis</i> / Análise Termogravimétrica
ATM	Alto Teor de Metoxilação
BTM	Baixo Teor de Metoxilação
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LEA	Laboratório de Embalagens de Alimentos
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LQPN	Laboratório de Química de Produtos Naturais
LTB	Laboratório de Tecnologia da Biomassa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimetria

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	16
<b>2.1</b>	<b>Monossacarídeos</b>	16
<b>2.1.1</b>	<i>Classificação dos monossacarídeos</i>	16
<b>2.1.2</b>	<i>Mutarrotação e formas anoméricas da D-glicose</i>	18
<b>2.1.3</b>	<i>Derivados importantes dos monossacarídeos</i>	20
<b>2.1.3.1</b>	<i>Glicosídeos</i>	20
<b>2.1.3.2</b>	<i>N-glicosídeos</i>	20
<b>2.1.3.3</b>	<i>Derivados O-acílicos e O-metílicos</i>	21
<b>2.1.3.4</b>	<i>Açúcares-álcoois</i>	21
<b>2.1.3.5</b>	<i>Açúcares-ácidos</i>	21
<b>2.1.3.6</b>	<i>Aminoaçúcares</i>	22
<b>2.2</b>	<b>Dissacarídeos</b>	23
<b>2.3</b>	<b>Polissacarídeos</b>	24
<b>2.3.1</b>	<i>Pectina</i>	24
<b>2.3.1.1</b>	<i>Degradação da pectina</i>	24
<b>2.3.1.2</b>	<i>Grau de metoxilação</i>	25
<b>2.3.1.3</b>	<i>Pectinas de baixo teor de metoxilação (BTM)</i>	26
<b>2.3.1.4</b>	<i>Formação do gel</i>	26
<b>2.3.1.5</b>	<i>Pectinas de alto teor de metoxilação (ATM)</i>	27
<b>2.4</b>	<b>Hidrólise</b>	27
<b>2.4.1</b>	<i>Hidrólise ácida</i>	28
<b>2.5</b>	<b>Hidrocoloides</b>	28
<b>2.6</b>	<b>Mucilagem</b>	29
<b>2.7</b>	<b>Filmes Biodegradáveis</b>	30
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	32
<b>3.1</b>	<b>Geral</b>	32
<b>3.2</b>	<b>Específicos</b>	32
<b>4</b>	<b>MÉTODOS E PROCEDIMENTOS</b>	33
<b>4.1</b>	<b>Extração da mucilagem</b>	33

4.2	<b>Purificação da mucilagem</b> . . . . .	34
4.3	<b>Análises</b> . . . . .	35
4.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> . . . . .	35
4.3.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> . . . . .	35
4.3.3	<i>Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)</i> . . . . .	35
4.3.4	<i>Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i> . . . . .	35
4.3.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia Dispersiva de Energia (MEV/EDS)</i> . . . . .	36
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> . . . . .	37
5.1	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> . . . . .	37
5.2	<b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> . . . . .	38
5.3	<b>Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)</b> . . . . .	41
5.4	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia Dispersiva de Energia (MEV/EDS)</b> . . . . .	43
5.5	<b>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</b> . . . . .	46
6	<b>CONCLUSÕES</b> . . . . .	48
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	49

## 1 INTRODUÇÃO

A espécie (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench), conhecida popularmente como quiabeiro, é a planta responsável por produzir o quiabo, um legume importante da culinária brasileira. São encontradas aproximadamente 30 variedades diferentes de *A. esculentus* resultantes de cruzamentos e, estas crescem (em torno de 2,5 m) em ambientes de clima quente, solo fértil, úmido e argiloso.

Figura 1 – Quiabeiro.



Fonte: <http://sueelyaparecida.blogspot.com.br>

Figura 2 – Quiabo.



Fonte: <http://www.newsofbahrain.com>

Acredita-se que o quiabeiro tenha originado-se na África tropical, embora hajam outras hipóteses, como o Egito, onde o rio Nilo poderia ter proporcionado o desenvolvimento da planta (WRIGHT, 2001), e que esta tenha chegado ao Brasil através do tráfico de escravos. A Bahia foi, portanto, o ponto de entrada que permitiu a disseminação da planta pelo país, principalmente, para o Nordeste e Sudoeste (SANTOS *et al.*, 2013). Atualmente, é cultivada principalmente na Ásia, no oriente médio e no sul dos EUA (SENGKHAMPARN, 2009).

O quiabo é geralmente consumido cozido e seu consumo traz uma série de benefícios, uma vez que o mesmo é fonte de sais minerais, carboidratos, proteínas e vitaminas, além de contribuir para o bom funcionamento do sistema digestivo por apresentar polissacarídeos de cadeia longa (SANTOS *et al.*, 2013). O mesmo possui várias propriedades medicinais, dentre as quais se destacam a ação antidiabética e antioxidante das cascas e sementes em pó, fundamentadas por estudos com ratos (SABITHA *et al.*, 2011; SABITHA *et al.*, 2012), e ação na redução do colesterol (SANTOS *et al.*, 2013).

O legume apresenta ainda uma grande fonte de polissacarídeos hidrofílicos, chamada de mucilagem, que formam com a água uma solução de aspecto viscoso e, por conta dessa propriedade, é conhecida comercialmente como hidrocoloide. Nos setores industriais alimentícios e farmacêuticos, as mucilagens apresentam grande importância, uma vez que podem ser usadas

como espessantes, emulsões estabilizadoras, agentes de suspensão, ligantes e etc (ARCHANA *et al.*, 2013). Seu uso oferece ainda várias vantagens pelo fato de serem biodegradáveis, biocompatíveis, não-tóxicas, disponíveis e apresentarem processamento que não agride o ambiente (KHATHURIYA *et al.*, 2015).

Vários estudos sobre a mucilagem ou a goma do quiabo já foram feitos, tais como: caracterizações químicas, físico-químicas e reológicas (SENGKHAM-PARN *et al.*, 2009; SENGKHAM-PARN *et al.*, 2010; KONTOGIORGOS *et al.*, 2012), aplicações farmacêuticas e na composição de sistemas visando a melhoria de propriedades térmicas, de estabilidade e de reologia (GHORI *et al.*, 2014; GIORGIADIS *et al.*, 2011; ALAMRI *et al.*, 2013), modificações estruturais (MISHRA *et al.*, 2008) e uso como bio-floculantes (LEE *et al.*, 2015).

As características de biodegradabilidade e de ligação da mucilagem do quiabo despertaram ideias inovadoras no que diz respeito à utilização da mesma em filmes biodegradáveis a fim de melhorar as características destes quanto à sua proteção alimentícia. O seguinte trabalho tem como principal objetivo contribuir com informações a respeito da mucilagem do legume estudado através de caracterizações químicas e físico-químicas, que venham a fundamentar a sua utilização para o referido fim.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

No decorrer desta seção, serão apresentados conceitos e fundamentos teóricos necessários para um melhor entendimento do trabalho.

### 2.1 Monossacarídeos

Os monossacarídeos são os carboidratos mais simples possuindo apenas uma unidade polihidroxialdeídica ou cetônica, sendo constituídos basicamente por carbono, oxigênio e hidrogênio. A grande maioria possui sabor adocicado e, todos são solúveis em água. Estes têm fórmula empírica  $[\text{CH}_2\text{O}]_n$ , onde  $n \geq 3$ . Nos mais comuns, a estrutura é não ramificada e, com exceção de apenas um átomo de carbono que está ligado a um oxigênio (grupo carbonílico), todos os outros possuem um grupo hidroxílico. Podem ser classificados de acordo com a posição do grupo carbonílico, quanto ao número de carbonos na cadeia e quanto à configuração absoluta, que reflete a estereoisomeria apresentada pelas referidas moléculas (LEHNINGER, 1975).

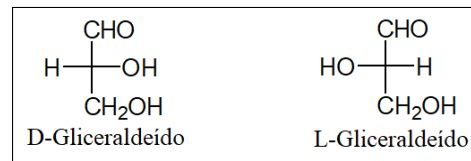
#### 2.1.1 Classificação dos monossacarídeos

No que se refere à posição do grupo carbonílico, os monossacarídeos podem ser classificados como aldoses se o grupo apresenta-se no final da cadeia e, como cetoses se o grupo se apresenta em qualquer outra posição. As cetoses e aldoses podem ser classificadas, por sua vez, de acordo com suas configurações absolutas. Uma vez que a maioria dos monossacarídeos possui um ou mais átomos de carbonos assimétricos sendo, portanto, moléculas quirais e opticamente ativas, podem existir vários estereoisômeros. Para agrupá-los, adotou-se a classificação D e L. Esta se trata de uma convenção válida para todos os estereoisômeros, onde o gliceraldeído, o açúcar mais simples de três carbonos, no qual apenas um deles é assimétrico, é usado com referência. Os dois estereoisômeros do gliceraldeído, mostrados na Figura 3, são designados como D e L e, os monossacarídeos são classificados de acordo com essa configuração de referência (VOET *et al.*, 2014).

Para os monossacarídeos com mais de um carbono assimétrico, os prefixos D e L referem-se àquele mais afastado do grupo carbonílico. A projeção de Fischer de algumas D-aldoses é mostrada na Figura 4. Nesta, os nomes das mais comumente encontradas na natureza estão sublinhados (PERETÓ *et al.*, 2007).

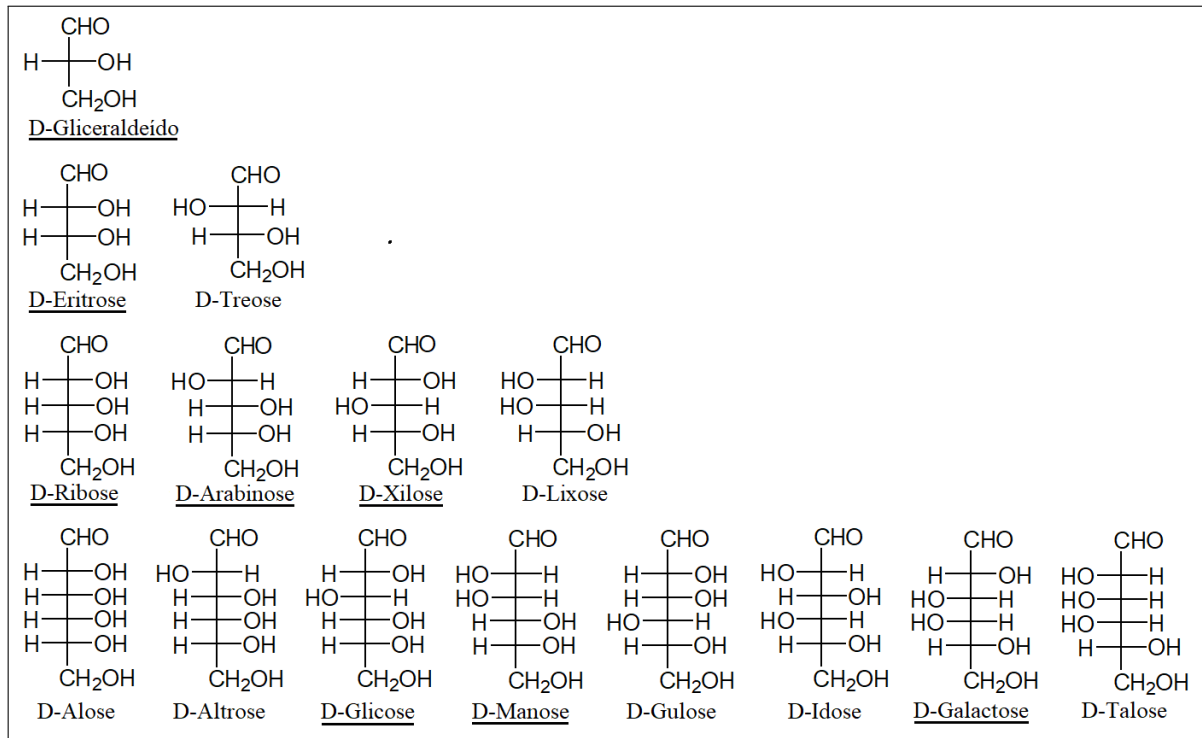
As D-cetoses são mostradas na Figura 5, onde as mais comumente encontradas na

Figura 3 – D e L-Gliceraldeído.



Fonte: O autor, 2017.

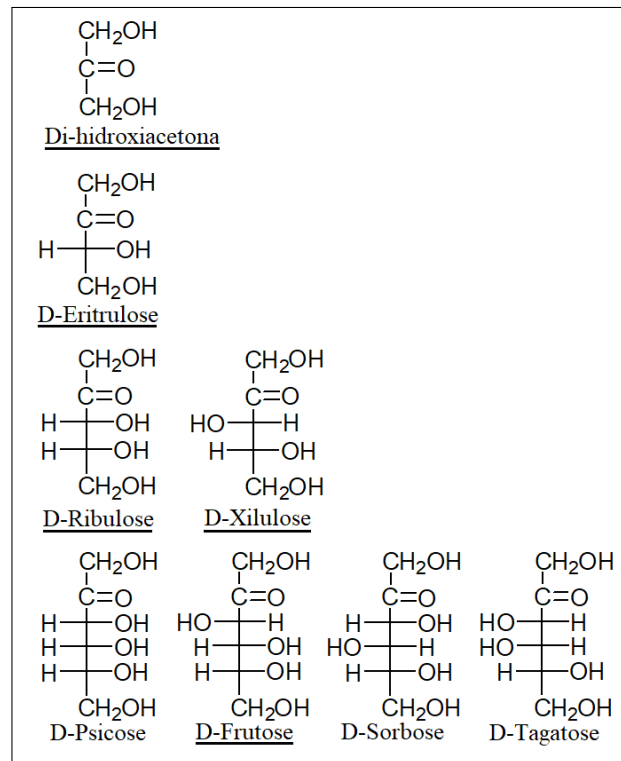
Figura 4 – Projeções de Fischer das D-aldoses com 3 a 6 átomos de carbono.



Fonte: O autor, 2017.

natureza estão com os nomes sublinhados. A di-hidroxiacetona é o único monossacarídeo que não apresenta um carbono assimétrico, não sendo, portanto, uma molécula quiral (LEHNINGER, 1975). As L-aldoses e as L-cetoses são as imagens especulares da série D. Os monossacarídeos podem ser classificados ainda quanto ao número de carbonos. As trioses possuem três átomos de carbono. As tetoses possuem quatro, as pentoses cinco, as hexoses seis e, assim sucessivamente (RODWELL *et al.*, 2017).

Figura 5 – Projeções de Fischer das D-cetoses com 3 a 6 átomos de carbono.



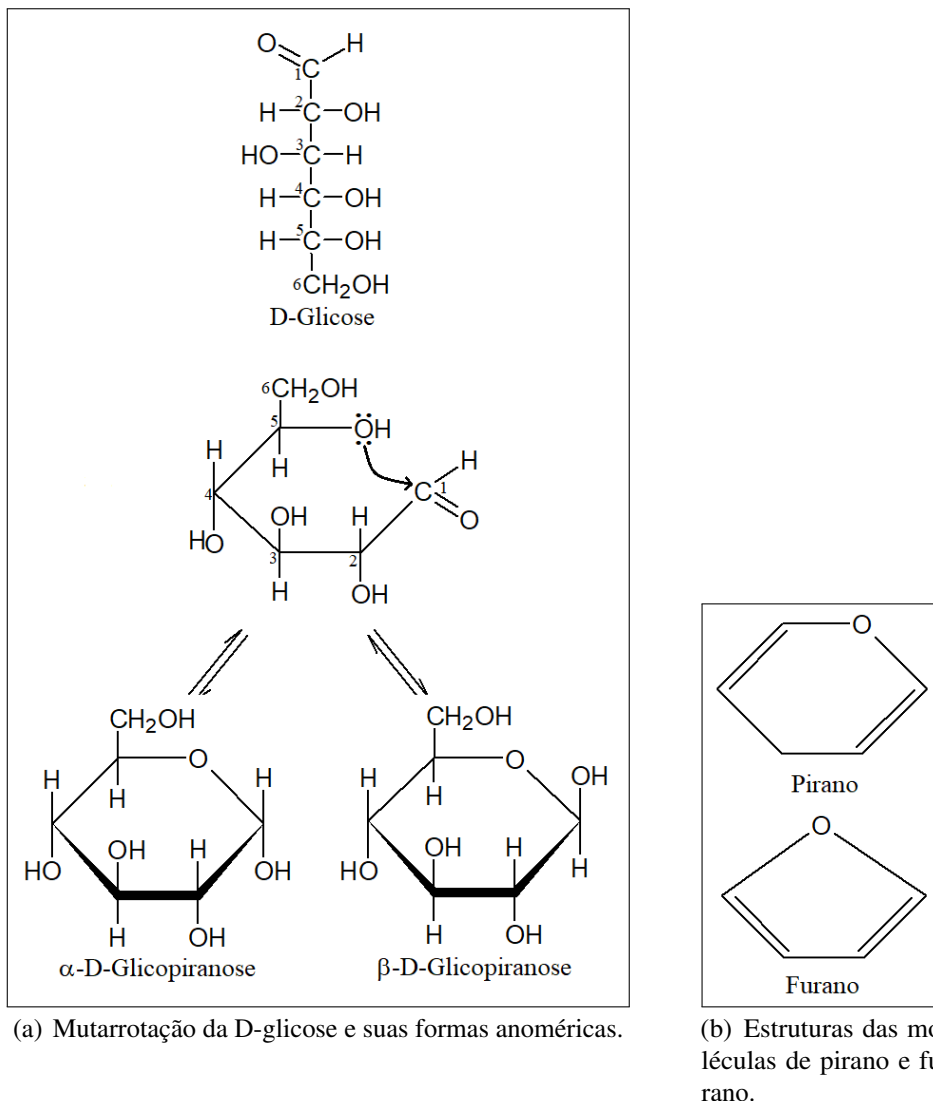
Fonte: O autor, 2017.

### 2.1.2 Mutarrotação e formas anoméricas da D-glicose

A D-glicose pode existir como cadeias cíclicas de 6 elementos, denominadas piranoses por serem semelhantes ao pirano, nas formas isoméricas  $\alpha$  e  $\beta$ . Estas surgem como resultado da reação intramolecular do grupo hidroxílico do carbono 5 com o aldeídico do átomo de carbono 1 da cadeia aberta, formando um carbono assimétrico. A D-glicopiranosose (nome sistemático para os isômeros da glicose) é, portanto, um hemiacetal intramolecular. As duas formas isoméricas citadas possuem certas diferenças em relação às propriedades físicas e químicas em virtude das diferentes rotações específicas ( $[\alpha]_D^{20} = +112,2^\circ$  e  $[\beta]_D^{20} = +18,7^\circ$ ) e, quando misturadas em água, um novo equilíbrio é estabelecido por conta da interconversão de uma forma em outra, chamada de mutarrotação (Figura 6(a)). Este fato é evidenciado pela medida da rotação específica no equilíbrio, alcançado quando a concentração de  $\beta$ -D-glicose é aproximadamente duas vezes maior que a concentração de  $\alpha$ -D-glicose (LEHNINGER, 1975).

Isômeros de monossacarídeos que apresentam como única diferença a configuração do átomo de carbono anomérico são denominados anômeros, sendo este carbono o da carbonila (NELSON; COX, 2013).

Figura 6 – Mutarrotação da D-glicose e suas formas isoméricas  $\alpha$  e  $\beta$  em perspectiva de Haworth (a) e estrutura das moléculas de pirano e furano (b).



Fonte: O autor, 2017.

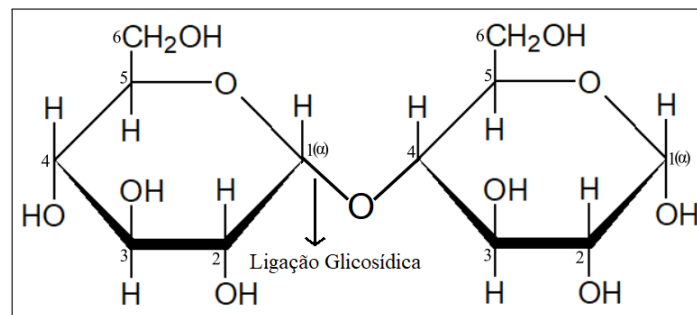
Todas as aldoses com 5 ou mais átomos de carbono formam anéis de piranose estáveis e podem existir em formas anoméricas. Cetoses também apresentam mutarrotação, sendo que a reação intramolecular ocorre entre o grupo hidroxílico do carbono 5 com o grupo carbonílico do carbono 2, produzindo um anel de 5 elementos denominado furanose, por conta da semelhança com o furano. A Figura 6(b) apresenta a estrutura das moléculas do furano e do pirano. As formas cíclicas das hexoses são as que mais predominam em solução aquosa, enquanto que a quantidade das formas em cadeia aberta é mínima (BERG *et al.*, 2007).

### 2.1.3 Derivados importantes dos monossacarídeos

#### 2.1.3.1 Glicosídeos

Os glicosídeos são formados a partir da reação do átomo de carbono anomérico do hemiacetal intramolecular com um grupo hidroxílico, onde a ligação formada é denominada glicosídica. Uma vez que o carbono anomérico nos glicosídeos é assimétrico, estes se apresentam nas formas  $\alpha$  e  $\beta$  com diferentes rotações específicas (VOET; VOET, 2013). A ligação glicosídica também é formada pela reação do carbono anomérico de um monossacarídeo com um grupamento hidroxílico de outro monossacarídeo formando dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos de acordo com o número de unidades ligadas (RODWELL *et al.*, 2017). A Figura 7 destaca a ligação glicosídica da molécula de maltose em sua forma alfa ( $\alpha$ -D-glicopiranosil-(1  $\rightarrow$  4)- $\alpha$ -D-glicopiranoose), um dissacarídeo formado a partir da reação de condensação entre duas moléculas de  $\alpha$ -D-glicose (NELSON; COX, 2013).

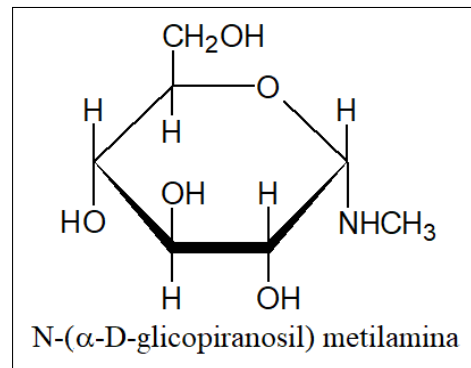
Figura 7 – Ligação glicosídica na  $\alpha$ -maltose ( $\alpha$ -D-glicopiranosil-(1  $\rightarrow$  4)- $\alpha$ -D-glicopiranoose).



Fonte: O autor, 2017.

#### 2.1.3.2 N-glicosídeos

N-glicosídeos apresentam grande importância biológica por estarem presentes nos nucleotídeos e nos ácidos nucleicos. São formados a partir da reação de aldoses e cetoses com aminas em solvente adequado. Um N-glicosídeo derivado da D-glicose é mostrado na Figura 8 (BERG *et al.*, 2007).

Figura 8 – N-( $\alpha$ -D-glicopiranosil) metilamina.

Fonte: O autor, 2017.

### 2.1.3.3 Derivados O-acílicos e O-metílicos

Os grupamentos hidroxílicos livres de monossacarídeos ou polissacarídeos podem ser acilados, formando derivados O-acílicos (ésteres) ou, metilados, resultando em acetais, chamados metilglicosídeos e éteres metílicos. A acilação é útil para a determinação de estruturas, enquanto que a metilação exaustiva (metilação de todos os grupamentos hidroxílicos livres) é útil para se conhecer o posicionamento de substituintes, ligações glicosídicas (se com carbono anomérico alfa ou beta) e a estrutura do anel presente na molécula (se pirano ou furano) (LEHNINGER, 1975).

### 2.1.3.4 Açúcares-álcoois

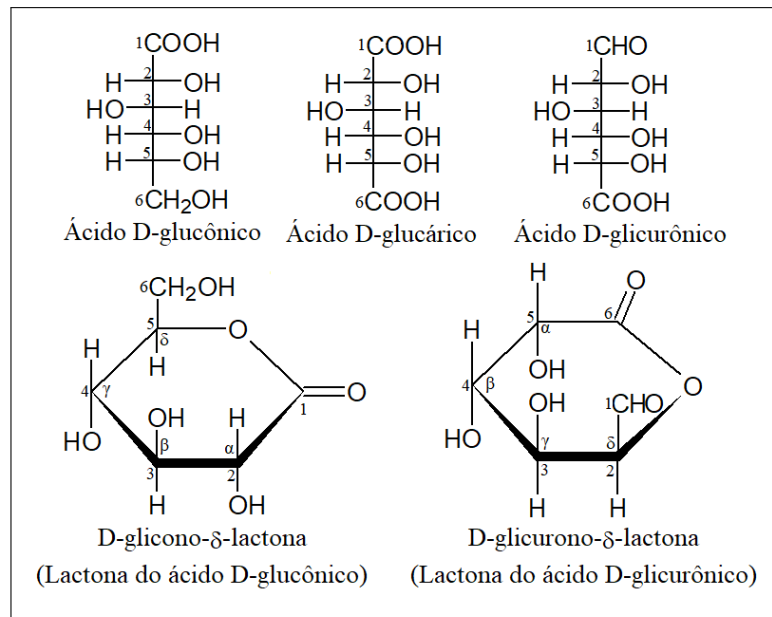
O grupo carbonílico de monossacarídeos pode ser reduzido por agentes oxidantes tais como  $H_2$  gasoso na presença de catalisadores ou por meio de certas enzimas gerando os açúcares-álcoois. A oxidação do grupo carbonílico da D-manose (Figura 4), leva a formação do D-manitol (Figura 10), um açúcar-álcool (LEHNINGER, 1975).

### 2.1.3.5 Açúcares-ácidos

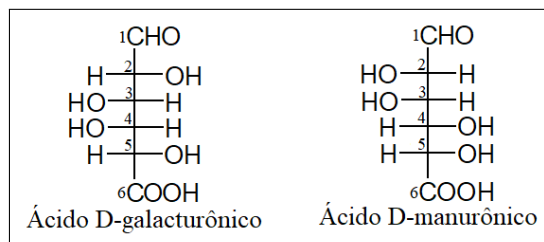
Existem três tipos de açúcares-ácidos: os ácidos aldônicos, aldáricos e urônicos. Os ácidos aldônicos resultam da oxidação apenas no átomo de carbono aldeídico das aldoses com formação de ácidos carboxílicos correspondentes. Os ácidos urônicos são formados quando apenas o carbono hidroxílico primário é oxidado a um grupo carboxílico correspondente e, os ácidos aldáricos resultam da oxidação dos dois grupos citados a ácidos carboxílicos. Os ácidos aldônicos e urônicos existem geralmente em forma de lactonas, formando anéis de 5 ou 6 átomos

(CAREY, 2011). A Figura 9(a) mostra os açúcares-ácidos derivados da D-glicose e algumas lactonas correspondentes, além de evidenciar a estrutura de dois importantes açúcares-ácidos constituintes de muitos polissacarídeos, o ácido D-galacturônico e o ácido D-manurônico (Figura 9(b)) (VOET; VOET, 2013).

Figura 9 – Açúcares-ácidos derivados da D-glicose e algumas lactoses correspondentes e estruturas do ácido D-galacturônico e D-manurônico.



(a) Açúcares ácidos derivados da D-glicose e algumas lactoses correspondentes.



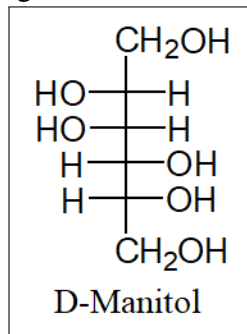
(b) Ácido D-galacturônico e D-manurônico.

Fonte: O autor, 2017.

### 2.1.3.6 Aminoaçúcares

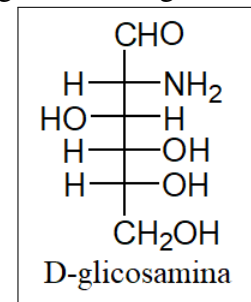
Aminoaçúcares são moléculas resultantes da substituição de um grupamento hidroxílico de um monossacarídeo por um grupo amino. A substituição do grupo hidroxílico ligado ao carbono 2 na D-glicose por um grupo amino gera a D-glicosamina (2-amino-2-desoxi-D-glicose) (Figura 11). Esta constitui a quitina, um polissacarídeo natural que faz parte dos esqueletos de insetos e crustáceos (VOET; VOET, 2013).

Figura 10 – D-manitol.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 11 – D-glicosamina.



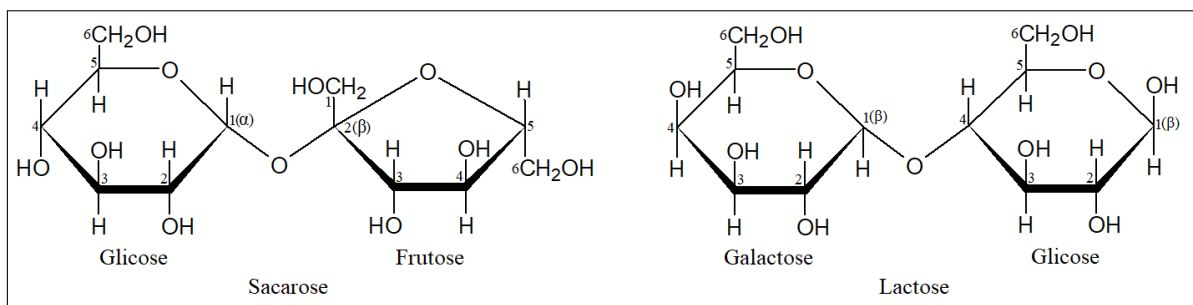
Fonte: O autor, 2017.

## 2.2 Dissacarídeos

Os dissacarídeos são formados pela união de dois monossacarídeos unidos por um laço glicosídico, dos quais os mais importantes são a maltose (Figura 7), a lactose e a sacarose (RODWELL *et al.*, 2017) (Figura 12). A lactose (O- $\beta$ -D-galactopiranosil-(1  $\rightarrow$  4)-D-glicopiranosose) está presente no leite e, sua hidrólise acarreta na produção de D-galactose e D-glicose (VOET *et al.*, 2014).

A sacarose (O- $\alpha$ -D-glicopiranosil-(1  $\rightarrow$  2)- $\beta$ -D-frutofuranosídeo) é formada a partir da união entre monossacarídeos de glicose e frutose, sendo abundante no reino vegetal. Esta, ao contrário de muitos dissacarídeos e oligossacarídeos, não possui um carbono anomérico livre, uma vez que estes estão ligados entre si. Por este motivo, a sacarose não apresenta mutarrotação e não age como açúcar redutor. A hidrólise da sacarose ( $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$ ) para a formação de D-glicose ( $[\alpha]_D^{20} = +52,5^\circ$ ) e D-frutose ( $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$ ) é frequentemente chamada de inversão, uma vez que há uma mudança considerável da rotação óptica de dextro para levo (BERG *et al.*, 2007).

Figura 12 – Sacarose e lactose.



Fonte: O autor, 2017.



## 2.3 Polissacarídeos

Monossacarídeos podem unir-se através de ligações glicosídicas para formar oligossacarídeos, cujo número de monossacarídeos é menor do que 10 e, polissacarídeos, que possuem elevado peso molecular e número de monômeros maior do que 10 (RODWELL *et al.*, 2017). Estes últimos, por sua vez, podem apresentar longas cadeias lineares ou ramificadas, podendo ser ainda classificados como homo ou heteropolissacarídeos se os monômeros que o compõem forem de uma única espécie ou de espécies diferentes respectivamente (VOET *et al.*, 2014).

A reserva de energia e participação na constituição estrutural são funções desempenhadas pelos polissacarídeos nos sistemas biológicos. Dentre os polissacarídeos mais importantes pode-se citar o amido, a celulose e o glicogênio. O amido, nas plantas, é uma forma de armazenamento de combustível e, a celulose, constitui a estrutura extracelular das paredes celulares e tecidos fibrosos e lenhosos das mesmas. O glicogênio é um carboidrato de reserva nos animais (PERETÓ *et al.*, 2007).

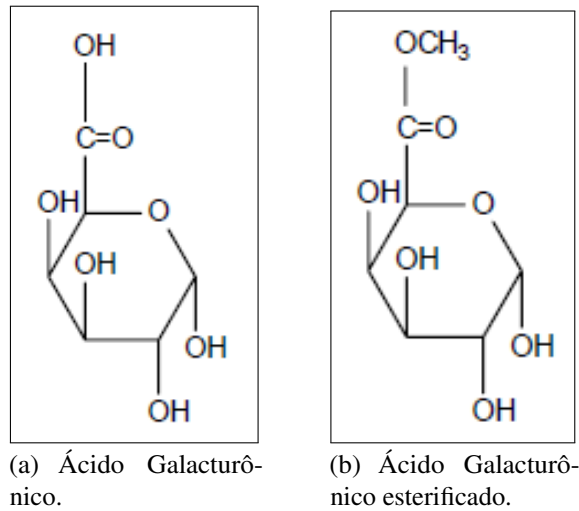
### 2.3.1 Pectina

Pectinas são polissacarídeos que fazem parte de vários tecidos vegetais e, por serem hidrocoloides, apresentam carácter hidrofílico e formam soluções aquosas viscosas. Por conta dessa característica, são muito utilizados na indústria de alimentos como estabilizantes, espessantes, emulsificantes. São formadas por unidades de ácidos galacturônicos, onde parte deles é esterificada com grupos metoxílicos (Figura 13) e, apresentam uma longa cadeia molecular constituída de 150 a 500 monômeros unidos por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4. A estrutura geral da pectina é vista na Figura 14. Alguns açúcares neutros como galactose, glicose, ramnose, arabinose e xilose podem estar presentes na cadeia principal ou nas cadeias laterais. A origem da pectina é de fundamental importância, uma vez que mudanças estruturais tais como tamanho da cadeia e grau de esterificação de grupos carboxílicos, que modificam fatores relacionados à geleificação, podem ser evidenciadas (BARRERA *et al.*, 2002).

#### 2.3.1.1 Degradação da pectina

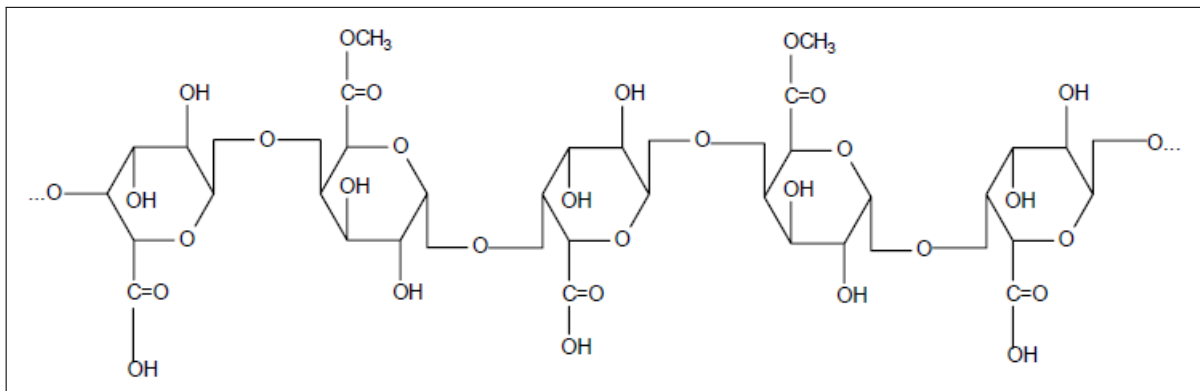
As pectinas podem sofrer hidrólise ácida, alcalina ou enzimática, que podem causar sua degradação. Esta é decorrente da perda de grupos metoxila e conseqüente formação de ácido poligalacturônico, que é solúvel em água por conta da grande quantidade de grupos carboxílicos

Figura 13 – Estruturas do ácido galacturônico e do ácido galacturônico esterificado.



Fonte: BOBBIO, 1989.

Figura 14 – Estrutura geral da pectina.



Fonte: BOBBIO, 1989.

(BRAVERMAN; BERK, 1980). Em meio alcalino, ocorre rápida desmetoxilação dos grupos esterificados da pectina, gerando produtos finais pouco viscosos (BARRERA *et al.*, 2002) e, em meio ácido, pode ocorrer uma degradação adicional referente à quebra das ligações  $\alpha$ -1,4. Entretanto, para este último caso, alterações nas características gerais da pectina são evidenciadas apenas se condições drásticas são empregadas, como baixo pH e altas temperaturas (BOBBIO; BOBBIO, 2001). Diversas enzimas também podem catalisar as etapas de degradação.

### 2.3.1.2 Grau de metoxilação

O desempenho da ação geleificante das pectinas tem relação direta com seu grau de metoxilação, que corresponde à quantidade de monômeros de ácido galacturônico esterificados por unidade de ácido galacturônico, sendo este grau de metoxilação um importante parâmetro

indicativo das propriedades físicas e funcionais que serão evidenciadas (WONG, 1995). Comercialmente, as pectinas recebem duas classificações quanto ao seu grau de esterificação, que é dependente da fonte e do método de extração empregado (PADIVAL *et al.*, 1979). Pectinas que apresentam um grau de metoxilação maior que 50 % são classificadas como pectinas de Alto Teor de Metoxilação (ATM) e, pectinas com grau de metoxilação abaixo do valor citado são classificadas como pectinas de Baixo Teor de Metoxilação (BTM) (TURQUOIS *et al.*, 1999).

#### 2.3.1.3 *Pectinas de baixo teor de metoxilação (BTM)*

Pectinas BTM convencionais ou amidadas geleificam na presença de íons bivalentes, como o cálcio, e resultam da utilização de métodos químicos de desesterificação, que empregam ácidos, soluções aquosas de álcalis ou amônia, e amônia em meio alcoólico (BARRERA *et al.*, 2002). Essa geleificação ocorre por conta do baixo grau de metoxilação e da elevada proporção dos grupos carboxílicos desprotonados, que se ligam aos íons bivalentes por meio de ligações iônicas, ocasionando redução das cargas presentes (diminuição da solubilidade) e precipitação das cadeias de pectina para a formação do gel (FENNEMA, 2000). A força dos géis formados depende das interações iônicas tendo, portanto, relação com o grau de esterificação (BELITZ; GROSCH, 1997).

#### 2.3.1.4 *Formação do gel*

As moléculas de pectina ligam-se por meio de pontes de hidrogênio e possuem grupos carboxílicos desprotonados apresentando, por isso, cargas negativas em solução. Pontes de hidrogênio com a água são formadas durante a dissolução, ocasionando expansão da cadeia e aumento da viscosidade da solução. A aproximação das cadeias carregadas negativamente faz com que ocorra repulsão posterior, de modo que estas permanecem dispersas. Uma rede tridimensional amorfa e sólida forma-se a partir da precipitação e entrelaçamento das cadeias de pectina, quando parte da água é retirada das mesmas e, quando as cargas são reduzidas. Fatores físico-químicos como a temperatura e pH, assim como também o tipo de pectina e a adição de certos componentes têm fundamental importância nesse processo de geleificação (COELHO, 2008).

A redução da energia cinética causada pela diminuição da temperatura facilita a combinação em rede de gel, sendo que existe uma temperatura crítica acima da qual a geleificação não ocorre. Grupos hidrofílicos (que podem apresentar diferença na hidroflicidade) e hidrofóbicos

presentes nas diferentes pectinas causam mudança na solubilidade e na temperatura crítica. Quanto ao pH do meio, quando este é diminuído, ocorre protonação de grupos carboxílicos desprotonados, com conseqüente redução na solubilidade e aumento na tendência de formação do gel. A adição de açúcar tem a função de desidratar as moléculas de pectina, aproximando-as e facilitando seu processo de entrelaçamento em rede (FIB, 2014).

#### 2.3.1.5 Pectinas de alto teor de metoxilação (ATM)

Para a formação do gel, as pectinas de ATM precisam ser aquecidas a altas temperaturas e depois resfriadas, sendo que quanto maior o grau de metoxilação, maior a força do gel (BELITZ; GROSCHE, 1997). Além disso, o pH é um fator importante e, deve encontrar-se numa faixa de 3,2 a 3,8. Pectinas ATM que apresentam teor de grupos metoxílicos superior a 70 % não necessitam de temperaturas tão baixas para geleificar, sendo por isso denominadas pectinas rápidas (PADIVAL *et al.*, 1979). Pectinas com grau de metoxilação entre 50 e 70 % geleificam em faixa de pH um pouco mais ácido (2,8 a 3,2) e em temperaturas mais baixas, sendo estas classificadas como pectinas lentas.

## 2.4 Hidrólise

O termo hidrólise refere-se a qualquer reação química que envolve a quebra de ligações em uma molécula por ação da água. Neste tipo de reação, íons  $H^+$  ou  $OH^-$  são liberados e adicionados nas ligações que estão sendo quebradas, resultando na formação de um novo composto. Em outras palavras, trata-se de uma reação de dupla troca (HIJAZIN *et al.*, 2010).

A hidrólise com uso apenas da água (hidrólise pura) nem sempre é completa, sendo necessário o uso conjunto com outros componentes para que a reação seja mais rápida e eficiente, tais como catalisadores. Neste aspecto, pode-se classificar a hidrólise de acordo com os elementos utilizados para acelerar a reação (HIJAZIN *et al.*, 2010):

Hidrólise ácida: utilização de ácidos, tais como o sulfúrico e o clorídrico.

Hidrólise enzimática: utilização de enzimas.

Hidrólise alcalina: utilização de álcali, como hidróxido de sódio.

Outros fatores também podem influenciar na velocidade e eficiência da reação de hidrólise, tais como a estrutura da molécula e certos parâmetros físico-químicos, tais como concentração do catalisador utilizado, temperatura e pressão (ARAÚJO *et al.*, 2013).

### 2.4.1 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida, desde muito tempo mostra-se eficiente na quebra das ligações glicosídicas de polissacarídeos. O ácido utilizado tem a função de acelerar a quebra das referidas ligações pela água, sendo que essa reação deve ser controlada para evitar resultados indesejados. Deve-se atentar, portanto, para vários fatores envolvidos no meio reacional, tais como o tipo de estrutura do polissacarídeo, a quantidade de água empregada, a concentração do ácido, temperatura e pressão (FENGEL; WEGENER, 1984; XIANG, 2002; NEUREITER *et al.*, 2002; VINK, 1966).

A quantidade de água empregada na reação influencia diretamente na eficiência da hidrólise por provocar, dependendo do tipo de polissacarídeo, um intumescimento maior ou menor nessa estrutura e, desta forma, facilitar a entrada do íon hidrônio formado pela dissociação do ácido. Conseqüentemente, esse aumento da superfície de contato entre a água, o íon hidrônio e o substrato faz com que um maior número de ligações sejam quebradas e a velocidade da reação aumente (ABASAEED, 1987).

Para realizar a hidrólise de polissacarídeos, geralmente utiliza-se uma solução aquosa de ácido diluído, geralmente o ácido sulfúrico ou o clorídrico (concentração menor do que 5% m/V) para a quebra de ligações mais fracas, seguidas ou não da utilização de soluções aquosas mais concentradas de ácido (concentração maior que 5% m/V) para a quebra de ligações mais fortes (EL-MAHDY; E1-SEBAIY, 1984). A concentração de ácido, deste modo, facilita o processo de quebra das ligações glicosídicas. A temperatura também pode ser utilizada em conjunto com este fator para aumentar a velocidade da reação, porém, se muito alta, pode provocar degradação dos monossacarídeos obtidos e reações paralelas indesejáveis (NEUREITER *et al.*, 2002).

## 2.5 Hidrocoloides

Os hidrocoloides são polissacarídeos (goma arábica, goma guar, carboximetilcelulose, carragena, amido, pectina) ou proteínas de origem natural. São geralmente obtidos de algas, lesões de plantas, sementes e microrganismos. Apresentam facilidade de dispersar-se em água por serem hidrofílicos e, essa dispersão ocasiona um aumento do volume e viscosidade da solução resultante, além de muitas vezes proporcionar a formação de géis (geleificação) (DICKINSON, 1992). Por conta destas características, os hidrocoloides apresentam grande aplicação em produtos alimentícios, podendo ser utilizados como espessantes, geleificantes, estabilizantes, emulsificantes e retentores, tanto de água quanto de aroma. Não influenciam

no sabor dos alimentos e, apresentam uma quantidade pequena de calorias, o que justifica o uso destes na formulação de alimentos dietéticos. A habilidade dos mesmos de alterar as propriedades reológicas (relacionadas à deformação e escoamento da matéria) e funcionais de sistemas alimentícios também são características importantes aproveitadas pela indústria de alimentos (KRUMEL; SARKAR, 1975; BAI *et al.*, 1978; SPEERS; TUNG, 1986; ROSELL *et al.*, 2001).

Por serem biocompatíveis, os hidrocoloides são utilizados na medicina em sistemas de liberação controlada de drogas no organismo (MIYSHI; NISHINARI, 2000). Algumas das principais propriedades funcionais dos hidrocoloides já foram citadas, tais como viscosidade, estabilidade, emulsificação e geleificação, sendo que alguns aspectos destas serão abordados a seguir (SEISUN, 2010).

Viscosidade: por conta da propriedade de espessar a água, os hidrocoloides podem substituir o óleo ou gordura, fornecendo um produto similar.

Estabilidade: evitam a separação de emulsões e controlam a formação de cristais de gelo.

Suspensão: suspendem e imobilizam partículas insolúveis em um produto líquido.

Geleificação: capacidade de formar géis e solidificar produtos fluidos. A pectina, a gelatina e o ágar são alguns dos agentes geleificantes mais comuns, sendo que certos fatores devem ser considerados na geleificação. A presença de íons bivalentes como o  $\text{Ca}^{2+}$  é necessária para a geleificação dos alginatos e, há hidrocoloides que geleificam apenas com a presença de outro (efeito sinérgico), como é o caso da xantana com a goma locusta.

## 2.6 Mucilagem

As mucilagens são uma fonte de fácil e de baixo custo para a obtenção de polissacarídeos, sendo muito empregados na formulação de alimentos (KOOCHKEKI *et al.*, 2009). É um material natural e que apresenta várias características vantajosas, tais como a biodegradabilidade, baixo custo de produção em relação a polímeros sintéticos, processo de obtenção simples e disponibilidade, podendo ainda ser usado como material comestível (JANI *et al.*, 2009). A mucilagem pode ser definida como sendo uma substância polimérica formada geralmente por cadeias monossacarídicas. Estas cadeias são geralmente compostas por monômeros diferentes e, por vezes, apresentam ácidos urônicos incorporados, sendo estes evidenciados após processo de hidrólise. É produzida pelo próprio metabolismo das plantas, sem a necessidade de feri-las (QADRY, 2008). Por apresentar grupos hidrofílicos, podem gerar soluções viscosas ou géis

quando dissolvidas em água, sendo estas características dependentes da estrutura, se linear ou ramificada. A mucilagem geralmente apresenta-se em forma altamente ramificada e, entre os monossacarídeos mais comuns que podem estar incorporados à sua cadeia, estão a D-galactose, a D-xilose, a L-ramnose, e a L-arabinose, assim como também ácido galacturônico, que pode variar em proporção de acordo com a fonte de obtenção (GOYCOOLEA; CÁRDENAS, 2004).

## 2.7 Filmes Biodegradáveis

Os filmes plásticos de polímeros sintéticos são obtidos a partir de derivados do petróleo e têm como principal função embalar alimentos e são largamente utilizados. Estes apresentam um baixo custo, boas características mecânicas e de barreira, hidrofobicidade e resistência a fatores externos (micro-organismos, atmosfera oxidante dentre outros). Entretanto, acarretam problemas relacionados ao ambiente, visto que estes contribuem para a poluição por demandarem um tempo maior de degradação (SOUZA; ANDRADE, 2000). Em virtude disso, há uma busca por substitutos que não agridam, ou que diminuam a agressão ao meio ambiente por conta da poluição. Uma alternativa que se apresenta viável e promissora é a fabricação e utilização de filmes biodegradáveis. O processo de biodegradação destes trata-se de um processo natural e complexo onde microrganismos e suas enzimas consomem este polímero como fonte de nutrientes, em condições normais de umidade, temperatura e pressão. Os compostos orgânicos são convertidos em compostos mineralizados através de várias reações bioquímicas e, então, são redistribuídos no meio ambiente através do ciclo elementar (LIMA, 2004).

Um filme biodegradável é um material que é fabricado a partir de materiais biológicos (como polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados) e, que age como uma barreira a elementos externos, protegendo o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentando a sua vida útil. Para serem preparados, estes precisam ser dispersos ou solubilizados em solvente adequado, que pode ser água, etanol ou outros solventes orgânicos, e devem-se adicionar certos aditivos, como plastificantes ou agentes de liga, de forma a obter-se uma solução ou dispersão com característica de filme (HENRIQUE *et al.*, 2008 apud GONTARD *et al.*, 1992). Os plastificantes agem entre os segmentos de cadeia, diminuindo as interações entre as mesmas e reduzindo a energia total envolvida nessas interações. Sua adição, juntamente com outros tratamentos, como a modificação superficial com plasma, serve para que as características de resistência à tração, flexibilidade e hidrofobicidade estejam presentes no filme (SHOGREN, 1992; RINDLAV *et al.*, 1997).

As características do material escolhido para a formulação de filmes refletem-se diretamente nas propriedades de barreira e mecânicas destes, uma vez que as interações entre os componentes presentes mudam com a constituição (BALDWIN *et al.*, 1994). Dentre os vários materiais, o amido apresenta destaque por ter baixo custo, fácil obtenção e originar filmes resistentes e parcialmente (quando faz parte de filmes plásticos sintéticos) ou totalmente biodegradáveis (TEIXEIRA, 2007), além de possuir características importantes que influenciam diretamente na formação do filme e em suas características finais, que são a composição (porcentagem de amilose e amilopectina) e as propriedades de gelatinização e retrogradação. Filmes parcialmente biodegradáveis de amido são gerados quando estes são incorporados em polímeros sintéticos para a fabricação de filmes plásticos convencionais. Estes não são totalmente biodegradáveis, pois apenas o amido é digerido pelos fungos e bactérias, deixando a parte sintética como fonte de poluição ambiental (RINDLAV *et al.*, 1997; SHOGREN, 1992).

A deterioração química e microbiológica de alimentos também busca ser evitada pela adição de componentes antioxidantes e antimicrobianos aos filmes biodegradáveis. A incorporação destes elementos significa uma melhoria de segurança e de vida útil de muitos alimentos prontos para o consumo. Os compostos bioativos selecionados (como os agentes microbianos) devem ter características de alimentos e devem ser naturais de forma a não causar efeitos negativos à saúde do consumidor (BODINI *et al.*, 2013).



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

- Fornecer informações a respeito das características químicas e físico-químicas da mucilagem de quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) de forma a fundamentar sua utilização em filmes biodegradáveis.

#### 3.2 Específicos

- Extrair a mucilagem.
- Descrever e explicar o comportamento do material estudado frente à temperatura a partir do uso de métodos térmicos de análise, tais como Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).
- Analisar a morfologia dos grânulos obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Identificar e semi-quantificar certos íons na amostra de mucilagem por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia Dispersiva de Energia (MEV/EDS).
- Fazer atribuições correspondentes às bandas de infravermelho obtidas por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).
- Fazer comparações das características da pectina estudada com as de outras pectinas encontradas na literatura.
- Verificar potencialidades da mucilagem de quiabo para os filmes biodegradáveis.

## 4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

Os procedimentos empregados para a extração e purificação da mucilagem foram realizados no Laboratório de Embalagens de Alimentos (LEA) da EMBRAPA Agroindústria Tropical e, baseiam-se em informações já presentes na literatura (EL-MAHDY; E1-SEBAIY, 1984), sendo que alguns destes foram adaptados segundo as necessidades.

### 4.1 Extração da mucilagem

Os quiabos para a extração da mucilagem foram adquiridos em um supermercado local utilizando-se critérios qualitativos para escolha, tais como ausência de fungos e tamanho do fruto, que variaram entre 5 e 15 centímetros. As partes superior e inferior dos frutos foram removidas e descartadas, obtendo-se uma massa de aproximadamente 1,0 Kg. Após esta etapa, os quiabos foram cortados em rodela finas e colocados em água destilada numa proporção de 100 g/300 mL sob agitação moderada por 30 minutos utilizando-se um dispersor de sólido da marca SOLAB. Para que a agitação ocorresse de forma mais eficiente, dividiu-se a massa dos frutos em partes aproximadamente iguais em dois béqueres, respeitando a proporção de água estabelecida.

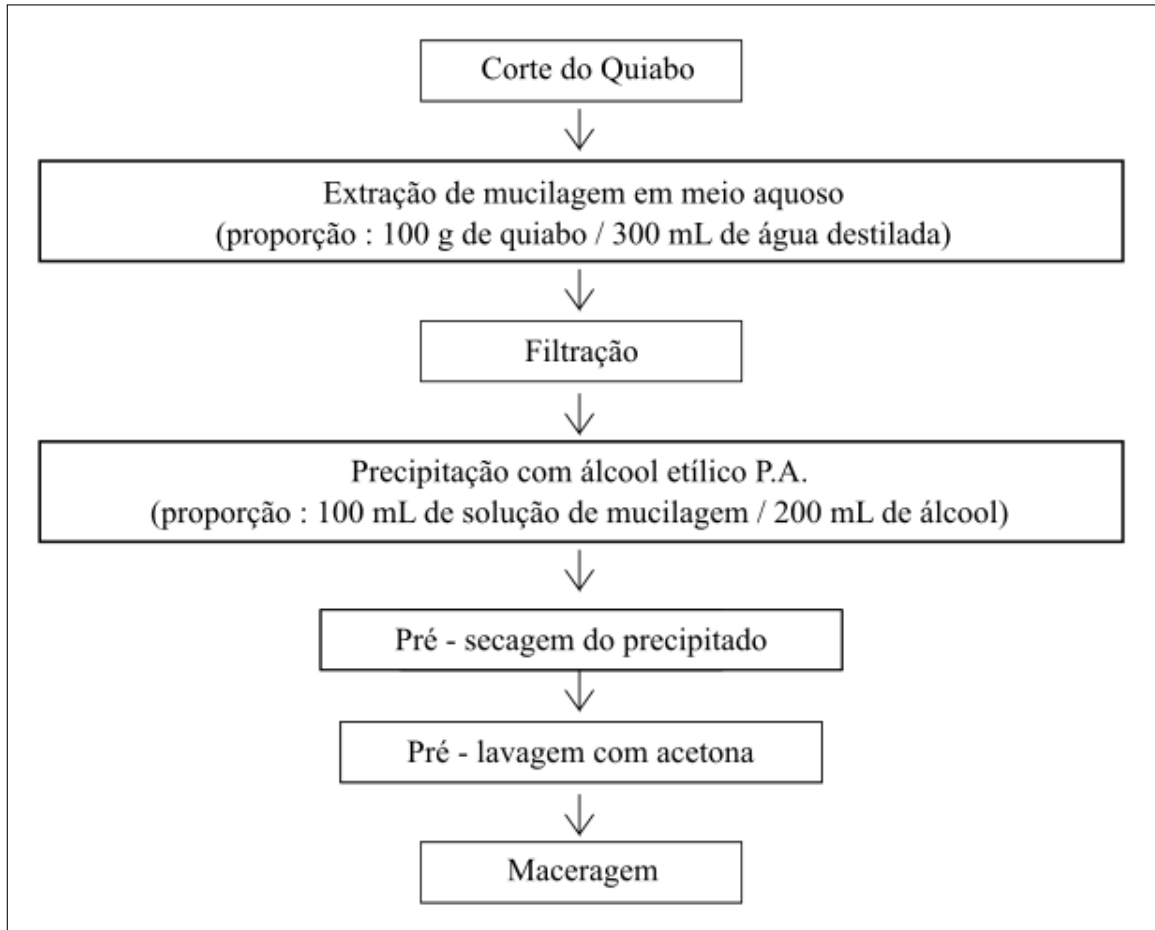
A mistura foi então filtrada duas vezes. A primeira filtração foi feita com uma peneira comum com poros grandes a fim de remover o sólido residual e partículas maiores com uma maior velocidade de escoamento. A segunda filtração objetivou a retirada de partículas menores, como fibras ou partículas decorrentes do processo de agitação, onde se utilizou um pano multiuso do tipo Perfex como filtro.

O sólido residual foi coletado e, repetiu-se para este os mesmos procedimentos anteriormente citados, obtendo-se um volume aproximado de 6 L de solução. A mucilagem foi posta sob agitação e, após, adicionou-se álcool etílico P.A. numa proporção de 1:2 (mucilagem / álcool) a fim de precipitá-la. A mucilagem obtida foi então retirada manualmente com auxílio de uma pinça e os resíduos dispersos foram centrifugados (5min - 10000 RPM) e recolhidos.

O excesso de álcool e água presentes no precipitado foram removidos com uso de papel de filtro comum. Após, transferiu-se o mesmo para um almofariz, onde foi pré-lavado 6 vezes com pequenas quantidades de acetona para retirada de clorofila e de outras substâncias. Seguiu-se então a etapa de maceração manual com acréscimos sucessivos de acetona até a obtenção de um sólido de coloração bege. O mesmo foi pesado, apresentando uma massa de 809,8 mg e após, transferido para um tubo de eppendorf. O esquema simplificado das etapas envolvidas na

extração da mucilagem é mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Esquema simplificado das etapas envolvidas no processo de extração da mucilagem de quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench).



Fonte: O autor, 2017.

## 4.2 Purificação da mucilagem

Ressolubilizou-se a mucilagem em 200 mL de água. A solução viscosa resultante foi deixada durante uma hora sob agitação rápida a fim de garantir uma boa homogeneização e, após, fez-se nova precipitação com 400 mL de álcool etílico 96%. Todo esse processo ocorreu sob agitação. A solução resultante foi centrifugada e o sobrenadante retirado. O precipitado formado foi lavado mais duas vezes com 50 mL de álcool etílico e mais duas vezes com 25 mL de acetona. Repetiu-se o processo de maceragem mostrado na Seção 4.1. A massa restante após o processo de purificação foi de 634,8 mg.

### **4.3 Análises**

#### **4.3.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para examinar a morfologia da superfície do pó da mucilagem de quiabo. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA 3 SBU. A amostra foi montada em *stub* com auxílio de uma fita adesiva condutora e, posteriormente, recoberta com ouro em metalizadora Emitech. Esta foi então submetida a uma voltagem de aceleração de 15 KV para visualização e obtenção das imagens. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da EMBRAPA Agroindústria Tropical.

#### **4.3.2 *Análise Termogravimétrica (TGA)***

A amostra pulverizada (8.185 mg) foi colocada em cápsula de porcelana e então conduzida para o módulo termogravimétrico a fim de serem feitas as medidas. A amostra então foi submetida a uma atmosfera dinâmica de nitrogênio numa vazão de 50 mL/min, submetida por 1 minuto à temperatura de 25 °C, aquecida de 25 °C a 800 °C a uma taxa de 10 °C/min e, por fim, submetida à temperatura de 800 °C durante 1 minuto. O equipamento utilizado foi um DTG modelo STA 6000 PerkinElmer. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) da EMBRAPA Agroindústria Tropical.

#### **4.3.3 *Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)***

As curvas de DSC foram obtidas numa faixa de temperatura de 0 °C a 400 °C em célula calorimétrica e atmosfera dinâmica de nitrogênio numa vazão de 50 mL/min. A amostra (1,9 mg) foi então colocada em placas de alumínio e, após, submetida a aquecimento numa taxa de 10 °C/min dentro da faixa de temperatura citada. O equipamento utilizado foi um DSC Q20 V24.9 Build 121. As análises foram realizadas no LTB da EMBRAPA Agroindústria Tropical.

#### **4.3.4 *Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)***

Os espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos em um espectrofotômetro Varian 620-IR. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilha, onde foram prensadas em pó com KBr. A análise foi feita na faixa de 4000

$\text{cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN) da EMBRAPA Agroindústria Tropical.

#### **4.3.5 *Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia Dispersiva de Energia (MEV/EDS)***

A amostra foi analisada utilizando a *Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive Spectroscopy* / Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia Dispersiva de Energia (MEV/EDS), sendo esta abreviação a mais comumente utilizada. Na primeira análise, realizou-se uma varredura de menor ampliação da superfície do material e, na segunda análise, realizou-se uma varredura de maior ampliação. O tempo de aquisição foi de 30,0 segundos e, o tempo do processo foi de 5 min para ambas as análises. Utilizou-se uma voltagem acelerada de 15,0 KV. As análises foram realizadas no LME do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará (UFC).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

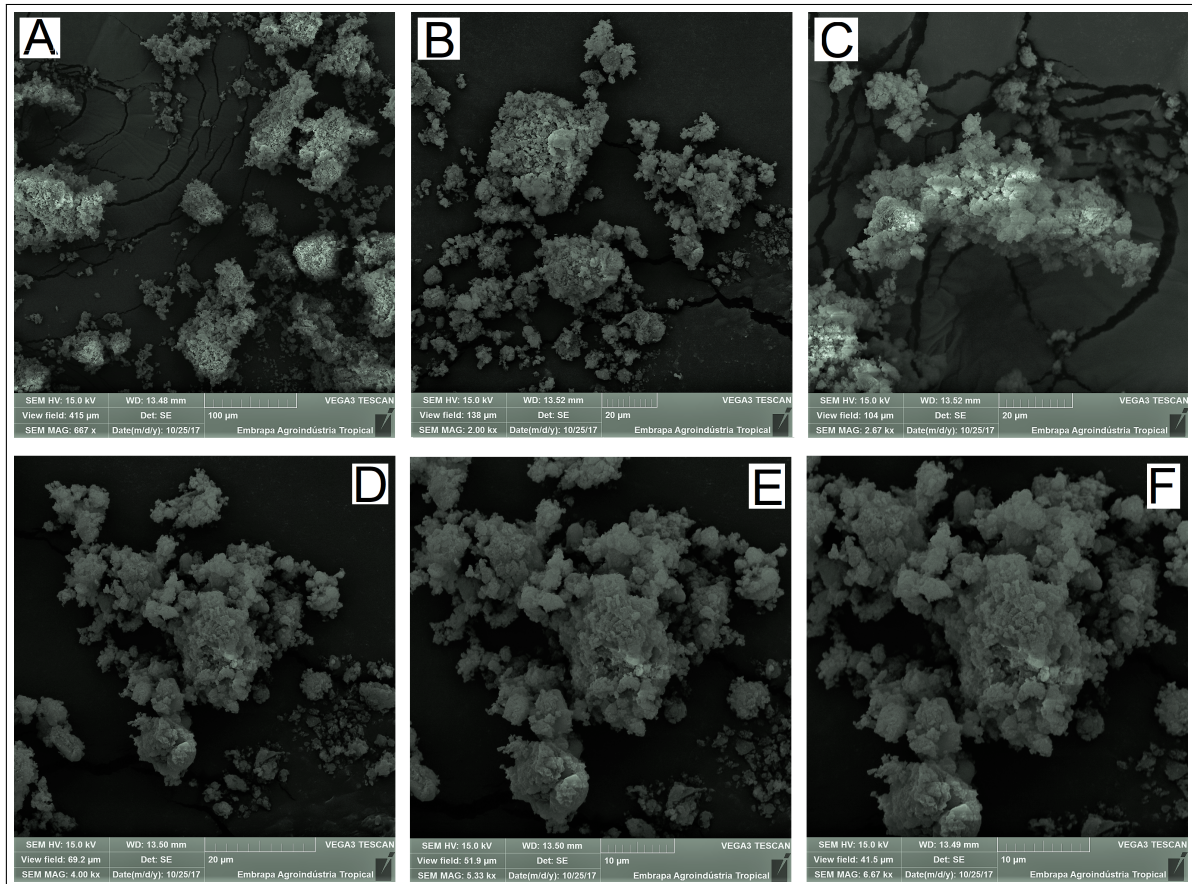
### 5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite obter grandes ampliações da superfície do material analisado e, desta forma, fornecer várias informações sobre sua característica microestrutural. Estruturas na escala de nanômetros podem ser obtidas, além de permitir a visualização tridimensional.

A Figura 16 mostra imagens da superfície da amostra em pó da mucilagem obtidas por MEV. As ampliações utilizadas foram de 667 (A), 2000 (B), 2670 (C), 4000 (D), 5330 (E) e 6670 (F) vezes, sendo que algumas rachaduras observadas referem-se ao suporte da amostra. A análise mostra que o material é composto por partículas cujo tamanho e forma são irregulares, não apresentando cristalinidade. Estas se juntam formando pequenos ou grandes aglomerados, cuja faixa de tamanho varia de 2 a 100 micrômetros aproximadamente. Percebe-se ainda que a estrutura dos grandes aglomerados apresenta-se mais ou menos compacta, dependendo da proximidade das partículas presentes. A umidade presente juntamente com o processo de maceração pode ter facilitado o processo de interação e aglomeração entre as cadeias, gerando aglomerados maiores e rígidos, que dificultaram a interpretação das características microestruturais.

Espera-se que um tratamento de secagem por *spray dryer* após o processo de maceração permita uma melhor visualização das partículas individuais. Entretanto, ainda sim, a Figura 16 (b) apresenta alguma similaridade com as partículas de pectina de melão (SOUSA, 2015). Estudos com pectinas das cascas dos frutos do cacau (VRIESMANN, 2012), onde se utilizam as mesmas para fabricar micropartículas incorporadas com fármacos, apresentam pouca similaridade com as partículas de pectina estudadas e grande similaridade com as partículas de pectina de melão. O método de secagem empregado foi o *spray dryer*, o mesmo utilizado em SOUZA, 2015. Tais comparações permitem concluir que pectinas de diferentes fontes podem apresentar características microestruturais semelhantes e que a secagem é um fator importante a ser considerado para a análise por MEV.

Figura 16 – Micrografias da superfície da mucilagem obtidas por MEV.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2017.

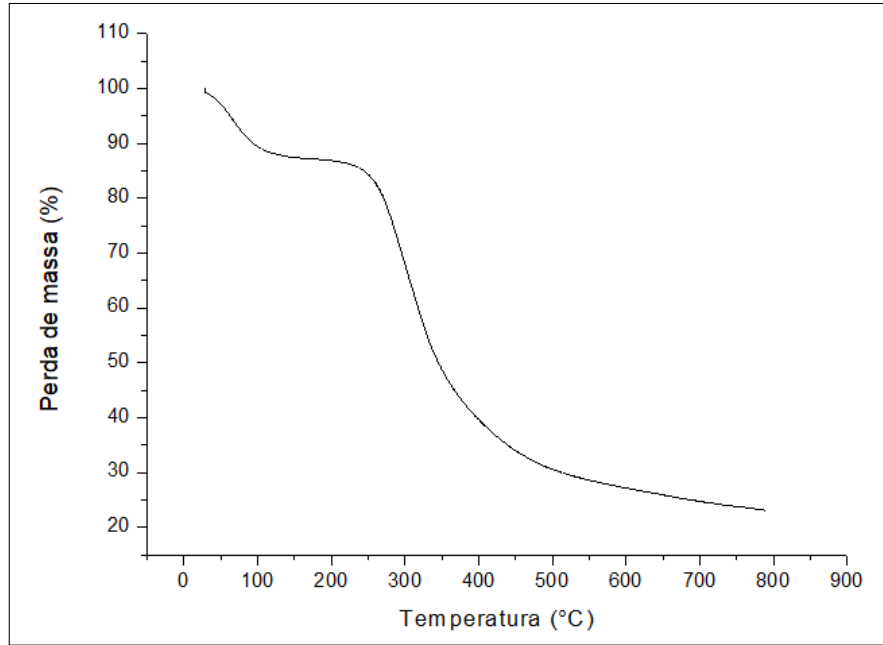
## 5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Quando uma amostra é submetida à certa programação de temperatura, esta pode sofrer variações em sua massa com o decorrer do tempo, fornecendo informações sobre alterações provocadas pelo aquecimento, tais como perda de umidade, temperatura de decomposição e oxidação. A Termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* / Análise Termogravimétrica (TGA)) é uma técnica que acompanha as variações da massa de uma amostra sob uma temperatura programada.

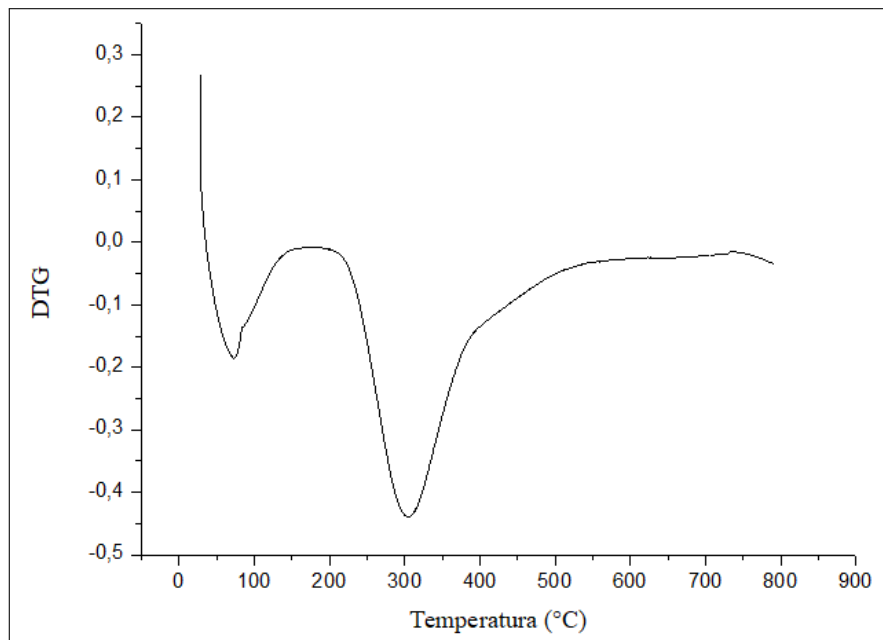
Em comparação com as etapas de degradação da pectina comercial encontradas na literatura, o polissacarídeo presente no quiabo também apresentou três etapas de perda de massa na faixa de aquecimento empregada na análise, como pode ser visto no gráfico de DTG, mostrado na Figura 17(a). Este apresenta os dois picos referentes ao primeiro e ao segundo estágio de perda de massa e, apresenta também o início do terceiro estágio. A primeira perda inicia-se por volta de 30 °C, uma temperatura relativamente baixa e, que pode estar associada à perda

de solventes voláteis remanescentes do processo de extração e purificação, além de perda de umidade, uma vez que esta etapa estende-se até uma faixa de 150 °C. Esse primeiro estágio corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 13% da amostra.

Figura 17 – Curvas de TGA e DTG para a amostra de mucilagem do quiabo.



(a) Curva de TGA.



(b) Curva de DTG.

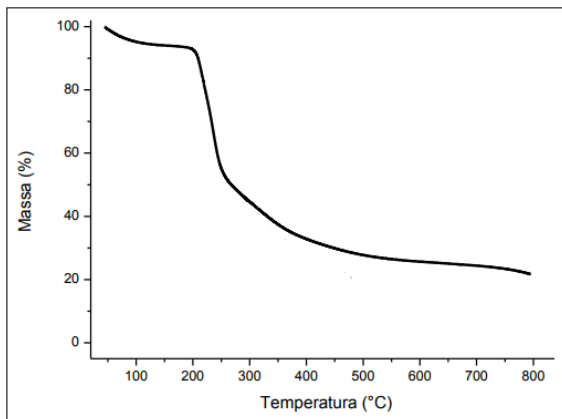
Fonte: O autor, 2017.



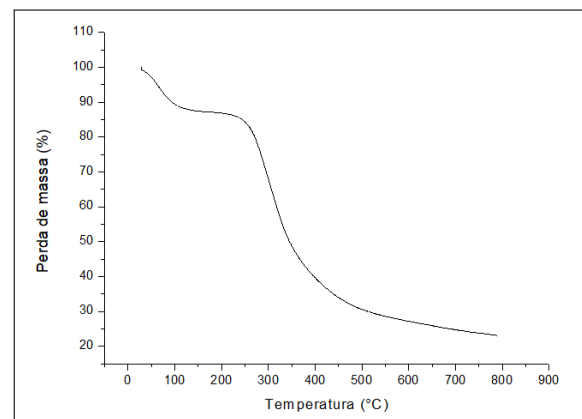
A segunda perda de massa inicia-se a 200 °C e prossegue até uma faixa de aproximadamente 730 °C. Esta corresponde à maior variação de massa da amostra, que é de aproximadamente 60 % e, é atribuída à perda de grupos ácidos da cadeia lateral e de carbonos dos monômeros da pectina através de um processo denominado decomposição pirolítica (SOUSA, 2015 apud MONGREGOLA *et al.*, 2011). O fim deste segundo estágio não é tão evidente no gráfico de TGA (Figura 17(a)), porém, é perceptível no gráfico de DTG (Figura 17(b)). O terceiro estágio de perda de massa que se inicia por volta de 735 °C é atribuído à oxidação.

Os gráficos de TGA da pectina comercial e da mucilagem de quiabo analisada apresentam certa semelhança em suas curvas, como pode ser visto nas Figuras 18(a) e 18(b), respectivamente.

Figura 18 – Comparação entre as curvas de TGA para a pectina comercial e para a amostra de mucilagem do quiabo.



(a) Curva de TGA para a pectina comercial.



(b) Curva de TGA para a amostra de mucilagem do quiabo.

Fonte: SOUSA, 2015 (a) e o autor, 2017 (b).

Nos dois gráficos, percebe-se que as perdas de massa e algumas temperaturas onde estas ocorrem são próximas. Entretanto, na pectina comercial, o estágio associado à oxidação ocorre por volta de 350 °C, enquanto que no polissacarídeo presente no quiabo, este estágio inicia-se em 740 °C. Logo, pode-se inferir que o polissacarídeo extraído do quiabo possui características novas que acarretam numa maior resistência no que diz respeito à oxidação.

A Tabela 1 apresenta de forma resumida as etapas de degradação e a faixa de temperatura em que ocorrem, bem como o percentual de massa perdida. A terceira etapa não apresenta a porcentagem de perda de massa e nem a temperatura final do processo, uma vez que não foi possível coletar estes valores graficamente.

Tabela 1 – Etapas de degradação para o polissacarídeo estudado.

Etapa	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)
1	13	30 - 150
2	60	200 - 730
3	–	735

Fonte: O autor, 2017.

### 5.3 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

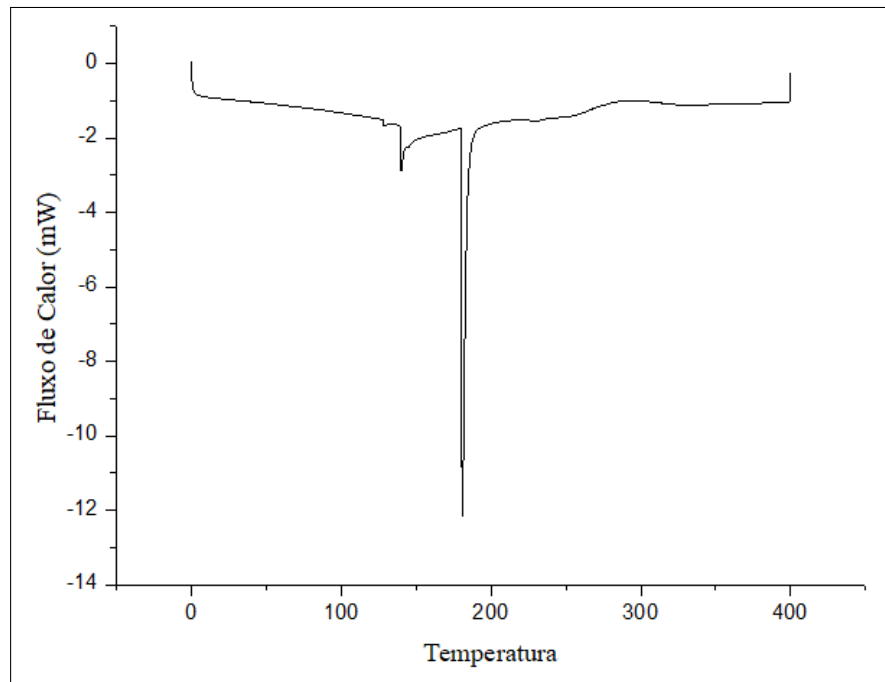
Quando uma amostra é submetida à certa temperatura, esta absorve ou libera energia de acordo com as transformações que sofre. A *Differential Scanning Analysis* / Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC) baseia-se nesse princípio.

A Figura 19 mostra a curva de DSC obtida para a amostra de mucilagem de quiabo. Neste gráfico, percebe-se de imediato um pico bastante endotérmico por volta de 180 °C, decorrente da evaporação de água e, observa-se um pico exotérmico e discreto por volta de 290 °C, sendo este associado à degradação da amostra. A atribuição do pico à etapa de degradação é confirmada pela análise do gráfico de TGA mostrado na Figura 17(a). Neste, percebe-se que a maior faixa de perda de massa ocorre na faixa da temperatura de degradação encontrada pela análise das curvas de DSC.

Em comparação com a pectina presente no melão (SOUSA, 2015) e com os estudos feitos com pectinas modificadas (EINHORN-STOLL *et al.*, 2007), cujas curvas de DSC apresentam semelhança, a curva obtida para a mucilagem estudada apresentou dois picos não evidenciados por volta de 128 °C e 140 °C. Estes podem ser atribuídos a perda de água fracamente adsorvida no material ou a reações de decomposição.

Uma das possíveis explicações imediatas para o início do pico exotérmico em 250 °C (na curva de TGA corresponde ao início da segunda inclinação, Figura 17(a)) seria o elevado número de unidades de ácido galacturônico com grupos carboxílicos esterificados, refletindo em um alto grau de metoxilação. Pectinas com alto teor de metoxilação costumam apresentar temperaturas maiores de degradação que, segundo EINHORN-STOLL *et al.* (2007), situam-se por volta de 260 °C. Entretanto, a análise por FT-IR não evidenciou grupamentos de ésteres, o que leva a concluir que outros fatores estão associados à alta temperatura de degradação da amostra.

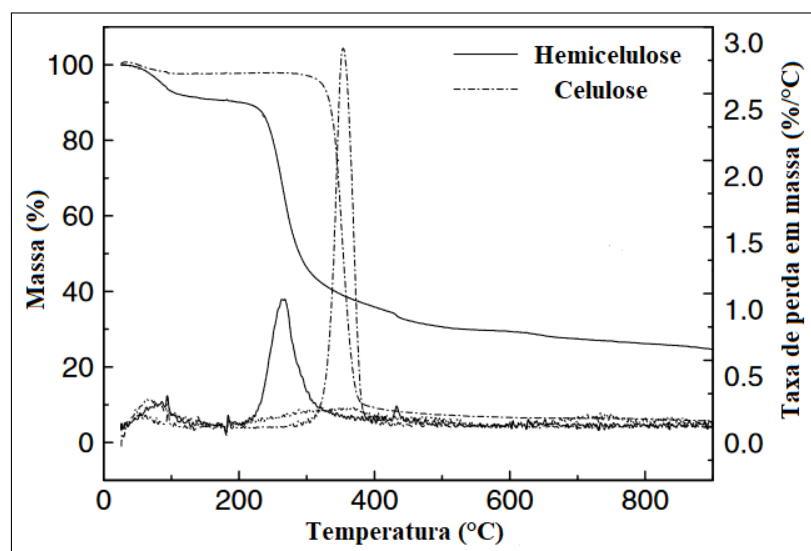
Figura 19 – Curva de DSC para a mucilagem.



Fonte: O autor, 2017.

A alta temperatura de degradação pode estar relacionada, desta forma, à presença de polissacarídeos (ou parte de suas cadeias) como a hemicelulose e/ou celulose (YANG *et al.*, 2007). Estes, como pode ser visto no gráfico de TGA e DTG mostrados na Figura 20, apresentam altas temperaturas de degradação, sendo estas de 275 °C e 350 °C respectivamente. Para a pectina estudada, a temperatura de degradação é de aproximadamente 300 °C.

Figura 20 – Curvas de TGA e DTG para a hemicelulose e celulose.



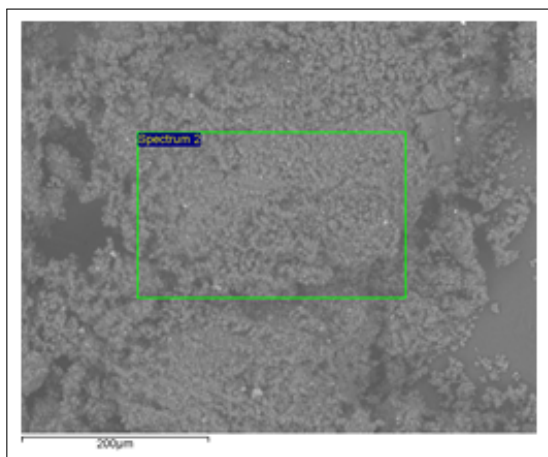
Fonte: YANG, 2007.

#### 5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia Dispersiva de Energia (MEV/EDS)

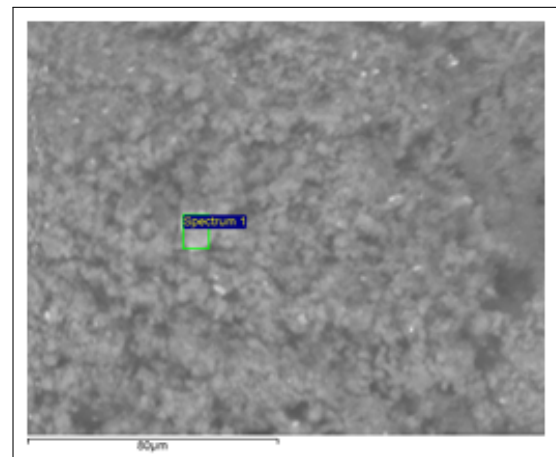
Como visto na Seção 5.1, obtêm-se por MEV detalhes da morfologia das estruturas em virtude de seu alto poder de ampliação, obtidos por um feixe de elétrons de alta energia que incidem sobre a amostra. Pode-se acoplar ao MEV um sistema denominado *EDS (Energy Dispersive System) / Sistema Dispersivo de Energia*, que se baseia na emissão de raios X característicos, possibilitando determinações qualitativas e semi-quantitativas da amostra através do fornecimento de mapas e perfis químicos (DUARTE *et al.*, 2003).

Na primeira análise, realizou-se uma varredura de menor ampliação, onde uma maior área de análise foi compreendida. Uma vez que os raios X cobriram uma faixa maior da superfície, um número maior de sais minerais e conseqüentemente de íons, foi encontrado. A imagem obtida e a região de ampliação (destacada em verde) são mostradas na Figura 21(a). A análise revelou que o íon cálcio é o elemento mais abundante, com 19,6 % em massa, seguido do fósforo (11,8 %), sílica (9,8 %), alumínio (5,9 %), magnésio (4,2 %), potássio (3,0 %), ferro (1,8 %), sódio (0,3 %) e oxigênio (43,5 %). Estes resultados estão organizados na Tabela 2. O espectro obtido, que evidencia os íons presentes é mostrado na Figura 22. Neste, os picos são característicos da interação de cada elemento com os raios X.

Figura 21 – Imagens obtidas por MEV/EDS. Em destaque, as regiões varridas por raios X.



(a) Menor ampliação por MEV e maior área de varredura pelos raios X.



(b) Maior ampliação por MEV e menor área de varredura pelos raios X.

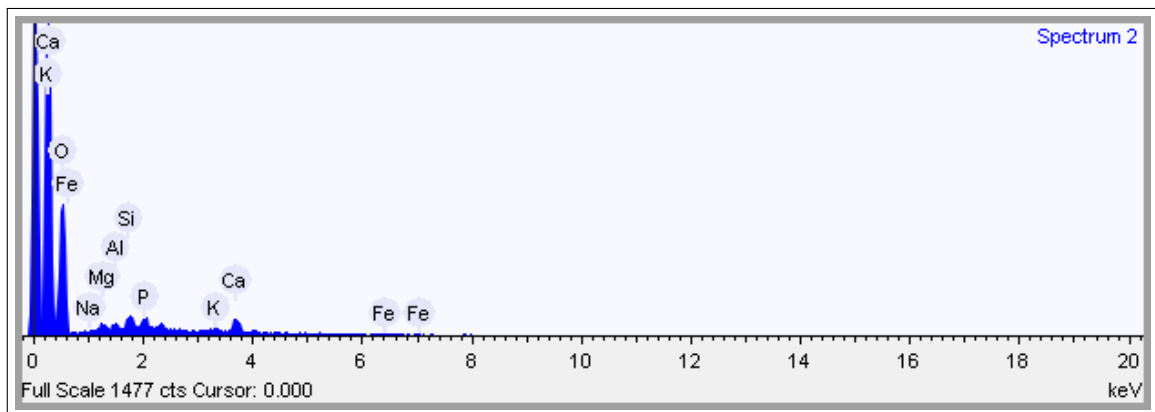
Fonte: O autor, 2017.

Tabela 2 – Porcentagem em massa de íons e suas fórmulas obtidas por MEV/EDS (maior área de varredura por raios X).

Elemento	Porcentagem em massa(%)	Fórmula
Sódio	0,308	Na <sub>2</sub> O
Magnésio	4,233	MgO
Alumínio	5,877	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Silício	9,823	SiO <sub>2</sub>
Fósforo	11,804	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Potássio	3,021	K <sub>2</sub> O
Cálcio	19,581	CaO
Ferro	1,837	FeO
Oxigênio	43,515	-

Fonte: O autor, 2017.

Figura 22 – Espectro obtido por MEV/EDS (maior área de varredura por raios X).



Fonte: O autor, 2017.

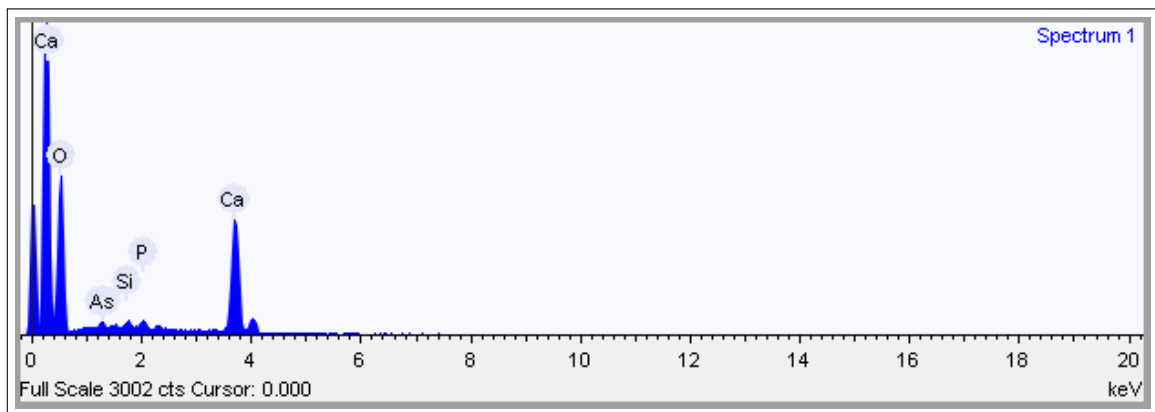
A segunda análise resultou em um número menor de minerais, uma vez que a varredura por raios X deu-se sobre uma menor área de superfície (Figura 21(b)). As proporções dos íons e sua porcentagem em massa foram diferentes em relação à primeira análise por conta das diferentes áreas analisadas. O íon cálcio, no entanto, continuou a ser o mais abundante, com porcentagem em massa de 61,0 %, seguido pelo fósforo (2,9 %), arsênio (2,8 %), sílica (2,0 %) e oxigênio (31,3 %). Estes valores estão organizados na Tabela 3 e, o espectro que mostra os picos característicos de cada elemento detectado está representado na Figura 23. Cabe ressaltar que as porcentagens de arsênio (elemento nocivo à saúde humana na forma inorgânica) e alumínio (também prejudicial à saúde humana) encontradas não refletem toda a amostra, e sim, uma pequena área que foi analisada. Desta forma, a informação mais importante é que a amostra contém estes elementos e que, dependendo do interesse do estudo, pode-se quantificá-los por outros métodos.

Tabela 3 – Porcentagem em massa de íons e suas fórmulas obtidas por MEV/EDS (menor área de varredura por raios X).

Elemento	Porcentagem em massa(%)	Fórmula
Silício	2,022	SiO <sub>2</sub>
Fósforo	2,883	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cálcio	61,029	CaO
Arsênio	2,786	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Oxigênio	31,280	-

Fonte: O autor, 2017.

Figura 23 – Espectro obtido por MEV/EDS (menor área de varredura por raios X).



Fonte: O autor, 2017.

Estudos feitos com quiabo utilizando métodos analíticos convencionais, onde realiza-se a digestão da amostra e usa-se a *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* / Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*ICP-OES*) para a análise, evidenciaram a presença de pelos menos 9 elementos: Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K, Mg, Na e P, sendo os elementos Ca e K os mais abundantes (SANTOS, 2013). Em comparação com os resultados obtidos neste trabalho, os elementos Cu, Mn, Zn e Na não foram detectados. Contudo, a amostra de mucilagem apresentou outros elementos, como Al (alumínio), Si (silício) e As (arsênio). O alto teor de íons cálcio evidenciado concorda com os valores encontrados na literatura, sendo que sua presença pode ter relação com a facilidade de formação de soluções viscosas.

## 5.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica do *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* / Infravermelho com Transformada de Fourier (*FT-IR*) é utilizada para identificar diferentes grupos funcionais. Esta técnica baseia-se na energia vibracional das moléculas e na interação destas com a radiação na região do infravermelho, sendo esta interação característica de cada grupo.

A banda larga e forte bastante evidente no espectro obtido, mostrado na Figura 24, refere-se aos grupos O-H presentes no polissacarídeo estudado, e ocorre por volta de 3800 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Uma vez que esses grupos estão muito próximos, estes interagem com outros grupos O-H tanto nas próprias unidades monoméricas (interação intramolecular) quanto nas cadeias de ácido galacturônico vizinhas (interação intermolecular). Um pico discreto e fraco por volta de 3000 a 2900  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-H de grupos metilênicos e metílicos. O espectro revela ainda outras bandas fortes e agudas em aproximadamente 1050  $\text{cm}^{-1}$  e 1650  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira banda está relacionada com o estiramento C-O, que neste caso pode ser atribuído a vários grupos, tais como: grupamentos alcoólicos presentes nos monômeros de ácido galacturônico (R-OH), ao grupo éter presente no anel piranosídico, ao grupo carboxílico característico da estrutura ou ao grupo éster, resultante de esterificação. A banda em 1650  $\text{cm}^{-1}$  deve corresponder ao estiramento C=O do grupamento  $\text{COO}^-$  (carboxilato), correspondente ao desprotonamento dos grupos carboxílicos da cadeia.

Uma vez que a temperatura de degradação está relacionada com o número de grupos carboxílicos esterificados, esperava-se que bandas referentes ao estiramento C=O de ésteres, que ocorrem numa faixa de 1750 - 1730  $\text{cm}^{-1}$  fossem evidenciadas, a fim de justificar a alta temperatura de degradação da mucilagem estudada. Entretanto, tais bandas, assim como também as bandas referentes ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos (1730 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) não foram vistas no espectro obtido (Figura 24). A desprotonação dos grupos carboxílicos presentes explica por que estes estiramentos não são evidenciados. Desta forma, esta análise mostra que outro fator está associado à alta temperatura de degradação da amostra, como a presença de cadeias de outros polissacarídeos (ou dos próprios polissacarídeos), como a hemicelulose ou a celulose, ou ainda, considerando a complexidade de uma mucilagem, a uma mistura desses dois tipos de cadeia.

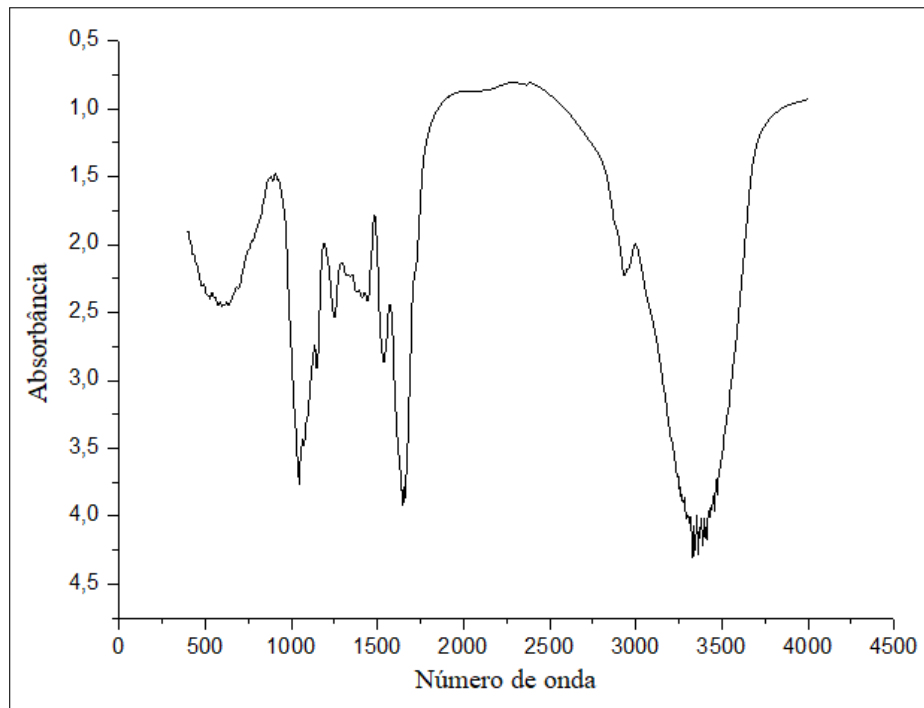
A Tabela 4 resume as atribuições feitas às principais bandas.

Tabela 4 – Principais bandas do infravermelho e suas atribuições.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3000 - 2900	Estiramento C-H, fraca e aguda
3800 - 2500	Estiramento O-H, forte e largo
1050	Estiramento C-O de álcool, éster, éter ou ác. carboxílico; forte e aguda
1650	Estiramento C=O de COO <sup>-</sup> , forte e aguda

Fonte: Pavia, 2009.

Figura 24 – Espectro obtido por FT-IR.



Fonte: O autor, 2017.



## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por MEV evidenciaram algumas características da superfície da mucilagem pulverizada, que acredita-se que seja composta por pectina. Esta mostrou pouca similaridade com os grânulos de pectina de melão e de cacau, apresentando-se na forma de grandes massas constituídas por grânulos menores e sem forma definida. Uma secagem da amostra por um método eficiente pode resultar numa melhor visualização das características microestruturais.

As curvas de TGA e DSC obtidas evidenciaram grande similaridade com as curvas de pectina comercial e de melão respectivamente. As singularidades apresentadas, como o início e o fim das etapas de degradação evidenciadas no TGA e o deslocamento dos picos para maiores temperaturas evidenciadas no DSC são fatores que precisam ser melhor estudados, embora algumas explicações tenham sido sugeridas.

A análise por MEV/EDS evidenciou elementos comuns presentes no quiabo, que podem variar sua composição de acordo com o tipo de solo e com as épocas do ano, tais como Ca e K, além de evidenciar outros não comumente analisados, como Al (alumínio), As (arsênio) e Si (silício). Acredita-se que a presença de cálcio seja responsável por favorecer a geleificação.

O espectro obtido por FT-IR apresentou algumas bandas características da mucilagem, atribuídas principalmente a presença de ácidos galacturônicos. Entretanto, estas evidenciaram que a pectina em estudo apresenta um baixo grau de metoxilação, em contradição com a temperatura de degradação, que é elevada e proporcional ao grau de metoxilação. Pelos resultados, acredita-se que a alta temperatura de degradação esteja relacionada com a presença, na mucilagem, de outras cadeias poliméricas, tais como cadeias de hemicelulose e/ou celulose.

Os objetivos pré-determinados foram alcançados, uma vez que algumas informações a respeito da mucilagem foram obtidas. Entretanto, outras análises complementares podem ser feitas para melhor esclarecer a estrutura e seu comportamento, como análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), Ressonância Magnética Nuclear de Carbono e Hidrogênio (RMN  $^{13}\text{C}$  e RMN  $^1\text{H}$ ), Espectrometria de Massa (MS), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).

A alta temperatura de degradação da mucilagem de quiabo e a resistência à oxidação evidenciadas nas análises, bem como algumas propriedades intrínsecas do material estudado, tais como sua biodegradabilidade e capacidade de espessar soluções são fatores que podem acarretar na melhoria das propriedades de filmes biodegradáveis.

## REFERÊNCIAS

- ABASAEED, A. E. **Kinetic and process studies on free and solid acid catalyzed hydrolysis of biomass substrates**. Tese (Doutorado) - Universidade de Auburn, Alabama, 1987.
- ALAMRI, M. S.; MOHAMED, A. A.; HUSSAIN, S. Effects of alkaline-soluble okra gum on rheological and thermal properties of systems with wheat or corn starch. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, n. 30, p. 541–551, 2013.
- ARAÚJO, C. R. D.; GARRIDO, C. V. S.; SANTOS, J. M. G. M.; LEAL, S. C. S.; CAMPOS, L. M. A. Estudo das rotas de hidrólise química e biológica para a produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos lignocelulósicos. **Revistas.unifacs**, UNIFACS, p. 41–57, 2013.
- ARCHANA, G.; SABINA, K.; BABUSKIN, S.; RADHAKRISHNAN, K.; FAYIDH, M. A.; BABU, P. A. S.; SIVARAJAN, M.; SUKUMAR, M. Preparation and characterization of mucilage polysaccharide for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, n. 98, p. 89–94, 2013.
- BAI, H. M.; AHN, J. K.; YOON, Y. H.; KIM, H. U. A study of the development of the mixed stabilizer for ice cream manufacture. **Korean Journal of Animal Science**, v. 20, p. 436–445, 1978.
- BALDWIN, E. A.; HAGENMAIER, R.; BAI, J.; KROCHTA, J. M. **Edible coatings and films to improve food quality**. United States, Lancaster: CRC Press, 1994.
- BARRERA, A. M.; RAMÍREZ, J. A.; GONZÁLEZ-CABRIALES, J. J.; VÁZQUEZ, M. Effect of pectins on the gelling properties of surimi from silver carp. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 441–447, 2002.
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W. **Química de los Alimentos**. [S. l.]: Acribia, 1997. Único.
- BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. **Bioquímica**. Barcelona, Reverté: ER, 2007. Único.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. São Paulo, Varela: Livraria Varela, 2001. Único.
- BODINI, R. B.; SOBRAL, P.; FAVARO-TRINDADE, C.; CARVALHO, R. Properties of gelatin-based films with added ethanol-propolis extract. **Food Science and Technology**, v. 51, n. 1, p. 104–110, 2013.
- BRAVERMAN, J. B. S.; BERK, Z. **Introducción a la bioquímica de los alimentos**. [S. l.]: El Manual Moderno, 1980. Único.
- CAREY, F. A. **Química Orgânica**. United States, New York: AMGH, 2011. v. 2.
- COELHO, M. T. Trabalho Acadêmico, **Pectina: características e aplicações em alimentos**. 2008.
- DICKINSON, E. **An Introduction to Food Colloids**. Oxford: University Press, 1992. v. 36.
- DUARTE, L. da C.; JUCHEM, P. L.; BRUM, T. M. M. de; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (mev) e sistema de energia dispersiva (eds) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 2, n. 30, p. 3–15, 2003.

- EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H.; DONGOWSKI, G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. **Food Hydrocolloids**, n. 21, p. 1101–1112, 2007.
- EL-MAHDY, A. R.; EL-SEBAIY, L. A. Preliminary studies on the mucilages extracted from okra fruits, taro tubers, jew's mellow leaves and fenugreek seeds. **Food Chemistry**, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, n. 14, p. 237–249, 1984.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, Wiley Online Library, n. 11, p. 601–602, 1984.
- FENNEMA, W. R. **Introducción a la Química de los Alimentos**. [S. l.]: Acribia, 2000. Único.
- FIB. Pectinas - propriedades e aplicações. **Food Ingredients Brasil**, UBM, n. 28, p. 46–53, 2014.
- GHORI, M. U.; ALBA, K.; SMITH, A. M.; CONWAY, V. K. B. R. Okra extracts in pharmaceutical and food applications. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, n. 42, p. 342–347, 2014.
- GIORGIADIS, N.; RITZOULIS, C.; SIOURA, G.; KORNEZOU, P.; VASILIADOU, C.; TSIOPTSIAS, C. Contribution of okra extracts to the stability and rheology of oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, n. 25, p. 991–999, 2011.
- GOYCOOLEA, F.; CÁRDENAS, A. Pectins from opuntia spp.: a short review. **Journal of the Professional Association for Cactus Development**, v. 5, p. 17–29, 2004.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231–240, 2008.
- HIJAZIN, C. A. H.; SIMÕES, A. T.; SILVEIRA, D. R. Hidrólise ácida, alcalina e enzimática. **Revista Attitude**, v. 4, n. 7, p. 89–93, 2010.
- JANI, G. K.; SHAH, D. P.; PRAJAPATI, V. D.; JAIN, V. C. Gums and mucilages: versatile excipients for pharmaceutical formulations. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 4, n. 5, p. 309–323, 2009.
- KHATHURIYA, R.; NAYYAR, T.; SABHARWAL, S.; JAIN, U. K.; TANEJA, R. Recent approaches and pharmaceutical applications of natural polysaccharides: A review. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, IJPRS, v. 6, n. 12, p. 4904–4919, 2015.
- KONTOGIORGOS, V.; MARGELOU, I.; GEORGIADIS, N.; RITZOULIS, C. Rheological characterization of okra pectins. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, n. 29, p. 356–362, 2012.
- KOOCHEKI, A.; MORTAZAVI, S. A.; SHAHIDI, F.; RAZAVI, S. M. A.; TAHERIAN, A. R. Effect of different temperature and hydrocolloids on rheological properties of ketchup. **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 490–496, 2009.
- KRUMEL, K. L.; SARKAR, N. Flow properties of gums useful to the food industry. **Food Technology**, v. 29, p. 36–44, 1975.
- LEE, C. S.; CHONG, J. R. M. F.; BINNER, E. Optimisation of extraction and sludge dewatering efficiencies of bio-flocculants extracted from *Abelmoschus esculentus* (okra). **Journal of Environmental Management**, Elsevier, n. 157, p. 320–325, 2015.

- LEHNINGER, A. L. **Componentes Moleculares das Células**. [S. l.]: Worth Publishers Inc., 1975. v. 1.
- MISHRA, A.; CLARK, J. H.; PAL, S. Modification of okra mucilage with acrylamide: synthesis, characterization and swelling behavior. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, n. 72, p. 608–615, 2008.
- MIYSHI, E.; NISHINARI, K. **Rheological and thermal properties near the sol-gel transition of gellan gum aqueous solutions**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. United States, New York: Artmed, 2013. Único.
- NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Humana Press Inc., p. 49–58, 2002.
- PADIVAL, R. A.; RANGANNA, S.; MANJREKAR, S. P. Mechanism of gel formation by low methoxyl pectins. **Internacional Journal of Food Science + Technology**, v. 14, n. 3, p. 277–287, 1979.
- PERETÓ, J.; SENDRA, R.; PAMBLANCO, M.; BAÑÓ, C. **Fundamentos de Bioquímica**. España, València: PUV, 2007. Único.
- QADRY, J. S. **Shah and Qadry's Pharmacognosy**. Índia: B S Shah Prakashan, 2008.
- RINDLAV, A.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, p. 25–30, 1997.
- RODWELL, V. W.; BENDER, D. A.; BOTHAM, K. M.; KENNELLY, P. J.; WEIL, P. A. **Bioquímica Ilustrada de Harper**. New York, New York: AMGH, 2017. Único.
- ROSELL, C. M.; ROJAS, J. A.; BARBER, C. B. de. Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 75–81, 2001.
- SABITHA, V.; RAMACHANDRAN, S.; NAVEEN, K. R.; PANNEERSELVAM, K. Antidiabetic and antihyperlipidemic potential of *abelmoschus esculentus* (L.) moench. in streptozotocin-induced diabetic rats. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**, PMC, v. 3, n. 3, p. 397–402, 2011.
- SABITHA, V.; RAMACHANDRAN, S.; NAVEEN, K. R.; PANNEERSELVAM, K. Investigation of in vivo antioxidant property of *abelmoschus esculentus* (L.) moench. fruit seed and peel powders in streptozotocin-induced diabetic rats. **Journal of Ayurveda and Integrative Medicine**, PMC, v. 3, n. 4, p. 188–193, 2012.
- SANTOS, I. F. d. **Determinação e avaliação quimiométrica da composição mineral do *Abelmoschus esculentus* L. comercializados na cidade de Salvador**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.
- SANTOS, I. F. dos; SANTOS, A. M. P.; BARBOSA, U. A.; LIMA, J. S.; SANTOS, D. C. dos; MATOS, G. D. Multivariate analysis of the mineral content of raw and cooked okra (*Abelmoschus esculentus* L.). **Microchemical Journal**, Elsevier, n. 110, p. 439–443, 2013.

- SEISUN, D. **Food stabilizers, thickeners and gelling agents**. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2010.
- SENGKHAMPARN, N. **Chemical, physical and biological features of okra pectin**. Tese (Doutorado) - Wageningen University, Wageningen, 2009.
- SENGKHAMPARN, N.; M, C. L.; VRIES, R. de; SCHOLS, H. A.; SAJJAANANTAKUL, T.; VORAGEN, A. G. J. Physicochemical properties of pectins from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Food Hydrocolloids**, Elsevier, n. 24, p. 35–41, 2010.
- SENGKHAMPARN, N.; VERHOEF, R.; SCHOLS, H. A.; SAJJAANANTAKUL, T.; VORAGEN, A. G. J. Characterisation of polysaccharides from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Carbohydrate Research**, n. 344, p. 1824–1832, 2009.
- SHOGREN, R. L. Effect of moisture on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. **Carbohydrate Polymers**, v. 19, p. 83–90, 1992.
- SOUSA, A. N. d. **Extração, caracterização e modificação química da pectina do melão caipira (*Cucumis melo* var. *acidulus*)**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- SPEERS, R. A.; TUNG, M. A. Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 96–98, 1986.
- TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.
- TURQUOIS, T.; RINAUDO, M.; TARAVEL, F.; HEYRAUD, A. Extraction of highly gelling pectic substances from sugar beet pulp and potato pulp: influence of extrinsic parameters on their gelling properties. **Food Hydrocolloids**, v. 13, n. 3, p. 255–262, 1999.
- VINK, H. Degradation of cellulose and cellulose derivatives by acid hydrolysis. **Makromolekulare Chemie**, Wiley Online Library, p. 1–14, 1966.
- VOET, D.; VOET, J. G. **Bioquímica**. [s.l.]: Artmed, 2013. Único.
- VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. **Fundamentos de Bioquímica: a vida em nível molecular**. [s.l.]: Artmed, 2014. Único.
- VRIESMANN, L. C. **Pectinas da casca do fruto do cacau (*Theobroma cacao* L.): otimização da extração e caracterização**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- WONG, D. W. S. **Química de los alimentos: mecanismos y teoría**. [S. l.]: Acribia, 1995. Único.
- WRIGHT, C. A. **Mediterranean vegetables**. [United State of America]: The Harvard Common Press, Massachusetts, 2001. Único.
- XIANG, Q. **Conversion of lignocellulosic substrate into chemicals: kinetic study of dilute acid hydrolysis and lignin utilization**. Tese (Doutorado) - Universidade de Auburn, Alabama, 2002.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, n. 86, p. 1781–1788, 2007.