

Comunicado 59

Técnico

ISSN 1517-4786
Setembro, 2004
São Carlos, SP

Foto: Arquivo



Tratamento de silanização em grãos de feijão para aumento do tempo de estocagem: Resultados preliminares

Odílio Bedito Garrido de Assis¹

Resumo

Embora o Brasil seja o maior produtor e igualmente o maior consumidor mundial de feijão, a nossa produtividade é considerada relativamente baixa, algo em torno de 700 kg ha^{-1} , e essencialmente centrada em pequenos produtores (YOKOYAMA, 2002). Segundo Del PELOSO et al., (2001), esses valores podem ser atribuídos, entre outros fatores, a estresses ambientais e ao baixo nível tecnológico empregado pelo produtor brasileiro. A este cenário soma-se um crescente aumento do consumo per capita, da ordem de 1% ao ano (FERREIRA & Del PELOSO, 2002), o que torna necessário o armazenamento apropriado dos grãos colhidos, para que estejam disponíveis para consumo ao longo do ano, considerando que estes são suscetíveis a uma rápida degradação em condições inadequadas.

Estocagem em ambientes com baixas umidades provocam o tegumento (rachadura da casca) e acelera a desidratação. Por outro lado, em condições úmidas e sob temperaturas flutuantes o processo de deterioração torna-se acelerado, favorecendo o ataque por fungos e microorganismos, provocando germinações indesejadas que inviabilizam rapidamente os grãos para o consumo humano. A manutenção em condições controladas que garantam um armazenamento prolongado representa

custos que, somados aos prejuízos, atingem a casa dos milhões de reais.

As alternativas tecnológicas hoje disponíveis para uma melhor preservação, baseiam-se na manutenção constante de ambientes refrigerados e atmosferas modificadas com a presença de gases, que atuam na redução dos processos metabólicos e na respiração dos grãos (JAYAS, et al., 1991; BRACKMANN et al., 2002). Essas condições contudo, são na prática complexas, dispendiosas e podem vir a sofrer com fatores externos, como quedas de energia ou vazamentos, inviabilizando muitas vezes a manutenção desses procedimentos.

Tratamentos químicos para a formação de barreiras protetoras contra a umidade diretamente crescidas sobre a casca dos grãos, podem vir a ser uma solução alternativa. Coberturas hidrofóbicas podem retardar ou mesmo evitar ataques microbianos e germinações indesejáveis e, conseqüentemente, expandir o período de armazenamento de qualidade no transporte, o que evidentemente é traduzido em lucros para os seguimentos envolvidos.

Alterações estruturais superficiais ou a formação de filmes hidrofóbicos vêm já há algum tempo sendo realizadas sobre materiais a base de celulose via química úmida convencional, por meio de reações, unitárias ou seqüenciada (derivatizações), com compostos ácidos ou

¹ Pesquisador, Físico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, odilio@cnpdia.embrapa.br

alcalinos diversos (ROWELL, 1991; HON, 1992). Essas reações promovem a quebra parcial das primeiras cadeias poliméricas que constituem a superfície celulósica incluindo aí novos grupos funcionais. Em particular, a formação de estruturas com características não-hidrofílicas são conseguidas pela implantação de radicais alcanos do tipo CH_3 , $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ou fluoralcenos, como CF_3 .

Os compostos organosiloxanos prestam-se a esse tipo de aplicação pela facilidade em estabelecer ligações covalentes com a estrutura a base de celulose, configurando uma malha do tipo R-SiOx (sendo R uma funcionalidade orgânica), (CAI, 1992; CARVALHO et al., 2002a), além de serem de baixo custo e ambientalmente menos agressivos. Os organosiloxanos constituem-se em uma família de polímeros líquidos relativamente inertes que, quando curados, estabelecem conformações bi ou tridimensionais com ligações Si-O-Si fortes, configurando-se em estruturas consideravelmente estáveis e repelentes à água.

Compostos organosilanos como a hexametildissilazana ($\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$), comercialmente conhecido como HMDS, têm sido testados, em reação por via úmida na silanização e formação de superfícies com caráter hidrofóbico, principalmente em madeiras (MORMANN, 2003). O HMDS apresenta ligações Si-N e Si-C, o que configuram filmes com estruturas do tipo silicone, consideravelmente hidrofóbicas pela existência de grupos CH_3 . Recentemente avaliou-se o comportamento de filmes a base de HMDS, depositados sob ação de plasma a frio, sobre a germinação de sementes de feijão (CARVALHO et al., 2002b; ASSIS 2002). No presente comunicado compara-se o efeito de 3 diferentes procedimentos de silanização por HMDS sobre grãos de feijão e sua influência na conservação em condições de alta umidade relativa.

Material e Métodos

Lotes de 120 grãos comerciais de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) do grupo Jalo, foram separados para tratamentos em três condições distintas, conforme procedimentos descritos a seguir:

Tratamento 1: Os grãos foram posicionados em uma peneira de malha fina (tyler/mesh n.9) e imersos em solução de hexametildissilazana ($\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$ -97% de origem Hoechst®), até completo envolvimento dos grãos e rapidamente retiradas para escoamento de excesso. O material foi então seco por fluxo de ar sob baixa pressão na temperatura ambiente.

Tratamento 2: Os grãos foram alocados no interior de um reator cilíndrico metálico, confeccionada em aço inoxidável, com 10,16 cm (2") de diâmetro interno por 20 cm (7,8") de altura, com câmara interna isolada por meio de tampas vedadas por o-rings e com conexões para saída e introdução de gases. Vácuo da ordem de 70 mTorr foi produzido no interior da câmara, anterior a admissão de HMDS, que foi vaporizado por diferença de pressão, sendo o controle de inserção realizado por válvula manual até estabilização em atmosfera próxima a 1Torr. O ambiente de HMDS na forma gasosa foi mantido por 2 horas e então as amostras foram retiradas.

Tratamento 3: Sequência inicial similar ao tratamento 2, onde após o equilíbrio em atmosfera de HMDS, descargas de radiofrequência foram conduzidas

por 5 minutos, por meio de eletrodos dispostos no interior da câmara, visando a ionização do gás e formação de radicais, segundo condições e procedimentos detalhados em trabalhos anteriores (DENES et al., 1999; CARVALHO et al., 2002a; CARVALHO et al., 2002b). Todos os tratamentos foram realizados em triplicata.

Para avaliar as amostras após os tratamentos, lotes individuais de grãos, tratados e não-tratados, foram inseridos em dessecador onde vácuo da ordem 8 mTorr foi estabelecido seguido de preenchimento com atmosfera saturada de água na temperatura ambiente. Esta condição foi mantida por 48 horas, simulando condições de alta umidade, forçando uma elevada taxa de absorção de água.

A determinação do grau de umidade foi conduzido em duas repetições nas amostras tratadas e não-tratadas, anterior e posteriormente ao ensaio em atmosfera de vapor, utilizando o método gravimétrico, com secagem em estufa durante aproximadamente 24 horas a 105 ± 05 °C, conforme as Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 1992). O teor de água, após a exposição à umidade, foi estabelecido pelo ganho de massa através de pesagem analítica simples.

A avaliação de germinação foi realizada ao longo de 10 dias em amostras posicionadas em papel germitest e irrigadas a um volume constante de água equivalente a 2,5 vezes o peso do substrato e mantidos em germinador a 25°C, sem controle de luz. A avaliação foi conduzida através da medida diária, in loco, estabelecendo-se o comprimento mínimo da radícula em 5mm para caracterizar estágio de início de germinação.

Resultados e Discussão

A quase totalidade dos grãos tratados nas condições 1 e 2 apresenta ligeira alteração de coloração superficial, com embranquecimento não-homogêneo indicando formação de filme e reações intensas de silanização. As condições superficiais mais irregulares foram observadas no material submetido a imersão simples (tratamento 1), onde variações de coloração e de espessura do depósito são visíveis a olho nu. As amostras resultantes das descargas elétricas (tratamento 3) apresentaram pouca alteração com relação às não-tratadas, sendo sutilmente mais brilhantes, com deposições praticamente imperceptíveis.

O teor de umidade inicial nos grãos não-tratados foi medido em 15,3% e as porcentagens de absorção de água nos diversos lotes, após submetidos a condições de umidade saturada, estão representadas na figura 1. Pode ser observado que todos os tratamentos de certa forma promovem a formação de condições que reduzem a taxa de absorção de água, se comparados com grãos não tratados. O tratamento por imersão simples, mostrou-se ser mais eficiente que a vaporização no que diz respeito a rejeição à umidade. Evidentemente a espessura e contigüidade do filme formado na condição de vapor de HMDS são consideravelmente mais irregulares que as estabelecidas pelo envolvimento do líquido diretamente sobre a superfície (ROJAS, et al., 1990). Além de que o empacotamento e a condição estática dos grãos durante a reação dificulta uma deposição homogênea, por simples permeação de gás.

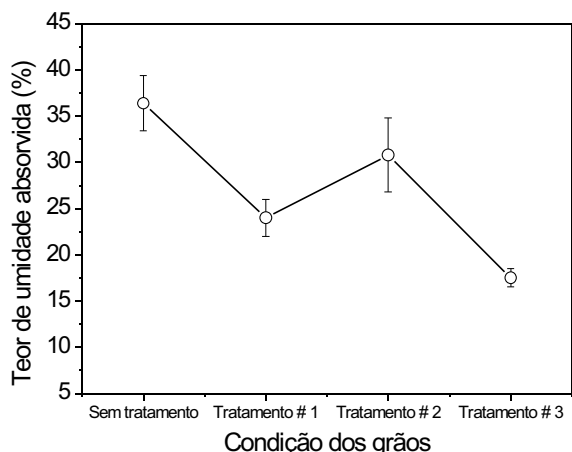


Figura 1. Variação do grau de umidade absorvida nos grãos em função do tratamento.

O menor teor de umidade medido foi o obtido pela ionização do gás, o que comprova a formação de malha constituída de radicais hidrofóbicos de forma eficiente, confirmando as análises anteriores (CARVALHO et al., 2002a). Cabe contudo salientar, que o método de deposição por descarga (plasma a frio) requer montagem específica e instrumentalmente mais elaborada, sendo consideravelmente mais complexo e dispendioso que os demais tratamentos aqui comparados (DENES et al., 1999; CARVALHO et al., 2002a), o que limita significativamente seu uso em larga escala.

A tabela 1 sumariza os dados nas diversas condições de tratamento, apresentando a proporcionalidade relativa de redução da absorção de umidade.

A composição da casca do feijão, assim como a da maioria dos grãos, é constituída essencialmente de estruturas lignocelulósicas, caracterizando uma malha tridimensional entrecruzada de fibras unidas onde a lignina tem papel fundamental na manutenção da coesão desta estrutura, o que se dá por intermédio de ligações de hidrogênio na forma inter e intramoleculares (KASSIG & BONNETT, 1993). O principal grupo funcional sobre as moléculas de celulose é o grupo hidroxila, o que as tornam essas cadeias extremamente hidrofílicas. Solventes polares, como a água, interagem rapidamente com esses grupos funcionais, envolvendo as fibras de celulose gerando o intumescimento da estrutura superficial (HON & SHIRAISHI, 2000). A presença de umidade constante ou intensa, desestabilizam essas estruturas promovendo a quebra das ligações entre as moléculas de celulose, substituindo estas por ligações similares com as moléculas de água (DENES, 1998).

Tabela 1. Condições gerais de umidade nos grãos avaliados

Tratamento	Grau de umidade inicial dos grãos	Grau de umidade final *	Redução da umidade absorvida**
Sem tratamento	15,3 %	36,4 %	-
Tratamento 1	15,3 %	24,0 %	34,0 %
Tratamento 2	15,3 %	30,8 %	15,3 %
Tratamento 3	15,3 %	17,5 %	57,4 %

* após exposição em atmosfera saturada de vapor de água por 48 horas

** com relação às amostras não tratadas

A silanização, por sua vez, estabelece ligações com os grupos hidroxilas da celulose que constituem a superfície da casca formando uma malha com radicais não polares que impedem a absorção de moléculas de água no interior da matriz polimérica. A reação de silanização envolve duas etapas distintas: inicialmente ocorre a hidrólise do grupo Si-O-CH₃ do agente de acoplamento e, em seguida, a reação de condensação de SiOH deste agente com radicais OH da superfície por meio da desidratação do composto. A polimerização do filme ocorre assim pela interação com os grupos hidroxilas da superfície da casca dos grãos com liberação de produtos hidrogenados na forma gasosa. A Figura 2 esquematiza as possíveis estruturas polimerizadas sobre a superfície celulósica.

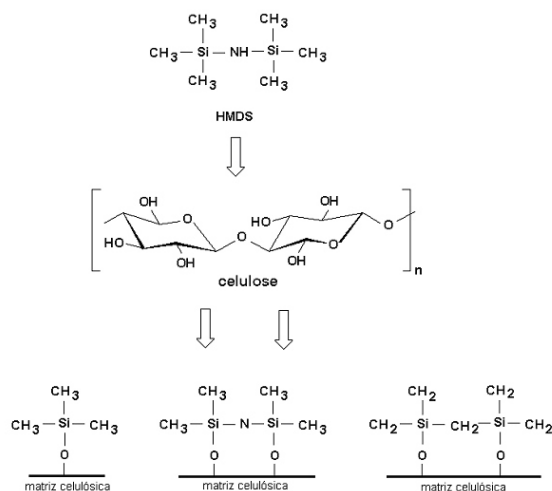


Figura 2. Estrutura do HMDS e da celulose e possíveis configurações ideais de malhas formadas sobre os grãos, com caráter hidrofóbico.

A estabilidade da malha implantada sobre a superfície de grãos depende, evidentemente, da real composição química da casca e da pureza dos reagentes empregados.

Os ensaios complementares de germinação sob condições controladas, comprovam a eficiência dos depósitos para manutenção do estado inerte dos grãos. A Figura 3 apresenta os dados de germinação obtidos no período avaliado. O melhor resultado foi encontrado para a combinação de vapor e descarga (plasma), para os quais a taxa de germinação foi significativamente retardada ou mesmo eliminada no período avaliado.

Comparativamente contudo, todos procedimentos aqui testados resultam em redução do grau de umidade e no controle de germinação indesejável se comparados com amostras não tratadas. O tratamento por simples imersão em HMDS (tratamento 1), pode vir a ser o mais indicado para a formação de filme hidrofóbico em grande volume de grãos considerando a facilidade de operação desse procedimento e o menor consumo de reagentes, resultando assim em um melhor custo-benefício.

Embora os organosilanos sejam considerados compostos de baixa toxicidade e ambientalmente não agressivos (DENES et al., 1999), dados sobre toxicidade em grãos devem ser melhor avaliados para a plena indicação de seu uso.

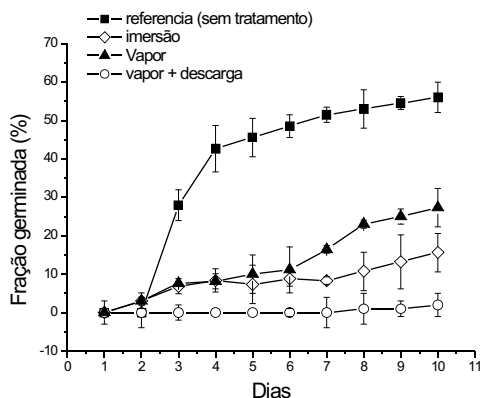


Figura 3. Germinação de grãos de feijão nas diversas condições tratadas medidas ao longo de 10 dias.

Conclusões

Tratamentos de silanização por hexametildissilazana ($C_6H_{19}NSi_2$ HDMS) podem ser satisfatoriamente aplicados sobre grãos de feijão para a formação de camadas hidrofóbicas protetoras, com o objetivo de elevar o tempo de estocagem, principalmente em condições de alta umidade relativa. Procedimentos simples como imersão no reagente e secagem, ou mais complexos como deposição via vapor ou por ionização gasosa podem ser conduzidos sobre os grãos com eficiências relativas. De uma forma geral todos os procedimentos resultam em uma redução do teor de umidade e no controle de germinações indesejáveis, o que eleva o tempo de estocagem dos grãos. Se o objetivo do tratamento for o de reduzir o teor de umidade em condições não críticas, o tratamento por HMDS em fase úmida (imersão) é o indicado considerando a facilidade de operação e o menor consumo de reagente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIS, O.B.G. Plasma a frio: técnica inovadora na conservação de feijão. **A Lavoura**. Rio de Janeiro, RJ: dez, n.643, p.5051, 2002.

BRACKMANN, A., NEUWALD, D.A., RIBEIRO, N.D., DE FREITAS, S.T. Conservação de três genótipos de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) do grupo carioca em armazenamento refrigerado e em atmosfera controlada. **Ciência Rural**, Santa Maria, RS, v.32, n.6, p. 911-915, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, DF:CLAV/DNDV/SNAD/MA, 1992. 365p.

CAI, S.; FANG, J.; YU, X.. Plasma polymerization of organosiloxanes. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v 44, n. 1, p.135-141,1992.

CARVALHO, A.T.; CARVALHO, R.A.M.; SILVA, M.L.P.; DEMARQUETTE, N.R.; ASSIS, O.B.G. Evaluation of Organosilicon combined deposition for hydrophobic coatings of beans. In: Mattoso, L.H.C.; Leão, A., Frollini E. (eds). **Natural Polymers and Composites**. Proceedings of The 4th ISNaPol, 2002. Embrapa Instrumentação Agropecuária, S. Carlos: 2002a., vCDROM, p.129132.

CARVALHO, A.T.; CARVALHO, R.A.M.; SILVA, M.L.P.; DEMARQUETTE, N.R.; ASSIS, O.B.G. Tratamento de grãos por técnica de plasma a frio: Alteração do comportamento hidrofílico para preservação e controle de germinação. **Biotecnologia: Ciência & Desenvolvimento**, Brasília, DF, n. 28 (set/out) p. 22-25, 2002b.

DENES, A.R.; TSHABALALA, M. A.; ROWELL, R.; DENES, F.; YOUNG, R. A. Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics. **Holzforschung**, Berlin, v. 53, n. 53 p. 318-326, 1999.

DEL PELOSO, M. J.; COSTA, J. G. C.; RAVA, C.A.; CARNEIRO, G.E.S.; SOARES, D.M.; FARIA, L.C.L.; ANTUNES, I.F.; SILVEIRA, E.P.; MESQUITA, A.N. **Feijão Preto é valente**. Santo Antônio de Goiás, GO: CNPAF, 2001, 3p. (Pesquisa em Foco n. 48).

DENES, A.T. **Development of barrier coatings for cellulosic-based materials by cold plasma methods**. 1998, 198f. (PhD Thesis). University of Wisconsin, Madison, USA.

ROWELL, R.M. Chemical modification of wood. In: HON, D.N.S.; SHIRAIISHI, N. (Eds.). **Handbook on wood and Cellulosic Materials**. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1991. 703 p.

FERREIRA, C.M.; DEL PELOSO, M.J. Feijão nosso de cada dia. **Cultivar**, Pelotas, RS, Out, n.44, p.24-26, 2002.

JAYAS, D.S.; KHANGURA, B.; WHITE, N.D.G. Controlled atmosphere storage of grains. **Postharvest News and Information**, London, v.2, n.6, p.422-427, 1991.

KRASSIG, H. A.; BONNETT, R., **Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity**. London: Taylor and Francis, 1993. 376 p.(Polymer Monographs, Volume 11).

HON, D.N.S. Chemical Modification of lignocellulosic materials: old chemistry, new approaches. **Polymers News**, Summitt, NJ, v.17, p.102-107,1992.

HON, D.N.S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and Cellulosic Chemistry**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000. 914p.

MORMANN, W. Silylation of cellulose with hexamethyldisilazane in ammonia - activation, catalysis, mechanism, properties. **Cellulose**, Bucharest, v.10, n.3, p. 271-281, 2003.

YOKOYAMA, L. P. **Tendências de Mercado e Alternativas de Comercialização do Feijão**. Santo Antônio de Goiás, GO: Embrapa - CNPAF, 2002. 4p (Comunicado Técnico, n. 43).

Comunicado Técnico, 59

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação Agropecuária
 Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
 CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 3374 2477
Fax: 16 3372 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
 www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição
 1a. impressão 2004: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Secretária Executiva: Valéria de Fátima Cardoso
Membros: Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,
 Dr. João de Mendonça Naime,
 Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Rubens Bernardes Filho
Revisão de texto: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Valentim Monzane