

PREPARAÇÃO DA MISTURA CUMBARU-PVP-COLÁGENO E CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO

Paula de Miranda Costa Maciel

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação da Professora Maria Inês Bruno Tavares.

Rio de Janeiro

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado:

Preparação da mistura cumbaru-PVP-colágeno e caracterização por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido

Autor: Paula de Miranda Costa Maciel

Orientador: Maria Inês Bruno Tavares

Data da defesa: 26 de fevereiro de 2008

Aprovada por:

Maria Inês Bruno Tavares, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador/Presidente da Banca Examinadora

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professor Derval dos Santos Rosa, DSc
Faculdade de Engenharia – USF

Professora Dilma Alves Costa, DSc
Instituto de Química – IQ/UFRRJ

Professor Edwin Gonzalo Azero Rojas, DSc
UNIRIO

Rio de Janeiro

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Maciel, Paula de Miranda Costa.

Preparação da mistura cumbaru-PVP-colágeno e caracterização por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido / Paula de Miranda Costa Maciel. – Rio de Janeiro, 2008.
xxiv, 104 f.:il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2008.

Orientador: Maria Inês Bruno Tavares.

1. Cumbaru. 2. Polissacarídeo. 3. PVP. 4. Poli(vinilpirrolidona). 5. Colágeno. 6. RMN. 7. Ressonância Magnética Nuclear. 8. Polímeros. I. Tavares, Maria Inês Bruno (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ e de RMN do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – DQ/UFSCar, com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ.

Dedicatória

Aos meus pais, Paulo e Sonia, pelo exemplo de vida e honestidade. Obrigado por sempre apoiarem as minhas escolhas.

Ao amor da minha vida, Rogério, por todo carinho, compreensão e companheirismo incondicionais.

Agradecimentos

À minha amiga e orientadora Professora **Dra. Maria Inês Bruno Tavares**, pela oportunidade, por todo apoio, incentivo e confiança depositados a mim durante todos estes anos.

Aos meus pais **Paulo e Sonia**, por estarem presentes em todos os momentos importantes da minha vida e principalmente pelos ensinamentos de honestidade, disciplina, força e serenidade que foram imprescindíveis para esta conquista.

Ao grande amor da minha vida, **Rogério**, por ser sempre tão presente, por todo seu carinho, compreensão e companheirismo, essenciais para me manter motivada, vencer todas as dificuldades e concluir mais esta etapa da minha vida.

Aos meus irmãos, **Nadja, Ana Carolina, Carlos Henrique, José Mauricio e Alice** que são muito especiais. Muito obrigada por todo amor e carinho e por fazerem parte da minha vida.

Às minhas grandes amigas **Gisele e Luciana**, agradeço por todos os momentos vividos, os felizes e os não tão felizes, pela força, amizade, carinho e cumplicidade durante todos estes anos.

Aos meus amigos do grupo de RMN do IMA/UFRJ, **Leandro, Emerson, Tathiane, Eduardo, Jéferson, Igor, Amanda, Mariana, Oscar, Alessandra e Luciana Fraga** pela amizade, convivência e experiências trocadas.

Aos meus amigos **Patrícia Reis, Marcinha, Andrezinho, Patrícia Pereira, Elaine, Lys, Roberta, Viviane, Iara, Renata e Marina** por todo apoio e amizade.

Aos **membros da banca examinadora** por toda a contribuição.

À **Regina** pela acolhida nas idas à São Carlos e pelo apoio nas análises de RMN no estado sólido.

Ao grupo de **RMN do DQ/UFSCar** pela realização das análises de RMN de alta resolução.

Aos **técnicos do IMA/UFRJ e funcionários da Biblioteca** por serem sempre solícitos e pelos excelentes serviços prestados.

À **Capes** e à **Faperj** pelo imprescindível apoio financeiro durante toda minha jornada.

À **todos** que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

A maior recompensa do nosso trabalho não é o que nos pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma.

(John Ruskin)

O segredo da felicidade é amar o dever e fazer dele um prazer.

(C. Dash)

Resumo da Tese apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc) em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

**PREPARAÇÃO DA MISTURA CUMBARU-PVP-COLÁGENO E
CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO**

Paula de Miranda Costa Maciel
Orientador: Maria Inês Bruno Tavares

Nesta Tese foram preparadas misturas envolvendo o farelo da semente do cumbaru, a poli(vinilpirrolidona) e o colágeno em diferentes proporções. Para a caracterização da estrutura química e da miscibilidade dos constituintes envolvidos na preparação desta mistura foi desenvolvida uma metodologia que emprega diferentes técnicas de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido. A preparação destas misturas advém do fato de terem um potencial de aplicação como suplemento alimentar, auxiliando no tratamento da obesidade. A partir dos resultados foi possível obter informações quanto à estrutura química e mobilidade molecular dos constituintes, assim como avaliar a miscibilidade das misturas binárias e ternárias. As propriedades térmicas, tanto dos constituintes, como das misturas também foram determinadas. Foi possível fazer uma comparação entre os resultados obtidos por RMN com os obtidos por Análise Térmica e também determinar a melhor composição obtida. A espectroscopia de RMN se mostrou mais eficaz na caracterização de misturas envolvendo os polímeros naturais estudados nesta Tese.

Rio de Janeiro

2008

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (DSc), Science and Technology of Polymers.

CUMBARU-PVP-COLLAGEN BLEND PREPARATION AND CHARACTERIZATION BY SOLID STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

Paula de Miranda Costa Maciel
Advisor: Maria Inês Bruno Tavares

Blend containing cumbaru seed flour, poly(vinyl pyrrolidone) and collagen in different proportions was prepared. To characterize the chemical structure and the miscibility of the components involved in this blend, a methodology that involves different nuclear magnetic resonance spectroscopy techniques in the solid state was developed. These blends have some possibility to be used as a food supplement and may help in the obesity treatment. Within the results it was possible to obtain information about the chemical structure of the constituents and their molecular mobility. The miscibility presented in binary and ternary blends was evaluated. The chemical constituents and blends thermal properties were also determined. The NMR results were compared with the ones obtained by thermal analyses and from them the best ratio was determined. It was characterized that the NMR spectroscopy shows to be more efficient on blends characterization involving the natural polymers used in this Thesis.

Rio de Janeiro
2008

Parte desta Tese de Doutorado foi apresentada nos seguintes congressos:

- COSTA, P. M.; TAVARES, M. I. B. Low field study of cumbaru seed fruit. In: 10th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting/3th Portuguese-Brazilian NMR Meeting/1th Ibero American NMR Meeting, 2005, Angra dos Reis.
- COSTA, P. M.; TAVARES, M. I. B. Avaliação da poli(vinilpirrolidona) e do colágeno por Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo. In: 8^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia.
- COSTA, P. M.; TAVARES, M. I. B. Characterization of blends of Collagen and Poly(vinyl pyrrolidone) by NMR in the Solid State. In: Macro 2006 - World Polymer Congress/41st International Symposium on Macromolecules, 2006, Rio de Janeiro.
- COSTA, P. M.; TAVARES, M. I. B. Estudo da Dinâmica Molecular da Dipteryx alata Vogel por RMN de alto campo. In: IX Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, 2006, Recife.
- COSTA, P. M.; TAVARES, M. I. B. The use of NMR in the solid state to study the molecular dynamic of Dipteryx alata Vogel. In: 15th world Forum on Advanced Materials/15th Polymer Characterization Tutorial, 2007, Búzios.
- MACIEL, P. M. C.; TAVARES, M. I. B. Avaliação de misturas contendo amido e poli(vinilpirrolidona) através da Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido. In: 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande.

Parte desta Tese de Doutorado foi publicada nos seguintes periódicos:

- COSTA, P. M.; TAVARES, M. I. B. Low Field Study of Cumbaru seed fruit. **Annals of Magnetic Resonance**, v. 4 (1), p. 35-37, 2005.
- COSTA, P. M.; TAVARES, M. I. B.; BATHISTA, A. L. B. S.; SILVA, E. O.; NOGUEIRA, J. S. High resolution NMR study of tropical fruit seed starches. **Journal Applied of Polymer Science**, v. 105 (2), p. 973-977, 2007.
- COSTA, P. M.; TAVARES, M. I. B.; SILVA, E. O.; BATHISTA, A. L. B. S.; NOGUEIRA, J. S.; FERREIRA, A. G.; BARISSON, A.; DAOLIO, C.; VIZZOTTO, L. NMR and X-ray studies of starches derived from tropical fruit seed gelatinization process. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 56 (12), p. 1135-1143, 2007.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	8
2.1. OBJETIVO GERAL.....	8
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1. CARBOIDRATOS.....	9
3.1.1. Amido.....	9
3.1.2. Fibras.....	11
3.1.3. Caracterização da estrutura química de carboidratos.....	11
3.1.4. Avaliação do comportamento de carboidratos em diferentes sistemas	14
3.1.4.1. Carboidratos em alimentos.....	14
3.1.4.2. Amido em água.....	16
3.2. PROTEÍNAS.....	18
3.2.1. Colágeno.....	18
3.2.1.1. Avaliação do comportamento do colágeno em misturas.....	20
3.3. POLI(VINILPIRROLIDONA).....	21
3.3.1. Avaliação do comportamento da PVP em misturas.....	22
3.4. ESTUDO DA INTERAÇÃO PVP/COLÁGENO.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1. MATERIAIS.....	28
4.2. EQUIPAMENTOS.....	28
4.3. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	28
4.3.1. Cumbaru.....	28
4.3.2. Poli(vinilpirrolidona).....	29
4.3.3. Colágeno.....	29
4.4. EXTRAÇÃO DAS SEMENTES E OBTENÇÃO DO FARELO DO CUMBARU..	29
4.4.1. Extração das sementes.....	29
4.4.2. Obtenção do farelo do cumbaru.....	29
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES ISOLADOS.....	30
4.5.1. Análise Térmica.....	30
4.5.1.1. Análise Termogravimétrica.....	30
4.5.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	31

4.5.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo.....	31
4.5.2.1. Caracterização por RMN de ¹³ C CPMAS.....	31
4.5.2.2. Caracterização por ¹ H HRMAS.....	32
4.5.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo.....	33
4.5.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ¹ H.....	33
4.6. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS BINÁRIAS.....	34
4.6.1. Preparação das misturas envolvendo PVP e colágeno.....	34
4.6.2. Preparação das misturas envolvendo farelo do cumbaru e PVP.....	35
4.6.3. Preparação das misturas envolvendo farelo do cumbaru e colágeno....	37
4.7. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS BINÁRIAS.....	38
4.8. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS.....	38
4.9. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES ISOLADOS.....	41
5.1.1. Caracterização da semente e do farelo do cumbaru.....	41
5.1.1.1. Análise Térmica.....	41
5.1.1.1.1. Análise Termogravimétrica.....	41
5.1.1.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	43
5.1.1.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo.....	43
5.1.1.2.1. Análise por RMN de ¹³ C CPMAS.....	43
5.1.1.2.2. Análise por RMN de ¹ H HRMAS.....	47
5.1.1.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo.....	49
5.1.1.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ¹ H.....	49
5.1.2. Caracterização da Poli(vinilpirrolidona).....	51
5.1.2.1. Análise Térmica.....	51
5.1.2.1.1. Análise Termogravimétrica.....	51
5.1.2.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	51
5.1.2.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo.....	52
5.1.2.2.1. Análise por RMN de ¹³ C CPMAS.....	52
5.1.2.2.2. Análise por RMN de ¹ H HRMAS.....	54
5.1.2.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo.....	55
5.1.2.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ¹ H.....	55
5.1.3. Caracterização do colágeno.....	56

5.1.3.1. Análise Térmica.....	56
5.1.3.1.1. Análise Termogravimétrica.....	56
5.1.3.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	57
5.1.3.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo.....	58
5.1.3.2.1. Análise por RMN de ¹³ C CPMAS.....	58
5.1.3.2.2. Análise por RMN de ¹ H HRMAS.....	59
5.1.3.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo.....	60
5.1.3.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ¹ H.....	60
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS BINÁRIAS.....	61
5.2.1. Caracterização das misturas binárias envolvendo PVP e colágeno.....	62
5.2.1.1. Análise Térmica.....	62
5.2.1.1.1. Análise Termogravimétrica.....	62
5.2.1.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	63
5.2.1.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo.....	64
5.2.1.2.1. Análise por RMN de ¹³ C CPMAS.....	64
5.2.1.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo.....	67
5.2.1.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ¹ H.....	67
5.2.2. Caracterização das misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e PVP.....	69
5.2.2.1. Análise Térmica.....	69
5.2.2.1.1. Análise Termogravimétrica.....	69
5.2.2.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	71
5.2.2.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo.....	71
5.2.2.2.1. Análise por RMN de ¹³ C CPMAS.....	71
5.2.2.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo.....	74
5.2.2.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ¹ H.....	74
5.2.3. Caracterização das misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e colágeno.....	76
5.2.3.1. Análise Térmica.....	76
5.2.3.1.1. Análise Termogravimétrica.....	76
5.2.3.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	78
5.2.3.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo.....	78
5.2.3.2.1. Análise por RMN de ¹³ C CPMAS.....	78

5.2.3.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo.....	81
5.2.3.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H	81
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS.....	83
5.3.1. Análise Térmica.....	83
5.3.1.1. Análise Termogravimétrica.....	83
5.3.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	85
5.3.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo.....	85
5.3.2.1. Análise por RMN de ^{13}C CPMAS.....	85
5.3.2.2. Análise por RMN de ^1H HRMAS.....	88
5.3.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo.....	90
5.3.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H	90
6. CONCLUSÕES.....	93
7. SUGESTÕES.....	94
8. REFERÊNCIAS.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Árvore, fruto e semente do Cumbaru.....	2
Figura 2.	Seqüência de pulso da Polarização cruzada (CP).....	5
Figura 3.	Representação dos polissacarídeos presentes no amido: (a) amilose e (b) amilopectina.....	10
Figura 4.	Estrutura da glicose.....	12
Figura 5.	Espectros de ¹³ C CPMAS para: (a) amido modificado I – seco; (b) amido modificado I – hidratado; (c) amido modificado II – seco e (d) amido modificado II – hidratado.....	13
Figura 6.	Principais aminoácidos presentes no colágeno: (a) glicina, (b) prolina e (c) hidroxiprolina.....	18
Figura 7.	Estrutura tripla hélice do colágeno.....	19
Figura 8.	Estrutura da PVP.....	22
Figura 9.	Ligações hidrogênio entre a PVP e o colágeno.....	24
Figura 10.	Curvas de DSC do colágeno, da mistura PVP/colágeno e da PVP..	25
Figura 11.	Etapas de extração das sementes e obtenção do farelo do cumbaru.....	29
Figura 12.	Técnicas utilizadas para caracterização das amostras.....	30
Figura 13.	Etapas da preparação das misturas binárias envolvendo PVP e colágeno.....	35
Figura 14.	Etapas da preparação das misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e PVP.....	36
Figura 15.	Etapas da preparação das misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e colágeno.....	37
Figura 16.	Etapas da preparação das misturas ternárias.....	39
Figura 17.	Curvas de TG e DTG da semente do cumbaru.....	42
Figura 18.	Curvas de TG e DTG do farelo do cumbaru	43
Figura 19.	Espectro de RMN de ¹³ C da semente do cumbaru obtido por CPMAS.....	44
Figura 20.	Espectro de RMN de ¹³ C do farelo do cumbaru obtido por CPMAS	45
Figura 21.	Série de espectros de RMN de ¹³ C CPMAS da semente do cumbaru.....	46

Figura 22.	Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS do farelo do cumbaru..	46
Figura 23.	Espectro de RMN de ^1H da semente do cumbaru obtido por HRMAS.....	48
Figura 24.	Espectro de RMN de ^1H do farelo do cumbaru obtido por HRMAS..	48
Figura 25.	Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: (a) $T_1\text{H}$ e (b) $T_2\text{H}$ para as amostras: (—) semente e (—) farelo do cumbaru....	50
Figura 26.	Curvas de TG e DTG da PVP.....	51
Figura 27.	Curva de DSC da PVP.....	52
Figura 28.	Espectro de RMN de ^{13}C da PVP obtido por CPMAS.....	53
Figura 29.	Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS da PVP.....	53
Figura 30.	Espectro de RMN de ^1H da PVP obtido por HRMAS.....	54
Figura 31.	Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo para a PVP: (a) $T_1\text{H}$ e (b) $T_2\text{H}$	55
Figura 32.	Curvas de TG e DTG do colágeno.....	57
Figura 33.	Curva de DSC do colágeno.....	57
Figura 34.	Espectro de RMN de ^{13}C do colágeno obtido por CPMAS.....	58
Figura 35.	Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS do colágeno.....	59
Figura 36.	Espectro de RMN de ^1H do colágeno obtido por HRMAS.....	60
Figura 37.	Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo para o colágeno: (a) $T_1\text{H}$ e (b) $T_2\text{H}$	61
Figura 38.	Curvas de: (a) TG e (b) DTG para as misturas: (—) PVP/Colágeno 95:5; (—) PVP/Colágeno 90:10 e (- -) PVP/Colágeno 80:20.....	62
Figura 39.	Curvas de DSC das misturas binárias: (—) PVP/Colágeno 95:5; (—) PVP/Colágeno 90:10 e (- -) PVP/Colágeno 80:20.....	63
Figura 40.	Espectros de RMN de ^{13}C obtidos por CPMAS das misturas binárias: (a) PVP/Colágeno 95:5; (b) PVP/Colágeno 90:10 e (c) PVP/Colágeno 80:20.....	65
Figura 41.	Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das misturas binárias: (a) PVP/Colágeno 95:5; (b) PVP/Colágeno 90:10 e (c) PVP/Colágeno 80:20.....	66
Figura 42.	Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: (a) $T_1\text{H}$ e (b) $T_2\text{H}$ para as misturas: (—) PVP/Colágeno 95:5; (—) PVP/Colágeno 90:10 e (- -) PVP/Colágeno 80:20.....	68

- Figura 43.** Curvas de: (a) TG e (b) DTG para as misturas: (—) Cumbaru/PVP 90:10; (—) Cumbaru/PVP 80:20 e (--) Cumbaru/PVP 70:30..... **70**
- Figura 44.** Espectros de RMN de ^{13}C obtidos por CPMAS das misturas binárias: (a) Cumbaru/PVP 90:10; (b) Cumbaru/PVP 80:20 e (c) Cumbaru/PVP 70:30..... **72**
- Figura 45.** Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das misturas binárias: (a) Cumbaru/PVP 90:10; (b) Cumbaru/PVP 80:20 e (c) Cumbaru/PVP 70:30..... **73**
- Figura 46.** Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: (a) $T_1\text{H}$ e (b) $T_2\text{H}$ para as misturas: (—) Cumbaru/PVP 90:10; (—) Cumbaru/PVP 80:20 e (--) Cumbaru/PVP 70:30..... **75**
- Figura 47.** Curvas de: (a) TG e (b) DTG para as misturas: (—) Cumbaru/Colágeno 95:5; (—) Cumbaru/Colágeno 80:20 e (--) Cumbaru/Colágeno 70:30..... **77**
- Figura 48.** Espectros de RMN de ^{13}C obtidos por CPMAS das misturas binárias: (a) Cumbaru/Colágeno 95:5; (b) Cumbaru/Colágeno 80:20 e (c) Cumbaru/Colágeno 70:30..... **79**
- Figura 49.** Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das misturas binárias: (a) Cumbaru/Colágeno 95:5, (b) Cumbaru/Colágeno 80:20 e (c) Cumbaru/Colágeno 70:30..... **80**
- Figura 50.** Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: (a) $T_1\text{H}$ e (b) $T_2\text{H}$ para as misturas: (—) Cumbaru/Colágeno 95:5; (—) Cumbaru/Colágeno 80:20 e (--) Cumbaru/Colágeno 70:30..... **82**
- Figura 51.** Curvas de: (a) TG e (b) DTG para as misturas ternárias: (—) Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5; (—) Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5 e (--) Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5..... **84**
- Figura 52.** Espectros de RMN de ^{13}C obtidos por CPMAS das misturas ternárias: (a) Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5; (b) Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5 e (c) Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5..... **86**
- Figura 53.** Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das misturas ternárias: (a) Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5; (b) Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5 e (c) Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5..... **87**

Figura 54.	Espectro de RMN de ^1H da mistura ternária 90:5:5 obtido por HRMAS.....	89
Figura 55.	Espectro de RMN de ^1H da mistura ternária 80:15:5 obtido por HRMAS.....	89
Figura 56.	Espectro de RMN de ^1H da mistura ternária 70:25:5 obtido por HRMAS.....	90
Figura 57.	Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: (a) $T_1\text{H}$ e (b) $T_2\text{H}$ para as misturas ternárias: (—) Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5; (—) Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5 e (--) Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5.....	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros utilizados para obtenção dos espectros de RMN de ^{13}C CPMAS.....	32
Tabela 2.	Parâmetros utilizados para obtenção dos espectros de RMN de ^{13}C CPMAS - VTC.....	32
Tabela 3.	Parâmetros utilizados para obtenção dos espectros de RMN de ^1H HRMAS.....	33
Tabela 4.	Parâmetros utilizados para obtenção do tempo de relaxação longitudinal do núcleo de ^1H	34
Tabela 5.	Parâmetros utilizados para obtenção do tempo de relaxação transversal do núcleo de ^1H	34
Tabela 6.	Proporções de PVP e colágeno na preparação das misturas binárias.....	35
Tabela 7.	Proporções de farelo do cumbaru e PVP na preparação das misturas binárias.....	37
Tabela 8.	Proporções de farelo do cumbaru e colágeno na preparação das misturas binárias.....	38
Tabela 9.	Proporções de farelo do cumbaru, PVP e colágeno na preparação das misturas ternárias.....	39
Tabela 10.	Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para a semente e o farelo do cumbaru.....	46
Tabela 11.	Valores de $T_1\text{H}$ e $T_2\text{H}$ para a semente e o farelo do cumbaru obtidos através do tratamento das curvas de distribuição.....	50
Tabela 12.	Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para a PVP.....	54
Tabela 13.	Valores de $T_1\text{H}$ e $T_2\text{H}$ para a PVP obtidos através do tratamento das curvas de distribuição.....	56
Tabela 14.	Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para o colágeno.....	59

Tabela 15.	Valores de T_{1H} e T_{2H} para o colágeno obtidos através do tratamento das curvas de distribuição.....	61
Tabela 16.	Valores de T_{onset} e $T_{degradação\ máxima}$ encontrados para a PVP, o colágeno e para as misturas envolvendo PVP e colágeno.....	63
Tabela 17.	Valores de T_g da PVP, do colágeno e das misturas envolvendo PVP e colágeno.....	64
Tabela 18.	Tempos de relaxação spin-rede do 1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para as misturas binárias envolvendo PVP e colágeno.....	67
Tabela 19.	Valores de T_{1H} e T_{2H} para a PVP, o colágeno e para as misturas envolvendo PVP e colágeno obtidos através do tratamento das curvas de distribuição.....	69
Tabela 20.	Valores de T_{onset} e $T_{degradação\ máxima}$ encontrados para o farelo do cumbaru, a PVP e para as misturas envolvendo farelo do cumbaru e PVP.....	70
Tabela 21.	Tempos de relaxação spin-rede do 1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para as misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e PVP.....	74
Tabela 22.	Valores de T_{1H} e T_{2H} para o farelo do cumbaru, a PVP e para as misturas envolvendo farelo do cumbaru e PVP obtidos através do tratamento das curvas de distribuição.....	76
Tabela 23.	Valores de T_{onset} e $T_{degradação\ máxima}$ encontrados para o farelo do cumbaru, o colágeno e para as misturas envolvendo farelo do cumbaru e colágeno.....	77
Tabela 24.	Tempos de relaxação spin-rede do 1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para as misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e colágeno.....	81
Tabela 25.	Valores de T_{1H} e T_{2H} para o farelo do cumbaru, o colágeno e para as misturas envolvendo farelo do cumbaru e colágeno obtidos através do tratamento das curvas de distribuição.....	83

Tabela 26.	Valores de T_{onset} e $T_{\text{degradação máxima}}$ encontrados para o farelo do cumbaru, a PVP, o colágeno e para as misturas ternárias.....	85
Tabela 27.	Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para as misturas ternárias.....	88
Tabela 28.	Valores de $T_1\text{H}$ e $T_2\text{H}$ para o farelo do cumbaru, a PVP, o colágeno e para as misturas ternárias, obtidos através do tratamento das curvas de distribuição.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS

- PVP – Poli(vinilpirrolidona)
RMN – Ressonância magnética nuclear
CPMAS – Polarização cruzada e rotação no ângulo mágico
VTC – Variação de tempo de contato
 $T_{1\rho}H$ – Tempo de relaxação spin-rede no eixo rotatório
HRMAS – Alta resolução e rotação no ângulo mágico
FID – Free Induction Decay (Decaimento de indução livre)
 T_1 – Tempo de relaxação longitudinal
 T_2 – Tempo de relaxação transversal
CPMG – Carr-Purcell-Meiboon-Gill
 T_g – Temperatura de transição vítrea
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
DTA – Análise térmica diferencial
TMA – Análise termomecânica
DMA – Análise dinâmico-mecânica
DMTA – Análise termodinâmico-mecânica
DRX – Difração de raios-X
FTIR – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho
UV – Ultravioleta
MFA – Microscopia de força atômica
 D_2O – Água deuterada
TG – Análise termogravimétrica

1. INTRODUÇÃO

Os países em desenvolvimento têm enfrentado uma amarga ironia, porque enquanto se esforçam para reduzir a fome, enfrentam um problema que decorre do consumo excessivo de alimentos: a obesidade (HALPERN *et al.*, 2004; OBESIDADE, 2006; UM, 2007).

Um estudo realizado em 1999 pelas Nações Unidas descobriu que o problema da obesidade está presente em todas as regiões em desenvolvimento, aumentando aceleradamente também nos países onde existe fome em estado permanente, como por exemplo, China, Colômbia e em parte da África (HALPERN *et al.*, 2004).

No Brasil, os dados atuais são alarmantes: um levantamento feito pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em conjunto com o Ministério da Saúde revelou que em apenas três décadas (entre 1973 e 2003), o número de pessoas obesas no Brasil quase triplicou, atualmente cerca de 40% dos adultos no país estão acima do peso (IBGE, 2004; OBESIDADE, 2006).

Este aumento da obesidade, juntamente com o fato de acarretar uma maior frequência de doenças tais como diabetes, doenças do coração e câncer, tem lhe conferido grande importância como questão de saúde pública (FONSECA, 1998; GIGANTE, 1997; HALPERN *et al.*, 2004; SCHAAN, 2006).

Em alguns casos de obesidade pode ser indicado o uso de substâncias que venham a atuar como coadjuvantes do tratamento, substâncias estas denominadas suplementos alimentares. As mais freqüentemente usadas hoje em dia são as que aumentam a sensação de saciedade no indivíduo e as que diminuem a absorção de gordura pelo intestino (SCHAAN, 2006).

Atualmente existe um grande número de suplementos alimentares no mercado, mas a maioria deles é promovida com alegações falsas ou enganosas (SUPLEMENTOS, 2005). Desta forma, se torna de grande importância o desenvolvimento de uma substância que venha efetivamente auxiliar no tratamento da obesidade, visando diminuir os riscos acarretados por esse mal que aflige grande parte da população.

Uma classe de substâncias que pode ser utilizada como base para um suplemento alimentar deste gênero são os carboidratos, que podem ser extraídos de diversas fontes, dentre elas as frutas.

Neste estudo, a fonte de carboidrato escolhida surgiu a partir de um projeto de extensão existente entre pesquisadores da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), da Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), e cooperados da “Cooperativa de Pescadores e Artesãos do Pai André e Bom Sucesso” (COORIMBATÁ), que visa o aproveitamento de sementes e resíduos de frutas tropicais durante a geração de frutas passas. Dentre as árvores frutíferas mais abundantes da região do Mato Grosso está o baruzeiro, que é uma árvore alta, de caule reto, cujo fruto conhecido popularmente por cumbaru, possui polpa rica em proteína, e semente, constituída principalmente por amido, óleo, fibras e proteínas (Figura 1). O cumbaru (*Dipteryx alata* Vogel) pertence à família *Leguminosae* e tem ocorrência não só no estado do Mato Grosso, mas também em Minas Gerais, Distrito Federal e Mato Grosso do Sul. Ele é conhecido popularmente por baru, em Minas Gerais; barujo, coco-feijão e cumbaru em Mato Grosso; cumarurana, emburena brava e pau cumaru em outros Estados. (SOEST *et al.*, 1996; TAKEMOTO *et al.*, 2001; TESTER *et al.*, 2004).



Figura 1. Árvore, fruto e semente do Cumbaru (SILVA, 1996)

Os carboidratos, presentes na semente do cumbaru, foram utilizados como base para a formulação do suplemento alimentar desenvolvido nesta Tese, e duas outras substâncias complementaram esta formulação, que foram:

- a poli(vinilpirrolidona) (PVP): um polímero sintético, muito utilizado na indústria farmacêutica, principalmente como carreador de fármacos (OLIVEIRA *et al.*, 2006) e
- o colágeno: uma proteína que auxilia na redução da gordura e fortalece a massa magra (MORGANTI *et al.*, 1984; SCALA *et al.*, 1976).

A fim de alcançar um melhor entendimento a respeito dos constituintes presentes na preparação deste suplemento alimentar e de avaliar a miscibilidade desta mistura, foi desenvolvida uma metodologia de caracterização baseada nas técnicas da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido.

A RMN é considerada uma espectroscopia de ponta devido a sua abrangência de informações, pois vários núcleos podem ser analisados, gerando respostas importantes para cada sistema, no que tange tanto a estrutura e microestrutura quanto à dinâmica molecular. Além disso, a RMN dispõe de diferentes técnicas que possuem seqüências de pulsos próprias e podem fornecer informações detalhadas sobre as interações inter e intramoleculares dos materiais. Essas técnicas são complementares e o uso combinado destas, além de variações em seus parâmetros, são capazes de permitir um detalhamento do comportamento dinâmico segmental e global dos materiais (BOVEY *et al.*, 1996; SANDRES *et al.*, 1996; WURZBURG, 1986). Por essas razões a RMN foi escolhida como a principal fonte para a caracterização dos materiais desenvolvidos nesta Tese.

A espectroscopia de RMN fundamenta-se na absorção seletiva de ondas de radiofreqüência por um núcleo colocado em um campo magnético externo e forte. Um pulso de radiofreqüência é aplicado na amostra, que sendo igual à freqüência de precessão do núcleo observado promove a mudança do estado fundamental para o estado excitado e ao se retirar o pulso, os núcleos excitados retornam ao estado fundamental, por um processo de relaxação (NASCIMENTO, 2006; PENTIMALLI *et al.*, 2000; SANDRES *et al.*, 1996).

Esta espectroscopia pode ser realizada tanto em espectrômetro de alto campo (300 a 900 MHz), como de baixo campo (1 a 23 MHz), que se diferenciam pela força do campo magnético aplicado, ou seja, quanto maior a força do campo magnético, maior será a sensibilidade (resolução espectral) do equipamento. Entretanto, os equipamentos de menor campo são muito utilizados para determinação da dinâmica molecular de alimentos, via relaxação nuclear do núcleo de hidrogênio. Devido a sua alta abundância isotópica, para esta determinação não há a necessidade de obter espectros, pois são determinados os valores dos parâmetros de relaxação (BERTRAM *et al.*, 2001; NASCIMENTO, 2006; TANG *et al.*, 2000; THYBO *et al.*, 2000).

Os espectrômetros de alto campo fazem uso das seguintes técnicas:

- Polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (CPMAS);
- Variação de tempo de contato (VTC);
- Medidas dos tempos de relaxação spin-rede no eixo rotatório ($T_{1\rho H}$);
- Alta resolução de hidrogênio e rotação no ângulo mágico (1H HRMAS).

A técnica de CPMAS foi desenvolvida com o objetivo de diminuir o tempo de análise dos núcleos de baixa abundância isotópica, como por exemplo, carbono-13, para as amostras no estado sólido. Esta técnica consiste em aplicar um pulso de 90° no núcleo de 1H , e manter a magnetização do hidrogênio fixa (spin-lock). Paralelamente, é aplicado um pulso de 90° no núcleo de carbono e a magnetização deste é colocada em contato com a magnetização do núcleo de hidrogênio. O tempo de contato é estipulado em função da amostra, e ocorre no eixo rotatório, não havendo, portanto, diferenças entre os spins dos núcleos que estão em contato, ocorrendo, assim, a condição de Hartmann-Hahn (HARTMANN *et al.*, 1962). Nesta condição ocorre a transferência de polarização do núcleo de hidrogênio, núcleo mais abundante, para o núcleo de carbono-13, núcleo menos abundante. Após o contato é feito um desacoplamento de hidrogênio e adquire-se o FID do carbono, espera-se, então, um intervalo de reciclo para que seja dado um novo pulso (Figura 2). Nessa técnica o intervalo de reciclo tende a ser pequeno, já que o núcleo de 1H é quem comanda a relaxação. Assim, por este motivo, tem-se uma diminuição no tempo de análise e um aumento na intensidade do sinal do núcleo de ^{13}C (STEJKAL, 1994; TAVARES, 2001).

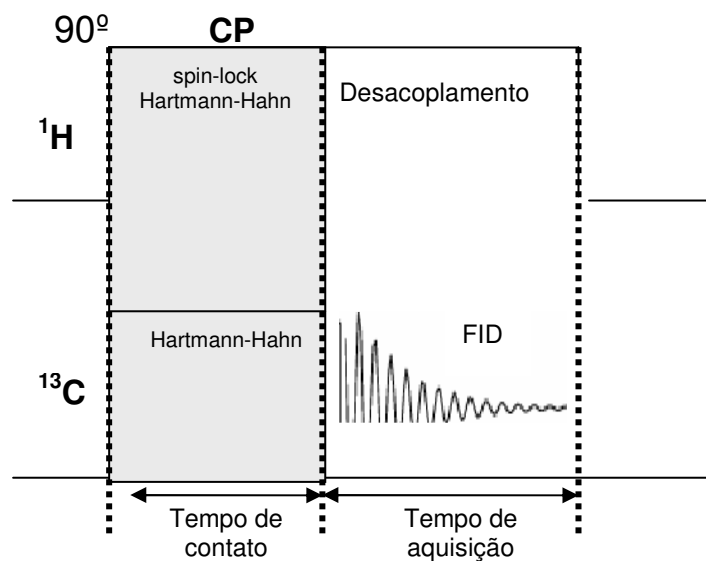


Figura 2. Seqüência de pulso da Polarização Cruzada (CP) (NASCIMENTO, 2006)

Por meio das técnicas de CPMAS e VTC podem ser obtidas informações sobre todos os tipos de núcleo, e mais especificamente sobre os núcleos de menor mobilidade (domínios rígidos), que fornecem informações sobre a mobilidade molecular, interações entre os componentes e homogeneidade em nível molecular dos materiais (SILVA, 2007).

O tempo de relaxação spin-rede no eixo rotatório ($T_{1\rho H}$) é medido através das técnicas de VTC e CPMAS. Este parâmetro é obtido a partir do decaimento das intensidades dos sinais dos núcleos de carbono-13. A sua faixa de detecção é numa faixa de frequência menor (kHz) do que a do campo magnético externo (MHz) permitindo medir a mobilidade molecular e detectar a presença de domínios de mobilidades diferentes, sendo importante no estudo de misturas poliméricas.

A técnica de RMN de ^1H HRMAS foi desenvolvida para obtenção de espectro de hidrogênio de alta resolução no estado sólido. É uma técnica usada para o estudo de amostras semi-sólidas, combinando as vantagens dos estudos de RMN de sólidos e líquidos, pois ao mesmo tempo reduz as interações dipolares entre os sinais do núcleo de carbono e hidrogênio ou hidrogênio e hidrogênio e apresenta resolução espectral semelhante aos espectros em solução. Entre as vantagens desta técnica destacam-se a sensibilidade do núcleo de hidrogênio, que possibilita detectar componentes com concentração abaixo de $1\mu\text{M}$ em misturas, e o tempo

para o registro do sinal, de apenas poucos minutos, devido à alta abundância isotópica deste núcleo (NASCIMENTO, 2006).

Já os espectrômetros de baixo campo realizam dois tipos de medidas:

- Tempo de relaxação longitudinal do ^1H ;
- Tempo de relaxação transversal do ^1H .

Estas medidas permitem que sejam obtidas informações sobre a dinâmica molecular e o acoplamento dipolar dos diferentes domínios, o que resulta em diferenças nos tempos de relaxação (TAVARES, 2002).

Os processos de relaxação envolvem mecanismos diferentes, o $T_1\text{H}$ envolve a troca de energia dos spins com a rede (o excesso de energia é emitida para a rede sob a forma de interação dipolar), sendo denominado de relaxação longitudinal ou spin-rede, possuindo constante de tempo denominada T_1 .

A seqüência de pulso empregada para a medida de $T_1\text{H}$ é a inversão-recuperação:

[tempo de reciclo – 180° – τ – 90° – aquisição]

Já o outro processo de relaxação ($T_2\text{H}$) não envolve troca de energia com a rede, é mais entrópico e depende do decaimento do sinal, ou seja, da interação entre os spins vizinhos, sendo denominado de relaxação transversal ou spin-spin e possui uma constante de tempo caracterizada como T_2 .

O $T_2\text{H}$ é medido através da seqüência de pulso Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG):

[tempo de reciclo – 90° – τ – 180° – aquisição]

Através das medidas realizadas no espectrômetro de baixo campo é possível determinar os componentes majoritários presentes na amostra, os diferentes domínios existentes, além de permitir identificar que componentes estão presentes

em qual domínio e qual domínio controla o processo de relaxação (NASCIMENTO, 2006; TAVARES, 2002).

As técnicas de RMN utilizadas para o desenvolvimento desta Tese foram realizadas no estado sólido, que se beneficiam da vantagem de analisar os materiais sem a necessidade de tratamento prévio, utilização de solvente ou ainda qualquer outro tipo de preparo da amostra, sendo esta analisada na sua forma original retratando o material na sua íntegra.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve por objetivo a preparação de misturas envolvendo o farelo proveniente da semente do cumbaru, a poli(vinilpirrolidona) e o colágeno. Também constituiu o objetivo deste trabalho o desenvolvimento de uma metodologia que emprega diferentes técnicas de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido com a finalidade de caracterizar a miscibilidade destas misturas.

A preparação destas misturas advém do fato de terem um potencial de aplicação como suplemento alimentar, auxiliando no tratamento da obesidade.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Extrair e caracterizar o farelo da semente do cumbaru.
- II. Preparar misturas binárias e ternárias envolvendo o farelo da semente do cumbaru, a poli(vinilpirrolidona) e o colágeno em diferentes composições.
- III. Desenvolver uma metodologia de caracterização destas misturas baseada na espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção foi feito um levantamento bibliográfico dos principais estudos envolvendo os constituintes presentes na preparação da mistura cumbaru-PVP-colágeno.

3.1. CARBOIDRATOS

Carboidratos são moléculas orgânicas constituídas por carbono, hidrogênio e oxigênio; são as principais substâncias produzidas nas plantas durante o processo de fotossíntese (CARBOIDRATOS, 2007; RIBEIRO *et al.*, 2004).

Os carboidratos podem ser classificados em três categorias básicas: monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos (CARBOIDRATOS, 2008).

Nesta tese será dada atenção especial à categoria dos polissacarídeos, em especial o amido e as fibras, que são dois dos constituintes presentes na semente do cumbaru.

3.1.1. Amido

O amido é um polissacarídeo natural, de fonte renovável, biodegradável e de baixo custo sendo encontrado principalmente em raízes, sementes e tubérculos. Normalmente está presente na forma de grãos birrefringentes que podem variar de tamanho (0,5-100 μm) e sua aparência varia de acordo com a origem (ATICHOKUDOMCHAI *et al.*, 2003; FRINGANT *et al.* 1998; PARIS *et al.*, 2001; PRABHA *et al.*, 1998; RIBEIRO *et al.*, 2004; THOMPSON, 2000).

Ele é constituído por uma mistura de dois polissacarídeos, cujas proporções variam com a espécie e o grau de maturação. São eles:

- Amilose: formada por uma cadeia linear de unidades de α -D-glicopiranoses unidas por ligações glicosídicas α -1,4, podendo conter de 350 a 1000 unidades de glicose em sua estrutura; e
- Amilopectina: constituída por cadeias lineares de 20 a 25 unidades de α -D-glicoses

unidas em α -1,4, e estas, por sua vez, estão unidas entre si através de ligações glicosídicas α -1,6 (Figura 3). A amilopectina pode conter de 10 a 500 mil unidades de glicose em sua estrutura (BULEON *et al.*, 1998; IAGHER *et al.*, 2002; LENAERTS *et al.*, 1998; PARKER *et al.*, 2001; RAHMAN *et al.*, 1999; RIBEIRO *et al.*, 2004; TESTER *et al.*, 2004).

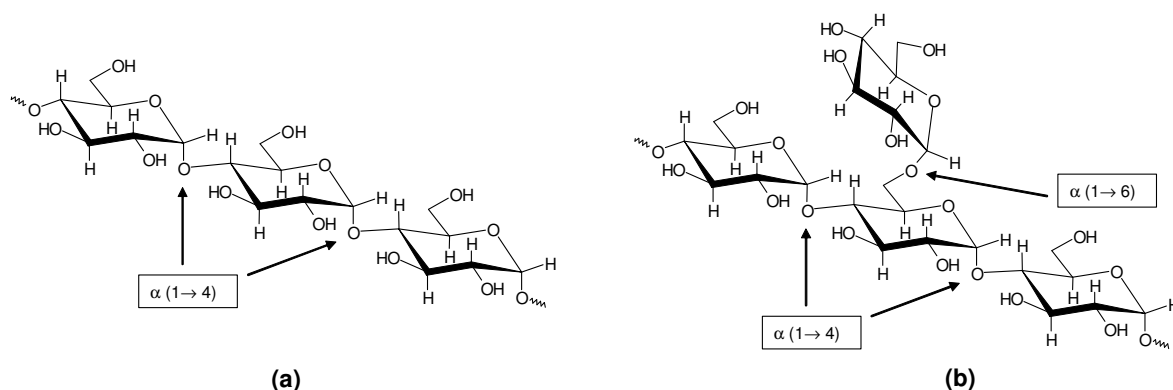


Figura 3. Representação dos polissacarídeos presentes no amido: **(a)** amilose e **(b)** amilopectina

O amido se apresenta como um polímero semicristalino, cuja faixa de cristalinidade é atribuída à associação das macromoléculas de amilose e amilopectina, que se acredita ser por ligações hidrogênio (SOEST *et al.*, 1996). A molécula de amido apresenta cristalinidade na faixa de até 30%. Algumas formas cristalinas são conhecidas; a forma **A** que é encontrada na maioria dos amidos de cereais, incluindo trigo, consiste de dupla hélice empacotada em arranjo monoclinico; e a forma **B** que é encontrada em alguns tubérculos e amidos com elevado teor de amilose, é altamente hidratada e consiste de dupla hélice empacotada em arranjo hexagonal (PARKER *et al.*, 2001; WURZBURG, 1986). Existe também a forma **C** que é encontrada freqüentemente nos amidos de leguminosas e sementes, sendo considerada por alguns autores uma combinação dos tipos **A** e **B** (BULEON *et al.*, 1998). Adicionalmente, quando moléculas de amilose associam-se com lipídeos no grânulo de amido, ocorre a formação de hélices simples, conhecido como padrão cristalino do tipo **V** (THÉRIEN-AUBIN *et al.*, 2007).

No campo das aplicações, o amido é amplamente utilizado na indústria alimentícia,

com diferentes propósitos, tais como: nutricional, tecnológico, funcional, sensorial e estético (RIBEIRO *et al.*, 2004).

3.1.2. Fibras

As fibras alimentares são nutrientes derivados principalmente da parede celular e de estruturas intercelulares dos vegetais, como frutos e sementes, podendo estar associadas a outras substâncias como proteínas, compostos inorgânicos, e substâncias de baixa massa molar. Esses nutrientes pertencem ao grupo dos carboidratos, fazendo parte da categoria dos polissacarídeos (carboidratos complexos) e não possuem calorias, pois não são digeridas pelas enzimas do sistema digestivo humano (FIBRAS, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2004).

As fibras alimentares podem ser classificadas de acordo com sua capacidade para se dissolver em água. As pectinas, gomas e algumas hemiceluloses dissolvem-se em água sendo por isso, denominadas de **fibras solúveis**. A celulose, algumas hemiceluloses e a lignina não se dissolvem em água e por isso são consideradas **fibras insolúveis** (FIBRAS, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2004).

3.1.3. Caracterização da estrutura química de carboidratos

O conhecimento da estrutura química de constituintes envolvidos em misturas poliméricas se faz necessário quando se deseja avaliar a miscibilidade entre eles, e a espectroscopia de RMN tem se revelado uma ferramenta importante na caracterização de estruturas químicas de carboidratos.

Gidley e colaboradores (1988, p. 3820) avaliaram através da técnica de ^{13}C CPMAS as diferenças estruturais entre amidos amorfos e dois tipos polimorfos **A** e **B**. Todos os espectros apresentaram sinais nas faixas de 60-64 ppm, referente ao carbono 6 e 70-76 ppm, que se refere aos carbonos 2, 3, 5 (Figura 4). Os sinais dos carbonos 1 e 4 mostraram variações significativas nos deslocamentos químicos. Os polimorfos de dupla hélice apresentaram sinais mais finos, devido à sua ordenação e as ressonâncias do C-1 e C-4 ocorreram nas faixas de 99,3-101,5 e 76-77 ppm, respectivamente. Nos materiais amorfos os sinais se apresentaram mais alargados

quando comparado aos polimorfos de dupla hélice, o que já era esperado; e envolvendo a detecção destes em uma faixa bem mais ampla: o C-1 foi detectado na faixa de 94-106 ppm, com maior intensidade entre 101 e 105 ppm e o C-4 entre 82-84 ppm.

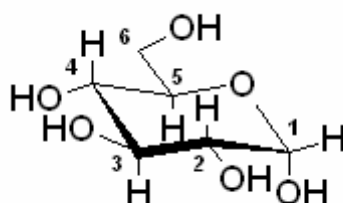


Figura 4. Estrutura da glicose

Utilizando as técnicas de ^{13}C CPMAS e VTC, Thérien-Aubin e colaboradores (2007, p. 1525) realizaram um estudo com dois tipos de amido de milho modificados, nos estados seco e hidratado. Este estudo mostrou que os dois tipos de amido no estado seco contêm principalmente domínios não cristalinos. Na Figura 5 pode-se observar um pico largo entre 70 e 80 ppm que está relacionado aos carbonos 2, 3 (C–OH) e 5 (C–O–C) das unidades de glicose e um pico em 104 ppm que está associado ao carbono 1. Quando hidratados pode-se observar o rompimento dos picos. Isto pode ser atribuído a uma diminuição no tamanho dos domínios não cristalinos e a um aumento na ordem dos domínios cristalinos.

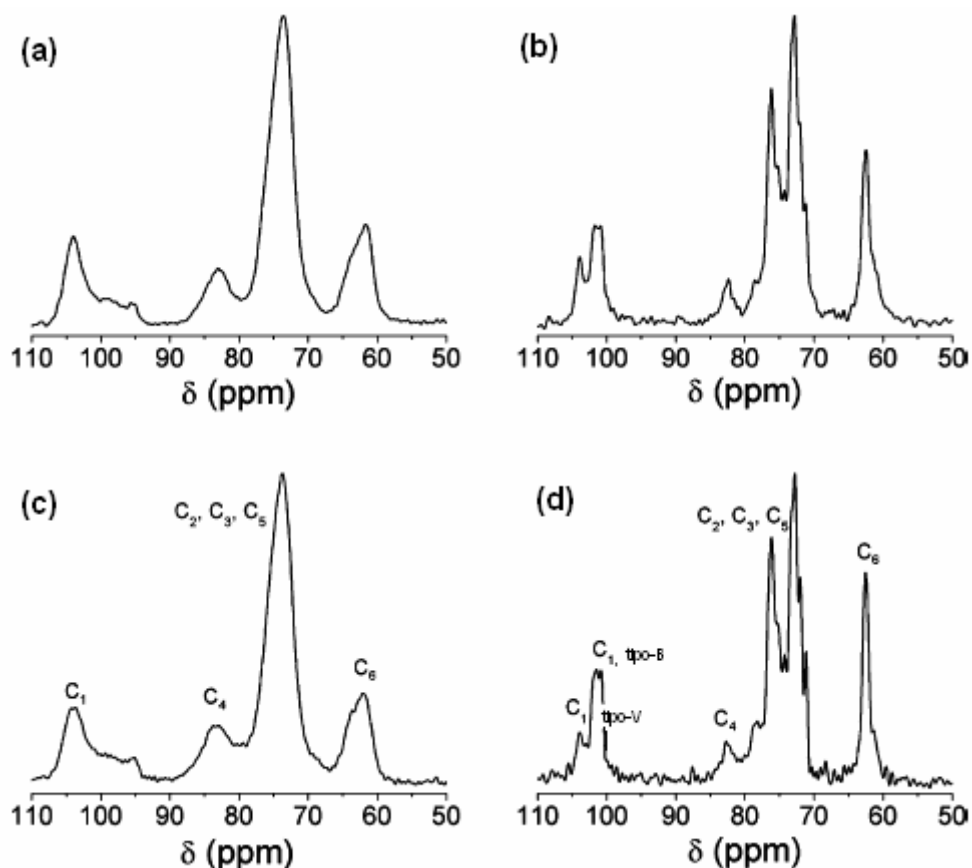


Figura 5. Espectros de ^{13}C CPMAS para: **(a)** amido modificado I – seco; **(b)** amido modificado I – hidratado; **(c)** amido modificado II – seco e **(d)** amido modificado II – hidratado (THÉRIEN-AUBIN *et al.*, 2007)

Através da técnica do VTC foi observado um aumento nos valores de $T_{1\rho\text{H}}$ das amostras no estado hidratado. As mudanças na dinâmica molecular das cadeias podem ser atribuídas à hidratação do amido e à conversão dos domínios não cristalinos em duplas hélices do tipo B (THÉRIEN-AUBIN *et al.*, 2007).

Outros estudos também utilizando a RMN de ^{13}C CPMAS e o VTC foram realizados com o objetivo de caracterizar a estrutura química de fibras naturais obtidas de diferentes fontes e que apresentavam elevado teor de celulose. Todas as fibras apresentaram espectros semelhantes, cujos deslocamentos químicos apresentados foram de 105-106 ppm para o carbono-1; 84-88 ppm para o carbono-4; 70-75 ppm para os carbonos 2, 3 e 5; e 63-66 ppm para o carbono-6.

Através dos valores de $T_{1\rho\text{H}}$ foi possível diferenciar os tipos de fibra quanto ao grau

de heterogeneidade e quanto à mobilidade molecular (FOCHER *et al.*, 2001; STAEL *et al.*, 2000).

3.1.4. Avaliação do comportamento de carboidratos em diferentes sistemas

3.1.4.1. Carboidratos em alimentos

Os alimentos que possuem elevado teor de carboidratos são também conhecidos como alimentos poliméricos. Nestes sistemas, o processo de transição vítrea (T_g), que caracteriza a passagem do estado vítreo para o borrachoso, pode fornecer informações úteis para um melhor entendimento e controle de suas propriedades físico-químicas. Foi observado que alguns alimentos são geralmente estáveis quando armazenados abaixo da T_g , e por isso o conhecimento desse parâmetro é fundamental para controlar as propriedades, a qualidade e a estabilidade de alguns produtos (GAUDIN *et al.*, 1999).

Dentre os métodos de medida da T_g disponíveis estão a calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise térmica diferencial (DTA), análise termomecânica (TMA), análise dinâmico-mecânica (DMA) e análise termodinâmico-mecânica (DMTA). Outra técnica instrumental que tem se revelado particularmente interessante quando aplicada em alimentos é a RMN de baixo campo. As medidas obtidas no baixo campo têm fornecido informações valiosas sobre sistemas de alimentos quando processados ou armazenados e, além disso, a RMN é a única técnica em que podem ser medidas as propriedades magnéticas dos spins, que podem ser posteriormente relacionadas com as propriedades químicas, físicas e termofísicas dos alimentos. O uso da RMN pode confirmar experimentalmente que o fator chave da transição vítrea é a mudança no movimento das moléculas, que é o fator fundamental na transição vítrea dos polímeros (CORNILLON *et al.*, 2000; ENGELSEN *et al.*, 2001; ROUDAT *et al.*, 1998).

A técnica de RMN de baixo campo foi utilizada para estudar o processo de transição vítrea e determinar a T_g de alimentos poliméricos, como pães, bolos e biscoitos (GAUDIN *et al.*, 1999; RUAN *et al.*, 1998).

Neste estudo observou-se que as mudanças na mobilidade dos núcleos de hidrogênio determinadas por T_2 são afetadas pela temperatura e estão associadas com o movimento térmico das moléculas. No estado vítreo, o material tem menor mobilidade molecular, podendo ser tratado como um “sólido”. Entretanto, quando o material entra no estado borrachoso (acima da T_g), o movimento é intensificado, devido ao aumento da mobilidade molecular das ramificações e dos segmentos. Por isso, após passar da temperatura de transição, a mobilidade dos hidrogênios, que estão conectados aos carbonos das ramificações e dos segmentos, aumenta drasticamente com a temperatura.

O comportamento de T_1 é inverso ao de T_2 , o decréscimo em T_1 com o aumento de temperatura se deve ao fato de o material estar no estado vítreo. Mesmo no estado vítreo, ocorre um pequeno movimento dos segmentos (mobilidade molecular) e a rotação da maioria dos hidrogênios ocorre a uma frequência bem menor do que a frequência de ressonância, e requer um longo tempo de correlação. O número de hidrogênios em rotação na frequência de ressonância é pequeno então a contribuição do processo de relaxação T_1 é muito pequena, ou seja, a energia liberada do spin para a rede leva um longo tempo para atingir o equilíbrio. Quando a temperatura aumenta e se aproxima do ponto de transição, T_1 decresce gradualmente, devido ao aumento do número de hidrogênios (população) em rotação na frequência de ressonância. Quando a temperatura passa do ponto de transição, o material entra no estado borrachoso e a estrutura se torna mais flexível. Após entrar no estado borrachoso, T_1 aumenta com a temperatura, porque ele é dependente do movimento térmico das moléculas. O ponto mínimo encontrado para T_1 foi usado como ponto de transição.

As temperaturas de transição encontradas para a amostra de pão foram de $-15,2^\circ\text{C}$, para a medida de T_2 e $-25,2^\circ\text{C}$, para T_1 . O valor de T_g do pão branco, encontrado na literatura e medido por TMA é de -12°C . Este valor é relativamente próximo à média dos valores determinados por RMN.

Para a amostra de bolo, as temperaturas nos pontos de transição foram: $-21,1^\circ\text{C}$ para a medida de T_1 e -27°C para T_2 . Sendo assim, a temperatura de transição vítrea para a amostra de bolo é de -24°C .

Na amostra de biscoito, os valores encontrados foram de 48,2°C e 49,3°C, para T_1 e T_2 , respectivamente. Os pontos de transição determinados para os dados de relaxação spin-rede e spin-spin são apenas alguns graus diferente do valor de T_g determinado por DMTA, que foi de 47°C.

As amostras de pão, bolo e biscoito foram analisadas usando um espectrômetro de RMN de baixo campo, com temperaturas na faixa de $\pm 50^\circ\text{C}$ que é a faixa de temperatura esperada para a T_g das amostras em estudo. Pode-se observar que os tempos de relaxação sofreram mudanças drásticas abaixo ou acima de certas temperaturas, o que é característica do tipo de material e do teor de umidade. As temperaturas dos pontos de transição encontradas por RMN foram relativamente próximas aos valores de T_g determinados por outros métodos convencionais. Portanto, pode-se concluir que a técnica de RMN de baixo campo fornece informações úteis nas análises dos processos de transição vítrea e na determinação da temperatura de transição vítrea de alimentos poliméricos (RUAN *et al.*, 1998).

Outro estudo também utilizando a espectroscopia de RMN de baixo campo, através da seqüência de pulso CPMG, foi realizado para caracterizar a mobilidade da água na massa do biscoito. Por este estudo foi possível observar a presença de duas regiões de mobilidades diferentes, onde o menor valor de T_2 estava associado à região de mobilidade mais restrita, que corresponde aos componentes que se encontram no estado sólido, como amido, proteínas e moléculas de água fortemente ligadas a estes sólidos. Já o maior valor de T_2 foi associado aos demais prótons de maior mobilidade presentes na massa do biscoito (ASSIFAQUI *et al.*, 2006).

3.1.4.2. Amido em água

O amido é o responsável por iniciar uma modificação crucial na textura dos produtos, sejam alimentícios ou de outra natureza, através de um processo conhecido como gelatinização. Este processo consiste na dissolução parcial e quebra dos grânulos de amido quando submetidos a aquecimento na presença de água (TESTER *et al.*, 2004; RIBEIRO *et al.*, 2004).

Alguns estudos mostram que a gelatinização é influenciada pela temperatura de aquecimento e pela quantidade de água presente na solução. Para acompanhar este processo podem ser utilizadas técnicas como DSC, difração de raios-X (DRX) e RMN (BULEON *et al.*, 1998; GIDLEY *et al.*, 1985; HILLS *et al.*, 1998; SHUJUN *et al.*, 2006; TANANUWONG *et al.*, 2004; ZHONG *et al.*, 2005).

Através das curvas de aquecimento obtidas por DSC pode-se observar a temperatura inicial da gelatinização, o pico de temperatura onde a maioria dos cristais se funde, e também a temperatura final da gelatinização. Esta técnica é particularmente útil para investigar as fases de transição dos sistemas amido/água, porque permite estudar a gelatinização do amido em diferentes teores de água e determinar temperaturas de gelatinização acima de 100°C (MAARUF *et al.*, 2001).

Por difração de raios-X é possível observar os tipos de cristalinidade apresentados pelos grânulos de amidos nativos, por meio da obtenção de diferentes padrões de difratogramas. Também é possível determinar, por DRX, o grau de cristalinidade presente nos grânulos de amido, assim como avaliar a eficiência do processo de gelatinização (BULEON *et al.*, 1998; GIDLEY *et al.*, 1985).

Através da RMN de baixo campo é possível determinar a temperatura de gelatinização do amido, e também avaliar a influência dos diferentes teores de água na estrutura do grânulo.

Em um estudo utilizando a RMN de baixo campo (CORNILLON *et al.*, 2000) foi observado que em soluções de amido com teores mais elevados de água, os valores de T_1 foram maiores. Mas, a variação com a temperatura foi um pouco mais complexa. Quando as soluções foram aquecidas de 30°C até aproximadamente 60°C, os valores de T_1 decresceram gradativamente, devido ao inchamento do grânulo ocasionado pela penetração de água, juntamente com o aumento da temperatura que contribuiriam para aumentar a mobilidade total do sistema. O mínimo registrado em aproximadamente 60°C para todas as soluções indicou o ponto inicial da gelatinização. Em temperaturas acima de 60°C, os valores de T_1 começaram a aumentar, devido ao rompimento dos grânulos de amido que

acarretou na sua dissolução e conseqüentemente no aumento da viscosidade da solução e na diminuição da mobilidade total do sistema.

3.2. PROTEÍNAS

São compostos poliméricos complexos formados por moléculas orgânicas. As proteínas são sintetizadas pelos organismos vivos através da condensação de um grande número de moléculas de aminoácidos, que se unem através de ligações denominadas ligações peptídicas. As proteínas exercem várias funções biológicas, e nesta Tese será dada atenção especial a uma que tem a função estrutural do corpo conhecida como colágeno (RIBEIRO *et al.*, 2004).

3.2.1. Colágeno

O colágeno é um polímero natural e é a principal proteína estrutural presente no organismo, sendo encontrada em todos os animais multicelulares (LEE *et al.*, 2001; MATHIS, 2006).

A estrutura primária do colágeno é formada por uma cadeia polipeptídica (seqüência de aminoácidos) e os aminoácidos mais representativos desta estrutura são: glicina, prolina e hidroxiprolina (Figura 6) (MELACINI *et al.*, 2000; SIONKOWSKA, 2006).

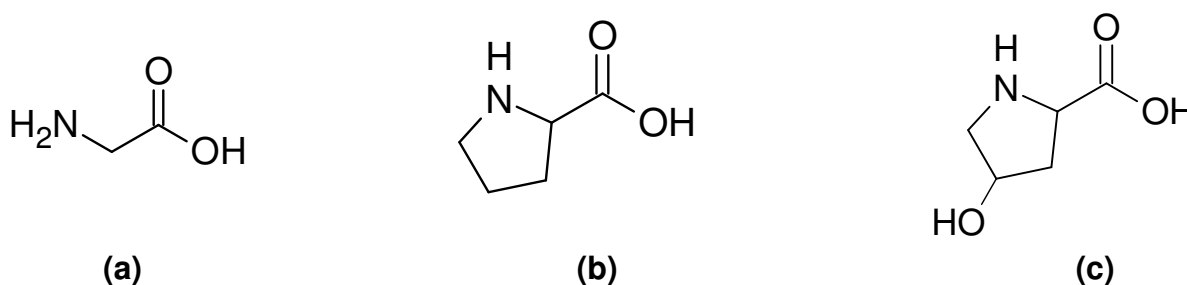


Figura 6. Principais aminoácidos presentes no colágeno: **(a)** glicina, **(b)** prolina e **(c)** hidroxiprolina

O principal tipo de colágeno (tipo I) é o proveniente da pele de animais bovinos e suínos e a composição dos aminoácidos nesse colágeno é: 27% de glicina, 15% de prolina e 14% de hidroxiprolina (MATHIS, 2006).

A estrutura secundária do colágeno é a tripla hélice, também chamada de molécula colagênica ou tropocolágeno. As triplas hélices colagênicas se agrupam em estruturas ordenadas chamadas fibrilas de colágeno (Figura 7) (MATHIS, 2006; MELACINI, *et al.*, 2000). Estas fibrilas possuem uma orientação estrutural e alta resistência devido a dois tipos de ligações cruzadas: intramolecular e intermolecular (RUSZCZAK *et al.*, 2003).

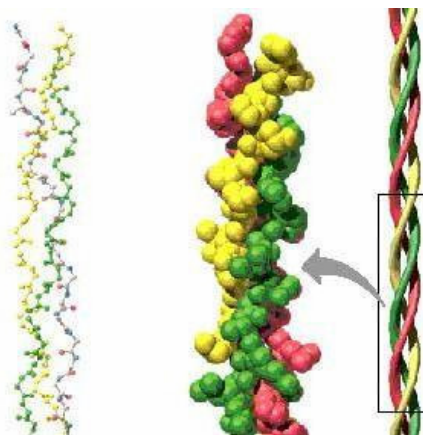


Figura 7. Estrutura tripla hélice do colágeno (PAULA, 2004)

Apesar de o colágeno apresentar ordenação, a proteína não forma domínios cristalinos, sendo, portanto, uma proteína amorfa. A desnaturação do colágeno é uma transição irreversível, onde a tripla hélice é desfeita por efeito da temperatura ou do pH e as cadeias tornam-se incapazes de se reorganizarem. O colágeno desnaturado, então, apresenta uma estrutura secundária desordenada. O colágeno desnaturado ou comumente conhecido como gelatina, é muito utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica e médica, por possuir características como solubilidade em água e ácido acético, bem como capacidade de formar géis (MATHIS, 2006; RODIN *et al.*, 1996).

Os biomateriais feitos de colágeno possuem inúmeras vantagens: são biocompatíveis e atóxicos e possuem propriedades estruturais, físicas, químicas e biológicas bem documentadas.

Devido a sua excelente biocompatibilidade e segurança, o uso do colágeno em aplicações biomédicas tem crescido rapidamente e se expandido pelas áreas da bioengenharia (LEE *et al.*, 2001).

3.2.1.1. Avaliação do comportamento do colágeno em misturas

O colágeno possui características como biomateriais que são distintas dos polímeros sintéticos, pois ele é capaz de interagir com os tecidos dos organismos vivos (SIONKOWSKA *et al.* 2004, p. 795).

O colágeno pode interagir com outros polímeros naturais, como por exemplo, a quitosana, e as propriedades específicas de cada um deles podem ser usadas para produzir misturas sintéticas e conferir propriedades mecânicas e estruturais únicas (SIONKOWSKA *et al.*, 2004, p. 795; SIONKOWSKA *et al.*, 2004, p. 545; TONHI *et al.*, 2006). Estes dois polímeros são miscíveis e interagem em nível molecular formando redes de ligações hidrogênio que se alternam com as hélices do colágeno.

Alguns estudos foram realizados para avaliar a estabilidade fotoquímica de misturas colágeno/quitosana, tanto em solução como na forma de filmes. Através de técnicas como DRX e FTIR foi observado que, quando submetidas à irradiação UV, o filme de colágeno puro possui maior estabilidade fotoquímica do que o filme obtido da mistura. Através de métodos viscosimétricos, que avaliaram a mistura em solução, também foram observados os mesmos resultados quanto à estabilidade (SIONKOWSKA *et al.*, 2004, p. 545). Esta mistura vem sendo intensamente estudada visando aplicações na área biomédica, como por exemplo, em sistemas para liberação controlada de drogas (SIONKOWSKA *et al.*, 2004, p. 545).

O colágeno também pode interagir com polímeros sintéticos, como, por exemplo, o poli(álcool vinílico) e o poli(óxido de etileno) (CASCONI, *et al.*, 1995; SARTI *et al.*, 1995; SIONKOWSKA, 2006). Ambas as misturas podem possibilitar a produção de novos materiais para aplicações biomédicas. Alguns estudos foram realizados em misturas deste gênero e utilizando-se técnicas como DSC e FTIR, foi observado que estas misturas constituem sistemas heterogêneos, sendo consideradas imiscíveis, mas podem ser preparados filmes destas misturas, em que algumas interações

ocorrem entre o componente sintético e o biológico no estado sólido. Em soluções diluídas onde as moléculas estão bem separadas, não existe interação que leve a miscibilidade. Entretanto, no filme, onde duas moléculas diferentes são unidas, algumas interações aparecem e a intensidade destas interações depende da composição da mistura (SARTI *et al.*, 1995; SIONKOWSKA, 2006). No caso do colágeno/poliálcoolvinílico, a mistura é considerada mecanicamente compatível (SARTI *et al.*, 1995).

3.3. POLI(VINILPIRROLIDONA)

A PVP é um polímero de N-vinil amida, comumente polimerizado via radical livre, por onde se obtêm massas molares mais elevadas, utilizando técnicas como polimerização em massa, solução e suspensão.

A PVP é classificada de modo arbitrário pela letra “K” e um número, que varia em função da massa molar baseada na viscosidade do polímero. Os valores de “K” estão relacionados à viscosidade intrínseca do polímero em solução aquosa, em função do tamanho e forma das moléculas (MATHIS, 2004).

A PVP tem sido amplamente utilizada na área médica, e as vias de administração têm sido: oral, subcutânea, intramuscular e intravenosa. A PVP com as classificações “K”-12, “K”-17 e “K”-30 é usada na preparação de injetáveis de uso humano e veterinário, já o polímero com as classificações “K”-25, “K”-30 e “K”-90 é importante para uso farmacêutico oral e tópico, bem como em cosméticos (BIANCO *et al.*, 2003; MATHIS, 2004).

A PVP possui grupos metilênicos que são hidrofóbicos e grupos amida hidrofílicos; resultando num balanço hidrofóbico-hidrofílico que contribui para a ampla faixa de solubilidade e miscibilidade com polímeros (Figura 8) (DEVINE *et al.*, 2005; MATHIS, 2004).

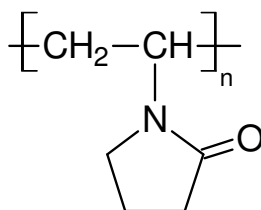


Figura 8. Estrutura da PVP

Este polímero apresenta ampla aplicação, pois possui uma combinação singular de propriedades, incluindo solubilidade em água e em solventes orgânicos; resistência térmica; inércia metabólica; estabilidade; ausência de toxidez, capacidade de complexação com diversas substâncias quando em solução aquosa; capacidade de formar filmes e de interagir com outros polímeros (BIANCO *et al.*, 2003; DERGUNOV *et al.*, 2005).

3.3.1. Avaliação do comportamento da PVP em misturas

A PVP pode ser misturada a outros polímeros com a finalidade de formar hidrogéis, que consistem de uma rede de polímeros hidrofílicos, que podem ser naturais, como, por exemplo, a quitosana (DERGUNOV *et al.*, 2005) e a kapacarragenana (ABAD *et al.*, 2003) ou sintéticos, como por exemplo, o poliácido acrílico (DEVINE *et al.*, 2005). Os hidrogéis possuem a capacidade de absorver grandes quantidades de água e manter esta água dentro de sua estrutura sem que ocorra dissolução. Devido a esta característica de absorção de água e biocompatibilidade no corpo humano, os hidrogéis tem sido muito estudados visando sua aplicação nas áreas biomédica e biotecnológica (ABAD *et al.*, 2003; CAN *et al.*, 2005; DERGUNOV *et al.*, 2005; DEVINE *et al.*, 2005). Alguns estudos mostram que o inchamento dos hidrogéis é bastante sensível ao pH do meio (DERGUNOV *et al.*, 2005; DEVINE *et al.*, 2005) e ao teor de PVP presente na mistura (ABAD *et al.*, 2003; DEVINE *et al.*, 2005). A PVP é a responsável pela formação das ligações cruzadas (ABAD *et al.*, 2003), pelo aumento da resistência (DEVINE *et al.*, 2005) e pela biocompatibilidade adquirida pelos hidrogéis (ABAD *et al.*, 2003; DERGUNOV *et al.*, 2005; DEVINE *et al.*, 2005; CAN *et al.*, 2005; HAYAMA *et al.*, 2004). Também pôde ser verificado que tanto o inchamento quanto a resistência dos hidrogéis podem ser controlados, característica que os torna aptos para serem aplicados em sistemas de liberação controlada de drogas (DEVINE *et al.*, 2005).

3.4. ESTUDO DA INTERAÇÃO PVP/COLÁGENO

Como já foi visto, as misturas de materiais naturais e sintéticos representam uma nova classe de materiais com melhores propriedades mecânicas e biocompatibilidade quando comparadas aos componentes isolados. Um aspecto importante e determinante das propriedades da mistura é a miscibilidade de seus componentes (SIONKOWSKA, 2003).

A PVP e o colágeno são bem conhecidos por suas importantes propriedades biológicas. Essa observação conduz a uma questão importante de como a PVP e o colágeno interagem um com o outro.

Os anéis da pirrolidona na PVP contêm grupos carbonila aceptores de elétrons, enquanto o colágeno apresenta grupos hidroxila e amida como grupos laterais. Conseqüentemente, interações por ligações hidrogênio podem ocorrer entre estes grupos químicos na mistura PVP/colágeno.

Foi realizado um estudo com o objetivo de investigar a interação e a miscibilidade entre o colágeno e a PVP quando em solução e também no estado sólido utilizando técnicas como FTIR, DSC e medidas de viscosidade.

Os dados viscosimétricos mostraram que o colágeno e a PVP são miscíveis. A interação entre o colágeno e a PVP foi confirmada pelos espectros de FTIR da PVP, do colágeno e da mistura PVP/colágeno. A interação intermolecular por meio das ligações hidrogênio pode ser caracterizada por FTIR, porque as interações específicas afetam a densidade eletrônica local e o deslocamento da frequência correspondente pode ser observado.

Pelos resultados obtidos das análises de FTIR observa-se que o deslocamento das bandas das amidas é derivado dos grupos que estão envolvidos em ligações hidrogênio sugerindo que as interações entre a PVP e o colágeno ocorrem por ligações hidrogênio. O colágeno que é um doador de elétrons forma ligações hidrogênio com o grupo carbonila da PVP. Também pode ocorrer formação de ligações hidrogênio entre moléculas do mesmo polímero (Figura 9).

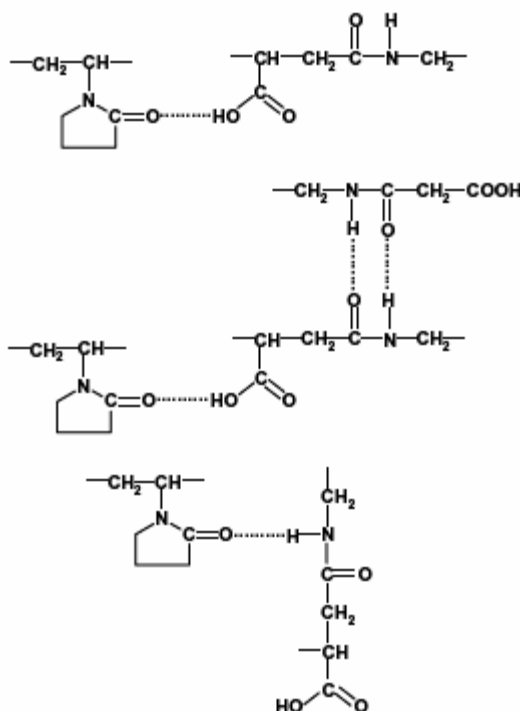


Figura 9. Ligações hidrogênio entre a PVP e o colágeno (SIONKOWSKA, 2003)

As medidas de DSC também confirmaram a interação entre o colágeno e a PVP. Em geral, o DSC é o método mais conveniente para determinar miscibilidade de misturas poliméricas. Um dos principais indicadores do comportamento da miscibilidade das misturas poliméricas é a temperatura de transição vítrea (T_g).

As curvas de DSC (Figura 10) da PVP mostraram um pico (T_1) devido às ligações com moléculas de água e uma única temperatura de transição vítrea (T_g). No caso do colágeno, as curvas de DSC mostraram dois picos: o primeiro (T_1) devido às ligações com moléculas de água e devido ao desdobramento da estrutura da tripla hélice, e o segundo pico (T_2) devido à fusão da ligação cruzada de parte do colágeno. O T_1 para a mistura PVP/colágeno (87°C) foi maior do que o T_1 dos componentes isolados (80°C e 82°C), para o colágeno e a PVP, respectivamente. A entalpia, ΔH_1 para a mistura foi muito menor do que a entalpia dos componentes isolados. Este fato confirma a interação entre a PVP e o colágeno. Foi observado também que a temperatura de fusão T_2 (212°C) do colágeno é maior do que a da

mistura PVP/colágeno (206°C) e que a temperatura de transição vítrea da PVP (178°C) desapareceu após a mistura.

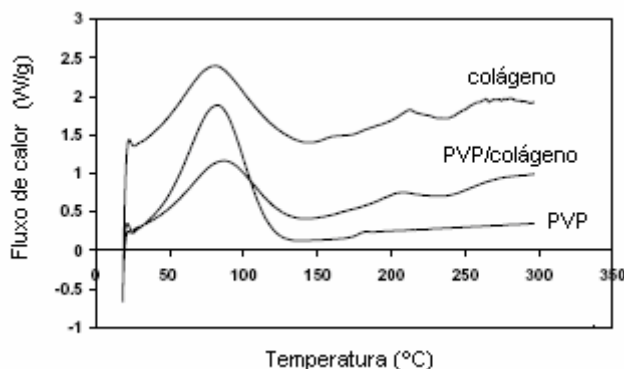


Figura 10. Curvas de DSC do colágeno, da mistura PVP/colágeno e da PVP (SIONKOWSKA, 2003)

As medidas de viscosidade mostraram a interação entre o colágeno e a PVP em solução, enquanto o FTIR e o DSC mostraram interações entre os componentes da mistura no estado sólido. Além disso, os resultados mostraram que a estabilidade térmica da mistura é diferente da dos componentes isolados.

Pode-se concluir então, que o colágeno e a PVP podem dar a possibilidade de produzir novos materiais em que ocorrem interações fortes entre o componente sintético e o biológico. A PVP pode formar diferentes tipos de ligações hidrogênio com o colágeno, que podem ocorrer:

- Entre o grupo carbonila da PVP e o grupo hidroxila do colágeno.
- Entre o hidrogênio da ligação peptídica do colágeno e o grupo carbonila da PVP.

A formação de ligações hidrogênio entre duas macromoléculas diferentes compete com a formação de ligações hidrogênio entre moléculas do mesmo polímero (SIONKOWSKA, 2003).

Outro estudo foi realizado com o objetivo de determinar as propriedades de superfície dos filmes da mistura PVP/colágeno após a irradiação UV utilizando para

isso a microscopia de força atômica (MFA), realizando medidas no ângulo de contato e calculando a energia livre de superfície (SIONKOWSKA *et al.*, 2004, p. 608).

A irradiação ultravioleta é um método usual de esterilização de materiais biomédicos poliméricos. Por isso, é necessário testar as propriedades de superfície das misturas para verificar sua susceptibilidade a mudanças pela exposição à radiação UV.

Os filmes de PVP e colágeno puros e os filmes da mistura PVP/colágeno foram irradiados.

Os resultados obtidos pela medida do ângulo de contato da mistura nas primeiras horas de irradiação foram muito similares aos obtidos para os filmes de colágeno puro, indicando que o colágeno está concentrado na superfície da mistura.

Após a irradiação do colágeno puro, os autores observaram um decréscimo sistemático nos valores dos ângulos de contato, sugerindo que ocorreu um aumento da polaridade da superfície causada pela fotooxidação. Para os filmes de PVP irradiados, os valores dos ângulos de contato foram irregulares. Para a mistura, o ângulo de contato mudou numa taxa menor do que no caso do colágeno puro.

Os valores de energia livre de superfície provaram que a PVP é um polímero mais polar do que o colágeno. Essa é a razão pela qual o colágeno está concentrado na superfície da amostra. A mistura PVP/colágeno e o colágeno puro mostraram valores similares de energia livre de superfície. É sabido que o enriquecimento da superfície em misturas poliméricas é dado pelo componente de menor energia livre de superfície (SIONKOWSKA *et al.*, 2004, p. 608).

Após oito horas de exposição à radiação UV, os valores de energia livre de superfície dos filmes de colágeno e PVP aumentaram levemente, enquanto que uma mudança desprezível foi encontrada no caso da mistura PVP/colágeno. Estes resultados sugerem uma melhoria na fotoresistência da superfície da mistura em comparação com os polímeros irradiados separadamente. Isso ocorreu, provavelmente devido às fortes interações entre as macromoléculas dos dois polímeros.

Os cálculos dos componentes dispersivo e polar da energia livre de superfície forneceram mais detalhes sobre as propriedades de superfície das amostras estudadas. O componente dispersivo decresceu e simultaneamente, o componente polar aumentou com o tempo de irradiação para todas as amostras estudadas. Esse aumento no componente polar foi considerável nos polímeros puros, mas desprezível nas misturas.

O aumento na polaridade das amostras indicou que ocorreu uma fotooxidação eficiente na superfície. Os radicais livres formados durante a irradiação UV reagiram com o oxigênio atmosférico induzindo a formação de diferentes grupos contendo oxigênio, como carbonilas, hidroxilas e hidroperóxidos, alterando fortemente a polaridade. As pequenas mudanças observadas neste parâmetro para a mistura PVP/colágeno provaram que a fotooxidação é inibida.

Os resultados obtidos pela microscopia de força atômica mostraram que as características da morfologia de superfície dos filmes de PVP, colágeno e da mistura PVP/colágeno são diferentes. A camada do topo do colágeno é organizada num modelo característico, enquanto que a PVP possui uma superfície relativamente plana e polida. Não é fácil detectar a estrutura da tripla hélice do colágeno nas microfotografias, porque a rugosidade da superfície do filme torna a estrutura da hélice invisível. A superfície do filme da mistura PVP/colágeno é similar ao do colágeno puro, entretanto parece ter uma estrutura mais ordenada. Isso confirma a conclusão prévia de que o colágeno predomina na superfície da mistura.

Este estudo mostrou que a esterilização por radiação UV pode ser usada em materiais baseados na mistura PVP/colágeno porque a exposição não causa danos significativos à superfície (SIONKOWSKA *et al.*, 2004, p. 608).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os produtos químicos empregados na realização da parte experimental desta Tese são os relacionados a seguir, e foram usados como recebidos:

- Hexano - procedência Vetec, grau de pureza P.A.
- Etanol - procedência Merck, grau de pureza P.A.
- D₂O - procedência Tedia Brazil, grau de pureza P.A.

4.2. EQUIPAMENTOS

Além dos equipamentos usualmente empregados em laboratório, como: estufa, placa de agitação e aquecimento, agitador magnético, dentre outros, foram também utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança, modelo Marte AS 2000 C (IMA/UFRJ).
- Moinho de bolas Retsch D-42781, modelo S1000 (Germany, 1995)
- Analisador termogravimétrico (TGA), modelo Q500 (T.A. Instruments, USA)
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC), modelo Q1000 (T.A. Instruments, USA)
- Espectrômetro de RMN, VARIAN, modelo UNIT PLUS 400 (DQ/UFSCAR).
- Espectrômetro de RMN, BRUKER, modelo DRX 400 (DQ/UFSCAR).
- Espectrômetro de RMN, RESONANCE OXFORD-UK, modelo MARAN ULTRA 23.

4.3. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1. Cumbaru

O cumbaru foi coletado de suas respectivas árvores no Mato Grosso, em julho de 2004 e transportado para o Rio de Janeiro (via correios) no mesmo mês.

4.3.2. Poli(vinilpirrolidona)

A PVP K-30 foi fornecida pela Henrifarma produtos químicos e farmacêuticos Ltda.

4.3.3. Colágeno

O colágeno hidrolisado foi fornecido pela Galena Química e Farmacêutica Ltda.

4.4. EXTRAÇÃO DAS SEMENTES E OBTENÇÃO DO FARELO DO CUMBARU

As etapas de extração das sementes e obtenção do farelo do cumbaru foram realizadas conforme especificado no fluxograma da Figura 11 e descrito nas seções que seguem.

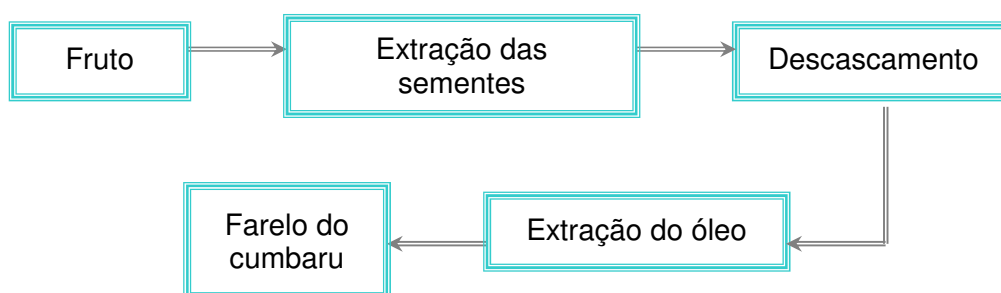


Figura 11. Etapas de extração das sementes e obtenção do farelo do cumbaru

4.4.1. Extração das sementes

As sementes foram extraídas do fruto com o auxílio de uma morsa, possuindo cada fruto uma única semente, que foram descascadas uma a uma, manualmente, e posteriormente trituradas em moinho de bolas.

4.4.2. Obtenção do farelo do cumbaru

O farelo do cumbaru, constituído apenas pelos carboidratos e proteínas presentes na semente do cumbaru, foi obtido a partir da extração do óleo das sementes, conforme descrito a seguir:

As sementes trituradas foram pesadas (aproximadamente 20g), inseridas em papel de filtro e colocadas em refluxo (aparelho de Soxhlet) com hexano por 24 horas. Depois, levadas em estufa, de circulação forçada de ar, a 70°C por 48 horas, para eliminação do solvente. Após, então, foram resfriadas em dessecador até a temperatura ambiente. Depois de resfriadas foram novamente trituradas em moinho de bolas para obtenção da amostra na forma de um pó fino. O resíduo líquido proveniente da extração (óleo + solvente) foi levado para um rotavapor, para recuperação do solvente que foi reutilizado nas extrações seguintes e foi calculada a quantidade de óleo presente na semente, que foi de aproximadamente 45%.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES ISOLADOS

As amostras (semente e farelo do cumbaru, PVP e colágeno) foram caracterizadas por meio de várias técnicas, como mostrado no Fluxograma da Figura 12. Os parâmetros experimentais de cada técnica estão detalhados nas seções seguintes.

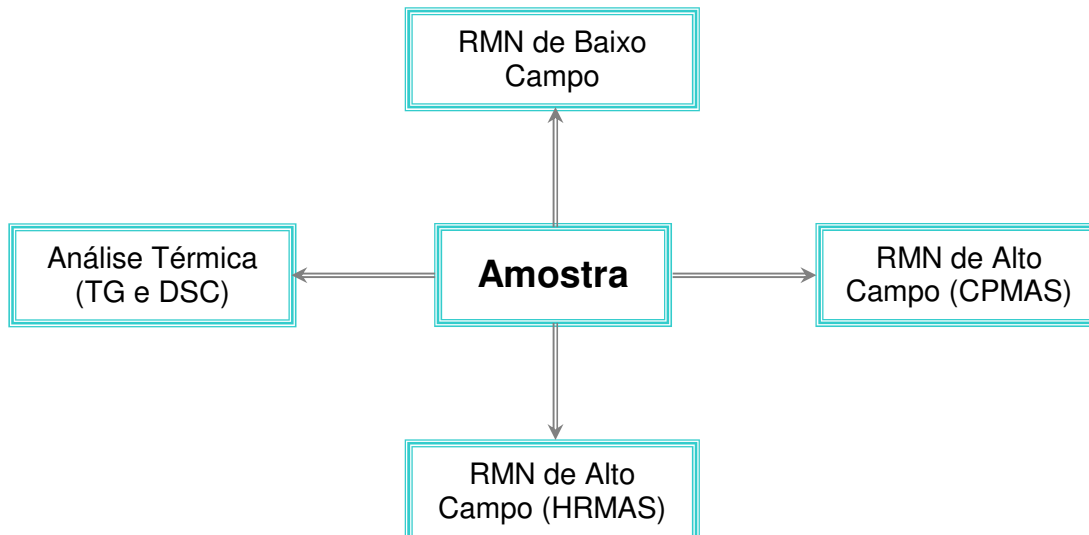


Figura 12. Técnicas utilizadas para caracterização das amostras

4.5.1. Análise Térmica

4.5.1.1. Análise Termogravimétrica

As amostras (6,1-15,3mg) foram transferidas para o forno do analisador

termogravimétrico Q 500 da TA Instruments, sob atmosfera de N₂, a uma taxa de 60mL/min, previamente calibrado com padrão níquel, e aquecidos de 30°C até 700°C a uma velocidade de 10°C/min. As análises foram feitas em duplicata para cada amostra.

4.5.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

As amostras (3,3-4,0 mg) foram analisadas em um analisador térmico Q 1000 da TA Instruments, sob atmosfera de N₂, a uma taxa de 50mL/min, previamente calibrado com um padrão índio. As análises foram feitas em duplicata para cada amostra sendo conduzidas de acordo com o seguinte procedimento:

- (1) Aquecimento da temperatura de -50°C até 200°C, a taxa de 10°C/min, seguido de;
- (2) Resfriamento rápido até -50°C, seguido de;
- (3) Aquecimento até 200°C, à taxa de 10°C /min.

4.5.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo

4.5.2.1. Caracterização por RMN de ¹³C CPMAS

As amostras, na forma de pó, foram inseridas em um rotor de zircônio e analisadas em um espectrômetro de RMN de 400 MHz (UNIT PLUS 400, Varian), empregando as técnicas básicas: rotação segundo o ângulo mágico e polarização cruzada (CPMAS), além do experimento de variação do tempo de contato (VTC). As condições de análise de cada técnica estão descritas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Parâmetros utilizados para obtenção dos espectros de RMN de ^{13}C
CPMAS

Parâmetros	Espectro de RMN de ^{13}C
Frequência de observação	100,4 MHz
Tempo de aquisição	0,02 s
Janela espectral	200 kHz
Largura do pulso de 90°	4,7 μs
Intervalo entre os pulsos	2 s
Tempo de contato	1000 μs
Número de acúmulos	3200

Tabela 2. Parâmetros utilizados para obtenção dos espectros de RMN de ^{13}C
CPMAS - VTC

Parâmetros	Espectro de RMN de ^{13}C
Frequência de observação	100,4 MHz
Tempo de aquisição	0,02 s
Janela espectral	200 kHz
Largura do pulso de 90°	4,7 μs
Intervalo entre os pulsos	2 s
Faixa de tempo de contato	200 - 6000 μs
Número de acúmulos	3200

4.5.2.2. Caracterização por ^1H HRMAS

As amostras, na forma de pó, foram inseridas em rotor de zircônio, sendo adicionadas algumas gotas de D_2O . Para a realização destas análises foi utilizado um espectrômetro de RMN de 400 MHz (DRX 400, Bruker). As condições de análise estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros utilizados para obtenção dos espectros de RMN de ^1H HRMAS

Parâmetros	Espectro de RMN de ^{13}C
Freqüência de observação	400 MHz
Tempo de aquisição	1,8 s
Janela espectral	5668,9 Hz
Tipo de pulso	45°
Intervalo entre os pulsos	1 s
Tipo de processamento	FT, LB: 0
Número de acúmulos	128

4.5.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo

4.5.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H

As amostras, na forma de pó (4-6g), foram inseridas em tubo apropriado e analisadas em um espectrômetro de RMN de 23 MHz (MARAN Ultra 23, Resonance/Oxford-UK). Foram realizadas medidas de T_1 , empregando a técnica de inversão-recuperação, usando as condições descritas na Tabela 4. As medidas de T_1 foram realizadas com o objetivo de detectar a presença de domínios de mobilidade diferentes existentes nas amostras. Também foram realizadas medidas de T_2 , neste mesmo equipamento, empregando a técnica CPMG, usando as condições descritas na Tabela 5. As medidas de T_2 foram realizadas com o objetivo de detectar os domínios rígidos existentes nas amostras. Os dados, tanto de T_1 como de T_2 foram gerados utilizando os programas WINDXP[®] e WINFIT[®], próprios do equipamento. As análises de T_1 foram feitas em triplicata para cada amostra.

Tabela 4. Parâmetros utilizados para obtenção do tempo de relaxação longitudinal do núcleo de ^1H

Parâmetros	Determinação de $T_1\text{H}$
Frequência de observação	23 MHz
Largura do pulso de 90°	7,3 - 7,7 μs
Largura do pulso de 180°	14,6 - 15,4 μs
Intervalo entre os pulsos	5 s
Faixa de τ	10 - 10.000.000 μs
Número de pontos	40
Número de acúmulos para cada ponto	4

Tabela 5. Parâmetros utilizados para obtenção do tempo de relaxação transversal do núcleo de ^1H

Parâmetros	Determinação de $T_2\text{H}$
Frequência de observação	23 MHz
Largura do pulso de 90°	7,3 - 7,7 μs
Largura do pulso de 180°	14,6 - 15,4 μs
Intervalo entre os pulsos	5 s
Valor de τ	50 μs
Número de pontos	40
Número de acúmulos para cada ponto	4096

4.6. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS BINÁRIAS

4.6.1. Preparação das misturas envolvendo PVP e colágeno

Nesta etapa (Figura 13), tanto a PVP como o colágeno foram pesados, de acordo com as proporções especificadas na Tabela 6. Primeiramente dissolveu-se a PVP em 50 mL de água, em erlemeyer de 250 mL, e posteriormente se adicionou o colágeno, sempre em agitação constante e à temperatura ambiente. As misturas permaneceram em agitação constante por 24 horas, sendo vertidas em placas de

petri e posteriormente levadas em estufa, de circulação forçada de ar, a 50°C por 48 horas, para formação dos filmes, que se apresentaram opacos, quebradiços e de coloração amarelo clara. Estes filmes foram então, triturados em moinho de bolas e armazenados em dessecador.

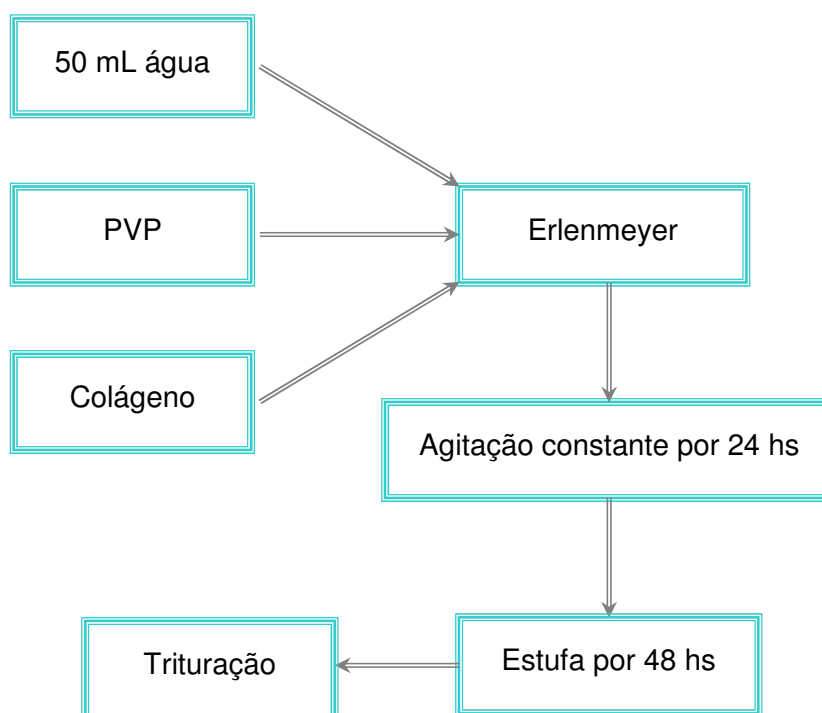


Figura 13. Etapas da preparação das misturas binárias envolvendo PVP e colágeno

Tabela 6. Proporções de PVP e colágeno na preparação das misturas binárias

	M1	M2	M3
PVP	95	90	80
Colágeno	5	10	20

4.6.2. Preparação das misturas envolvendo farelo do cumbaru e PVP

Nesta etapa (Figura 14) foi feita a solubilização da PVP em água, de acordo com as proporções especificadas na Tabela 7. As soluções foram mantidas em agitação por 24 horas. Paralelamente foram preparadas soluções de farelo de cumbaru em água, de concentração 70g/L, que foram mantidas em agitação constante e aquecidas à

temperatura de aproximadamente 100°C por 4 horas, utilizando para isso uma placa de aquecimento, banho de silicone, agitador magnético e condensador com refluxo. Nos 10 minutos finais do aquecimento, as soluções de PVP foram adicionadas às de farelo de cumbaru e foi feito banho de gelo logo em seguida. Quando as misturas atingiram a temperatura ambiente, foram mantidas em agitação constante por 24 horas. Posteriormente foram vertidas em placas de petri e levadas em estufa, de circulação forçada de ar, a 70°C por 48 horas para formação dos filmes, que se apresentaram opacos, quebradiços e de coloração bege. Os filmes foram então, triturados em moinho de bolas e armazenados em dessecador.

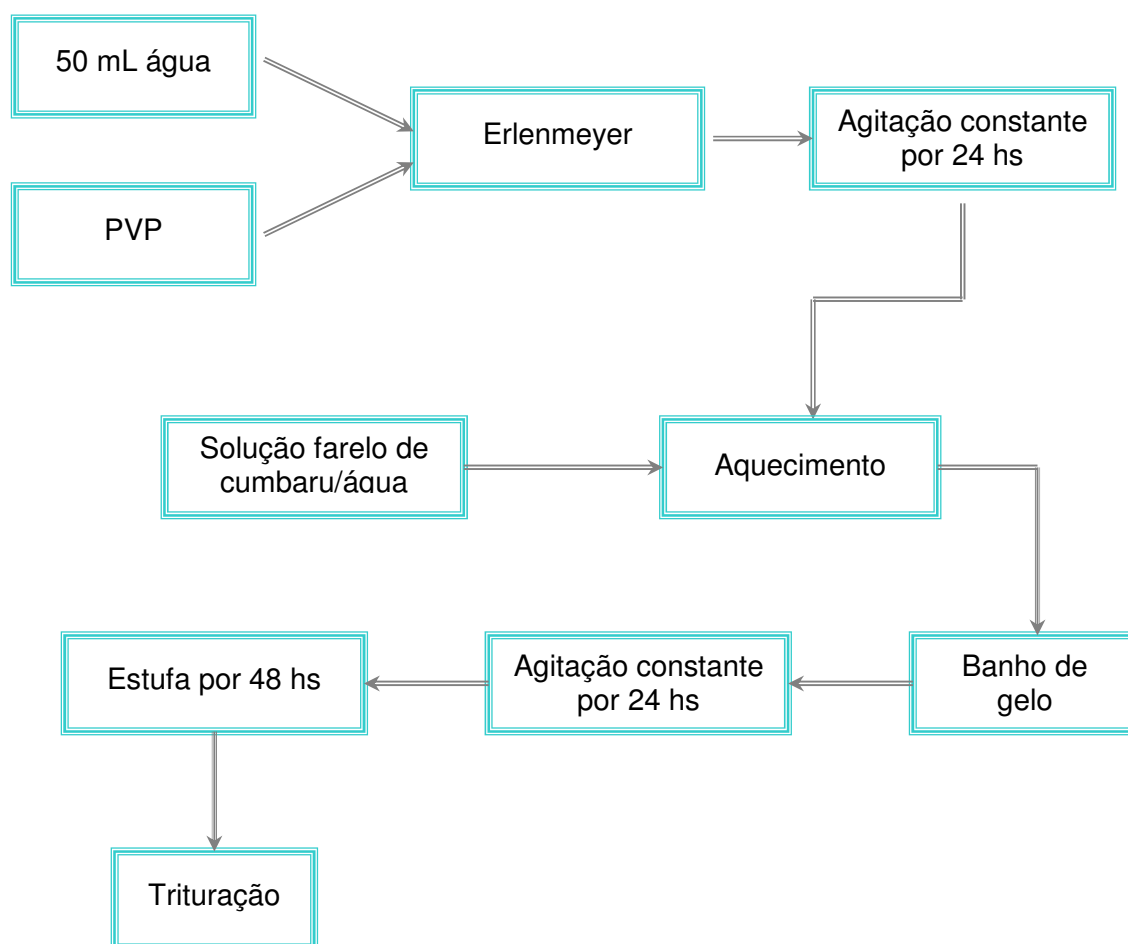


Figura 14. Etapas da preparação das misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e PVP

Tabela 7. Proporções de farelo do cumbaru e PVP na preparação das misturas binárias

	M4	M5	M6
Cumbaru	90	80	70
PVP	10	20	30

4.6.3. Preparação das misturas envolvendo farelo do cumbaru e colágeno

Estas misturas foram preparadas conforme o fluxograma da Figura 15 e do mesmo modo como descrito na seção 4.6.2. As proporções de colágeno utilizadas estão especificadas na Tabela 8.

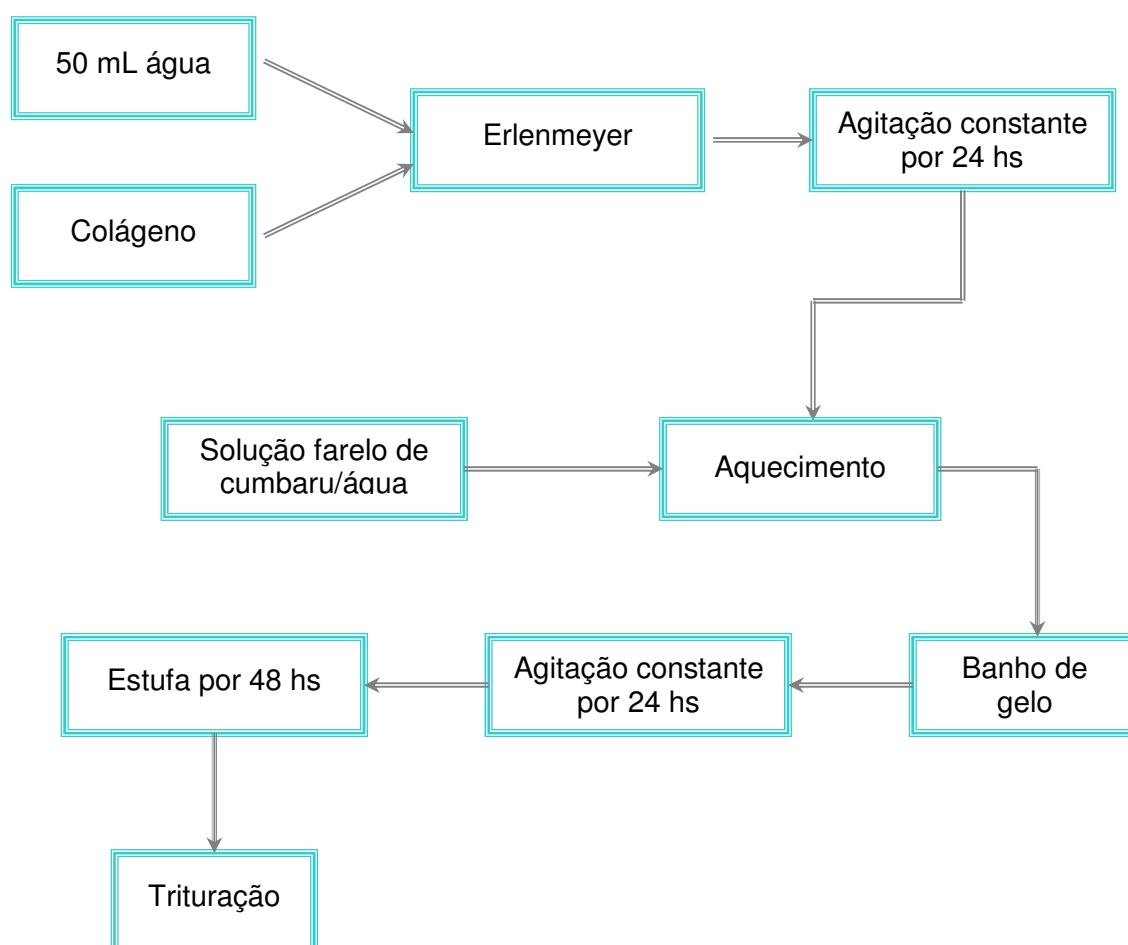


Figura 15. Etapas da preparação das misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e colágeno

Tabela 8. Proporções de farelo do cumbaru e colágeno na preparação das misturas binárias

	M7	M8	M9
Cumbaru	95	80	70
Colágeno	5	20	30

4.7. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS BINÁRIAS

As misturas binárias foram caracterizadas por análise térmica, espectroscopia de RMN de alto campo (^{13}C CPMAS) e espectroscopia de RMN de baixo campo, usando as mesmas condições experimentais descritas nas seções 4.5.1 (4.5.1.1 e 4.5.1.2), 4.5.2 (4.5.2.1) e 4.5.3, respectivamente.

4.8. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS

A preparação das misturas ternárias foi realizada como descrito no fluxograma da Figura 16. A PVP foi misturada ao colágeno de acordo com as proporções especificadas na Tabela 9 e como já descrito na seção 4.6.1. Paralelamente foram preparadas soluções de farelo de cumbaru em água, de concentração 70g/L, que foram mantidas em agitação constante e aquecidas à temperatura de aproximadamente 100°C por 4 horas, utilizando para isso uma placa de aquecimento, banho de silicone, agitador magnético e condensador com refluxo. Nos 10 minutos finais do aquecimento, as soluções de PVP/colágeno foram adicionadas às de farelo de cumbaru e foi feito banho de gelo logo em seguida. Quando as misturas atingiram a temperatura ambiente, foram mantidas em agitação constante por 24 horas. Posteriormente foram vertidas em placas de petri e levadas em estufa, de circulação forçada de ar, a 70°C por 48 horas para formação dos filmes, que se apresentaram opacos, quebradiços e de coloração bege. Os filmes foram então, triturados em moinho de bolas e armazenados em dessecador.

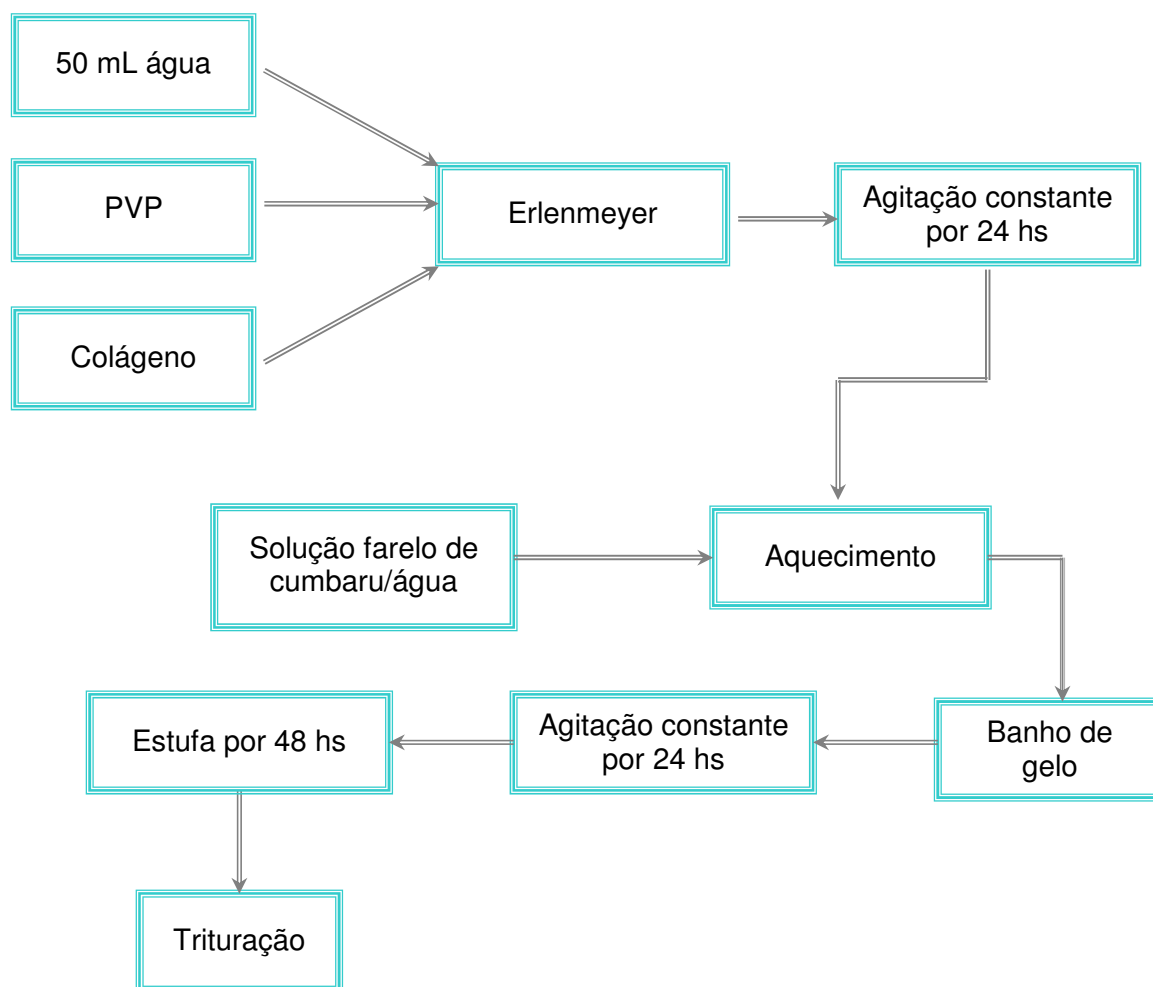


Figura 16. Etapas da preparação das misturas ternárias

Tabela 9. Proporções de farelo do cumbaru, PVP e colágeno na preparação das misturas ternárias

	M10	M11	M12
Cumbaru	90	80	70
PVP	5	15	25
Colágeno	5	5	5

4.9. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS

As misturas ternárias foram caracterizadas por análise térmica, espectroscopia de RMN de alto campo (^{13}C CPMAS e ^1H HRMAS) e espectroscopia de RMN de baixo

campo, conforme especificado no fluxograma da Figura 12 da seção 4.5, usando as mesmas condições experimentais descritas nas seções 4.5.1 (4.5.1.1 e 4.5.1.2), 4.5.2 (4.5.2.1 e 4.5.2.2) e 4.5.3, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES ISOLADOS

As amostras (semente e farelo do cumbaru, PVP e colágeno) foram caracterizadas por análise térmica, espectroscopia de RMN de alto campo e espectroscopia de RMN de baixo campo.

5.1.1. Caracterização da semente e do farelo do cumbaru

A semente e o farelo do cumbaru foram analisados por TG e DSC e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.1.1.1. Análise Térmica

5.1.1.1.1. Análise Termogravimétrica

A Figura 17 mostra as curvas de TG e DTG obtidas para a semente do cumbaru. De 30°C até 150°C ocorreu uma perda de massa de 4,4%, que foi atribuída à perda de umidade. A temperatura em que a velocidade de perda de massa se torna acentuada foi de 202°C. De acordo com resultados obtidos em outros estudos (FARIA *et al*, 2002; FONTANARI *et al*, 2006; RAJAN *et al*, 2008), os três picos de DTG centrados em 225°C, 309°C e 399°C, se referem à degradação térmica das proteínas, dos polissacarídeos (amido e fibras) e do óleo, respectivamente. Portanto, estes são os constituintes majoritários presentes na semente do cumbaru. O pico referente à degradação do óleo registrou também a temperatura em que a velocidade de degradação das amostras foi máxima; onde aproximadamente 50% da massa foi eliminada. O processo de perda de massa continuou de forma desacelerada e ao atingir a temperatura de 700°C foi observada a formação de 12,1% de resíduo.

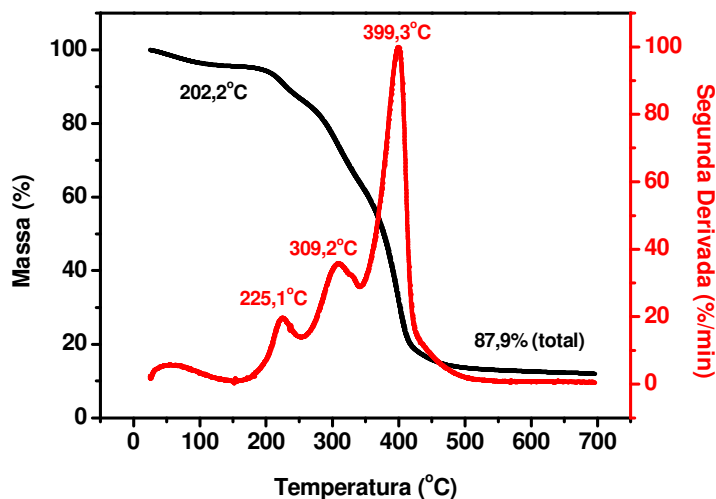


Figura 17. Curvas de TG e DTG da semente do cumbaru

A Figura 18 mostra as curvas de TG e DTG obtidas para o farelo do cumbaru. De 30°C até 150°C ocorreu uma perda de massa de 6,9%, que foi atribuída à perda de umidade. A temperatura em que a velocidade de perda de massa se torna acentuada foi de 203°C. Os dois picos de DTG em 225°C e 309°C se referem à degradação térmica das proteínas e dos polissacarídeos (amido e fibras), respectivamente. Observa-se ainda um ombro próximo a 400°C, que se deve provavelmente à degradação de uma pequena quantidade de óleo que tenha permanecido na amostra mesmo após o processo de extração. O último pico, em 309°C, é referente à temperatura em que a velocidade de degradação das amostras foi máxima; onde aproximadamente 50% da massa foi eliminada. O processo de perda de massa continuou de forma desacelerada e ao atingir a temperatura de 700°C foi observada a formação de 20,2% de resíduo.

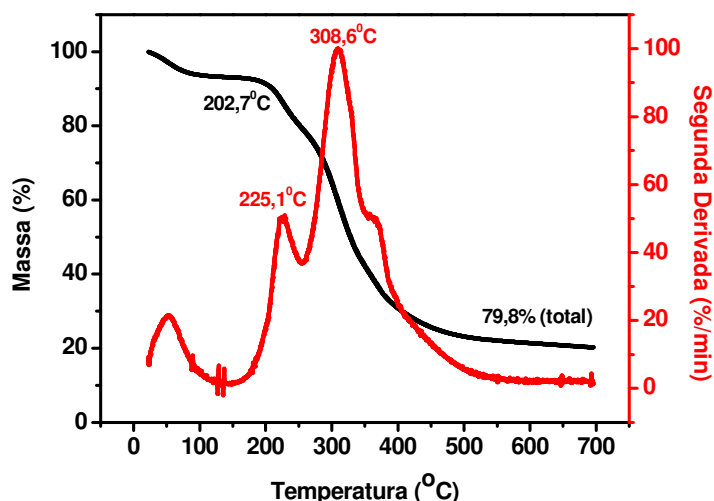


Figura 18. Curvas de TG e DTG do farelo do cumbaru

5.1.1.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

A análise por DSC foi realizada com o objetivo de determinar as transições de fase ocorridas nos componentes envolvidos na mistura, visto que este parâmetro é de grande importância quando se deseja avaliar a miscibilidade dos constituintes presentes em misturas poliméricas.

No caso da semente e do farelo do cumbaru não foi possível determinar por DSC as transições de fase ocorridas, porque quando se trata de materiais naturais é difícil a determinação destes parâmetros.

5.1.1.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo

A semente e o farelo do cumbaru foram analisados por RMN de alto campo, pelas técnicas de ^{13}C CPMAS e ^1H HRMAS e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.1.1.2.1. Análise por RMN de ^{13}C CPMAS

A análise por RMN de ^{13}C CPMAS é uma técnica que observa todos os tipos de núcleo de carbono-13, em especial os rígidos. Os espectros obtidos para a semente e o farelo do cumbaru (Figuras 19 e 20) mostram sinais bastante alargados, o que

indica que as amostras analisadas são amorfas. Nestes espectros observa-se um sinal em torno de 173 ppm referente ao grupo carbonila; sinais na região de 60 a 105 ppm, provenientes de núcleos de carbono ligados a heteroátomos (oxigênio) e de C anomérico; e na faixa de 25 a 40 ppm, referente a grupos metílicos, metilênicos e metínicos. Este assinalamento está de acordo com estudos realizados em outros polissacarídeos (CHEETHAM,1998; GIDLEY, 1988; GIDLEY, 1996).

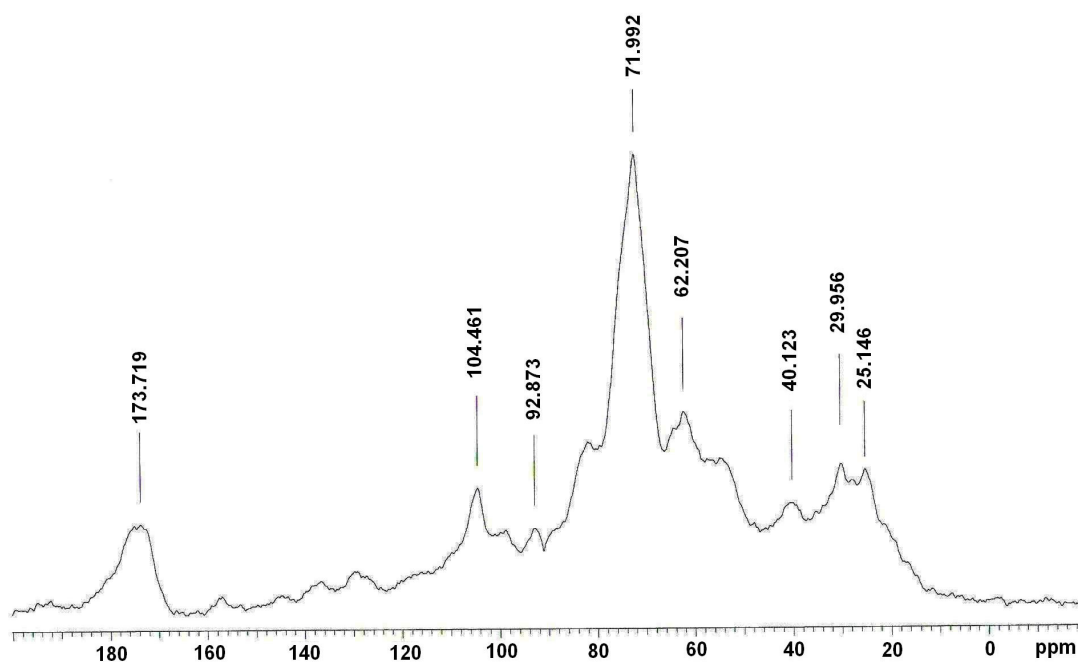


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C da semente do cumbaru obtido por CPMAS

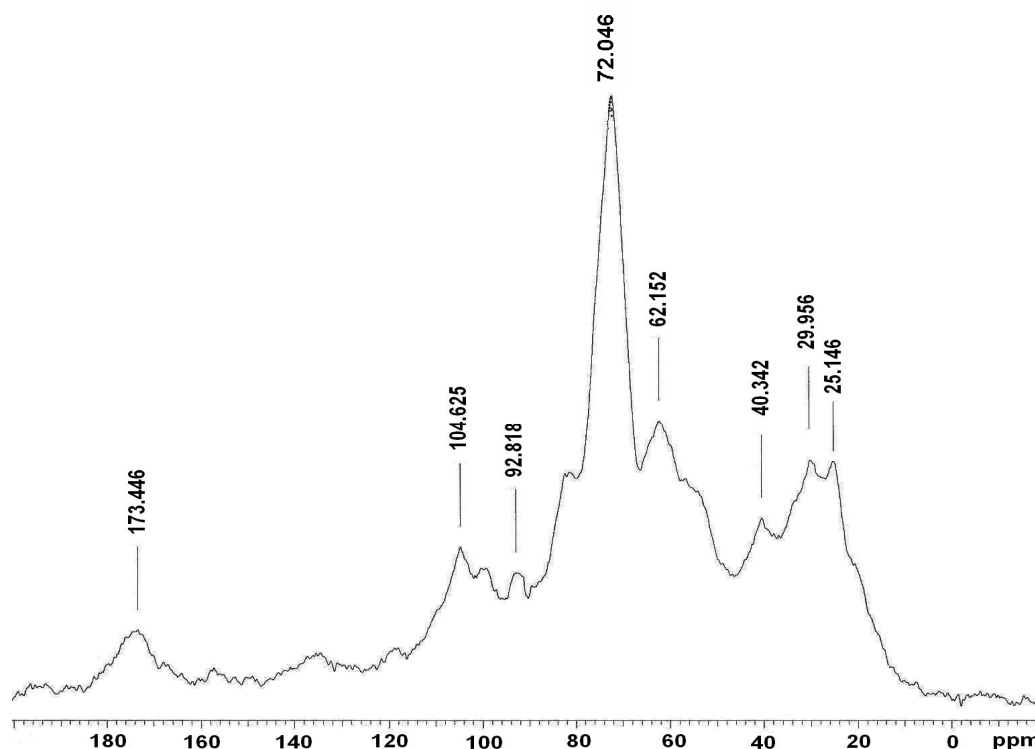


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do farelo do cumbaru obtido por CPMAS

O experimento de variação do tempo de contato durante a polarização cruzada (Figuras 21 e 22) permitiu calcular o tempo de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório (Tabela 10).

A partir das Figuras 21 e 22 tem-se que os sinais de maior intensidade estão concentrados nos tempos de contato de 800 a 2000 μs , sendo que o melhor tempo de contato foi o de 800 μs , tanto para a semente como para o farelo do cumbaru. Como núcleos de ^{13}C em ambientes de baixa mobilidade apresentam sinais mais intensos em tempos de contato curtos, esse resultado indica que as amostras apresentam rigidez molecular.

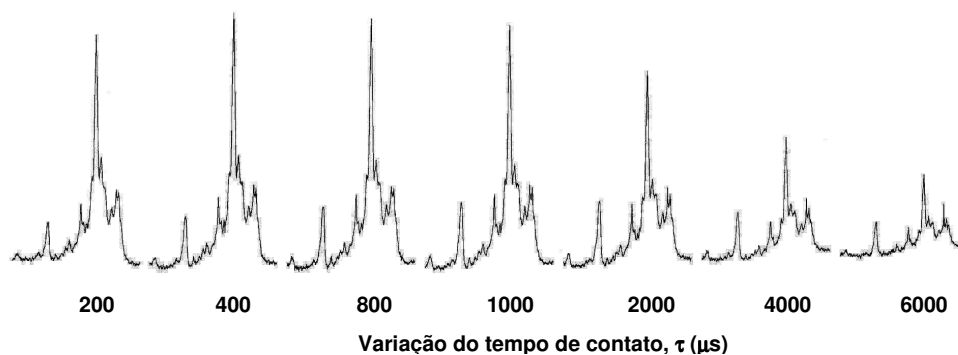


Figura 21. Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS da semente do cumbaru

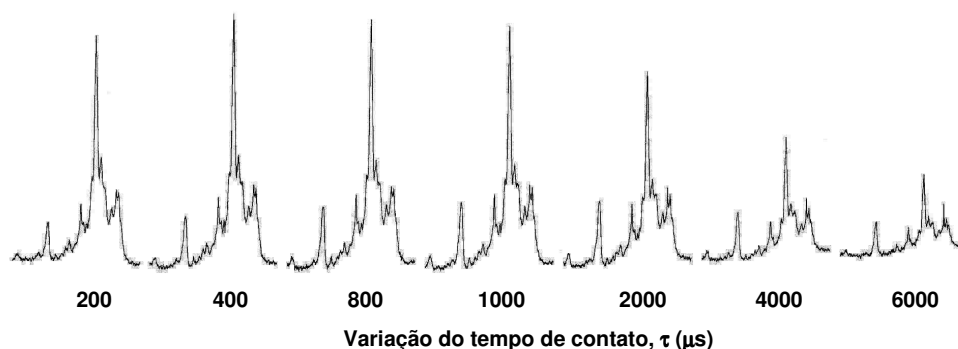


Figura 22. Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS do farelo do cumbaru

Tabela 10. Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para a semente e o farelo do cumbaru

	δ (ppm)							
Amostra	173	104	92	72	62	40	29	25
	$T_{1\rho\text{H}}$ ($\times 10^3 \mu\text{s}$)							
Semente	5,2	3,8	2,0	3,9	4,2	4,1	4,8	4,2
Farelo	11,4	4,5	2,2	2,5	3,0	4,5	3,7	3,9

De acordo com os valores de $T_{1\rho\text{H}}$ determinados, pode-se observar um aumento significativo no valor de tempo de relaxação encontrado para a região da carbonila

(173 ppm). Isso se deve à presença do óleo que está em grande quantidade na semente, ocasionando maiores interações. No caso do farelo do cumbaru, as cadeias estão mais livres e afastadas, ocorrendo assim, menos interações, o que justifica o aumento no valor de $T_{1\rho H}$.

Os valores de $T_{1\rho H}$ obtidos para os demais deslocamentos químicos não apresentaram diferenças significativas.

5.1.1.2.2. Análise por RMN de 1H HRMAS

O espectro obtido para a semente do cumbaru (Figura 23) mostra sinais na região de 5,0 a 5,5 ppm referente aos 1H ligados ao carbono anomérico; na faixa de 4,0 a 4,5 ppm referente a 1H dos grupamentos CH-OH; na faixa de 3,0 a 4,0 ppm, que são devido aos sinais dos núcleos de 1H dos grupos CH₂-OH; e na região de 0,5 a 3,0 ppm, referente aos núcleos de hidrogênio da fração oleosa.

O espectro obtido para o farelo do cumbaru (Figura 24) mostra sinais na região de 5,0 a 5,5 ppm devido aos 1H ligados ao carbono anomérico; de 4,0 a 4,5 ppm referente aos 1H dos grupamentos CH-OH; na região de 3,0 a 4,0 ppm, que se referem aos 1H dos grupos CH₂-OH e mostra os sinais referentes à fração oleosa com intensidade bem menor, quando comparado à semente, na região de 0,5 a 3,0 ppm, devido ao processo de extração ter sido eficiente. Estes assinalamentos estão de acordo com resultados obtidos em estudos anteriores (BOCK, 1988; CHOI, 2003; DUUS, 1994; NASCIMENTO, 2006).

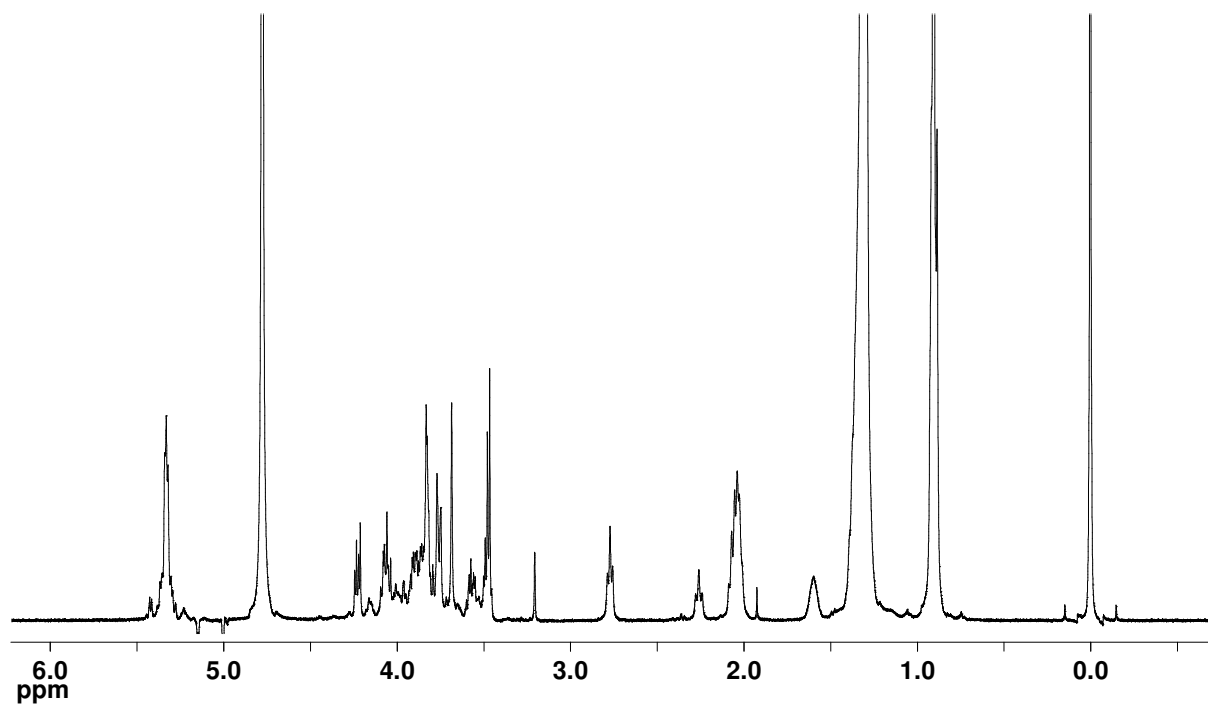


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H da semente do cumbaru obtido por HRMAS

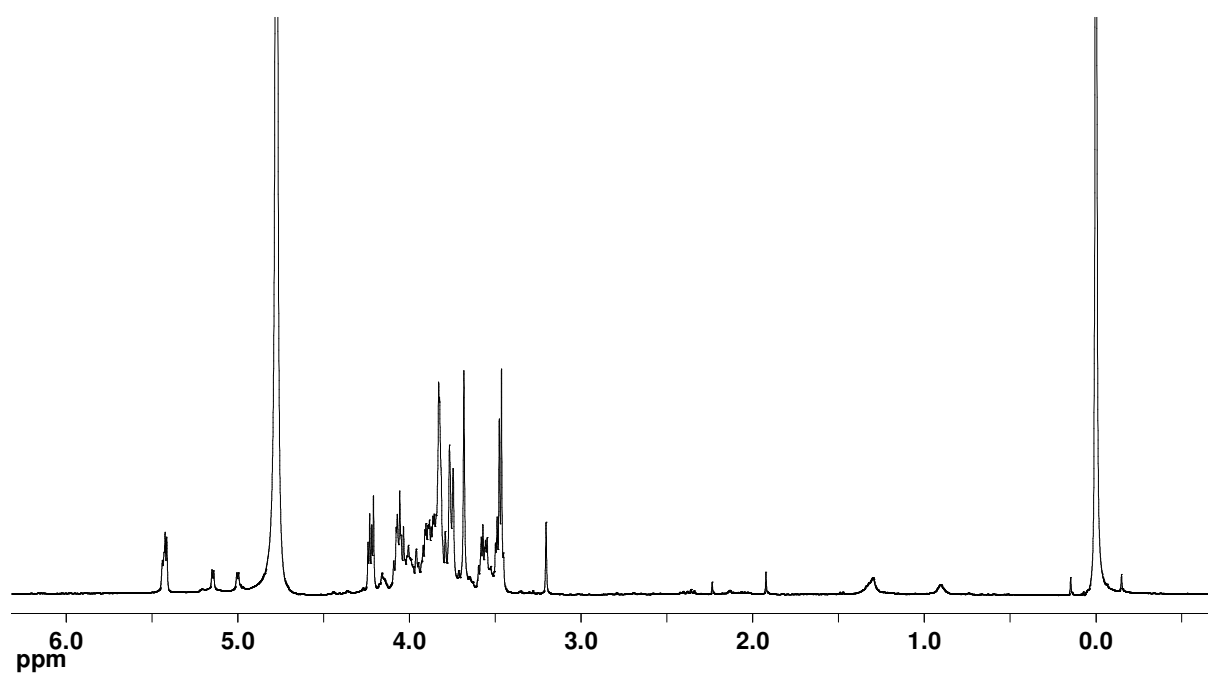


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H do farelo do cumbaru obtido por HRMAS

5.1.1.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo

A semente e o farelo do cumbaru foram analisados por RMN de baixo campo, realizando medidas de relaxação longitudinal e transversal no hidrogênio e os resultados são apresentados e discutidos na seção seguinte.

5.1.1.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H

As medidas de tempo de relaxação longitudinal e transversal do ^1H foram usadas para caracterizar a dinâmica molecular dos componentes isolados.

Através das medidas de relaxação longitudinal ($T_1\text{H}$) pode ser observado pela Figura 25 (a) que a semente do cumbaru apresentou três regiões de mobilidade distintas, sendo duas regiões de alta mobilidade ($0,3 \times 10^3$ e $4 \times 10^3 \mu\text{s}$) mostradas na Tabela 11, que se referem respectivamente à relaxação dos núcleos de hidrogênio da água e do óleo, presentes na semente; e a terceira, que representa a região de mobilidade mais restrita ($144 \times 10^3 \mu\text{s}$) referente à relaxação dos núcleos de hidrogênio dos polissacarídeos (amido e fibras) e das proteínas. Já o farelo do cumbaru apresentou duas regiões de mobilidade distintas, sendo uma de alta mobilidade ($1,5 \times 10^3 \mu\text{s}$) que se refere à relaxação dos núcleos de hidrogênio da água, e outra, de mobilidade restrita ($84 \times 10^3 \mu\text{s}$) referente aos polissacarídeos (amido e fibras) e proteínas.

Ao comparar os valores de $T_1\text{H}$ obtidos para os domínios rígidos da semente e do farelo do cumbaru (Tabela 11), observa-se que o farelo do cumbaru apresentou um valor menor, indicando que houve um aumento na mobilidade da amostra após a extração do óleo, o que confirma os dados obtidos por $T_{1\rho}\text{H}$, que mostra que o óleo presente na semente ocasiona um maior número de interações entre os constituintes. Com relação à intensidade dos domínios, observa-se que os rígidos estão presentes em maior proporção nas amostras, indicando que eles comandam o processo total de relaxação.

Através do $T_1\text{H}_{(1\text{ FIT})}$ observa-se um decréscimo no tempo de relaxação obtido para o farelo do cumbaru quando comparado à semente, o que confirma os dados obtidos por $T_1\text{H}$ e anteriormente por $T_{1\rho}\text{H}$.

Nestas amostras também foi realizada a medida de relaxação transversal (T_2H), com a finalidade de detectar os domínios rígidos existentes na semente e no farelo do cumbaru. A Figura 25(b) mostra a curva de distribuição obtida por T_2H para o farelo do cumbaru onde foi observada a presença de três domínios rígidos, provavelmente referente aos constituintes presentes no estado sólido, que são: amido, fibras e proteínas. No caso da semente não foi possível detectar estes domínios, provavelmente, porque ela é constituída por uma quantidade bastante significativa de óleo, o que dificulta a detecção.

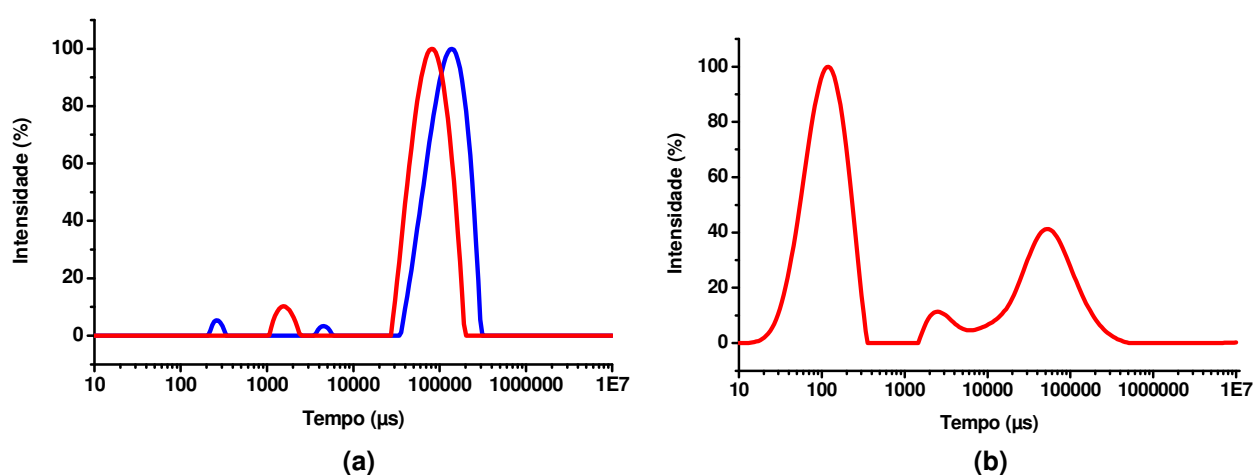


Figura 25. Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: (a) T_1H e (b) T_2H para as amostras: (—) semente e (—) farelo do cumbaru

Tabela 11. Valores de T_1H e T_2H para a semente e o farelo do cumbaru obtidos através do tratamento das curvas de distribuição

Amostra	T_1H ($\times 10^3 \mu s$)	Intensidade (%)	T_1H ($_{1 FIT}$) ($\times 10^3 \mu s$)
Semente	0,3	3	115
	4	4	
	144	93	
Farelo	1,5	7	73
	84	93	

nd – não determinado

5.1.2. Caracterização da Poli(vinilpirrolidona)

5.1.2.1. Análise Térmica

A poli(vinilpirrolidona) foi analisada por TG e DSC e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.1.2.1.1. Análise Termogravimétrica

A Figura 26 mostra as curvas de TG e DTG obtidas para a PVP. De 30°C a 150°C, foi observada uma perda de massa de 8,1%, que foi atribuída à perda de umidade. A temperatura em que a velocidade de perda de massa se torna acentuada foi em 409°C. Em 436°C a velocidade de degradação da PVP foi máxima, como pôde ser observado pela curva de DTG. O processo de perda de massa se deu até 700°C e ao atingir esta temperatura, pôde ser observado que não houve formação de resíduo.

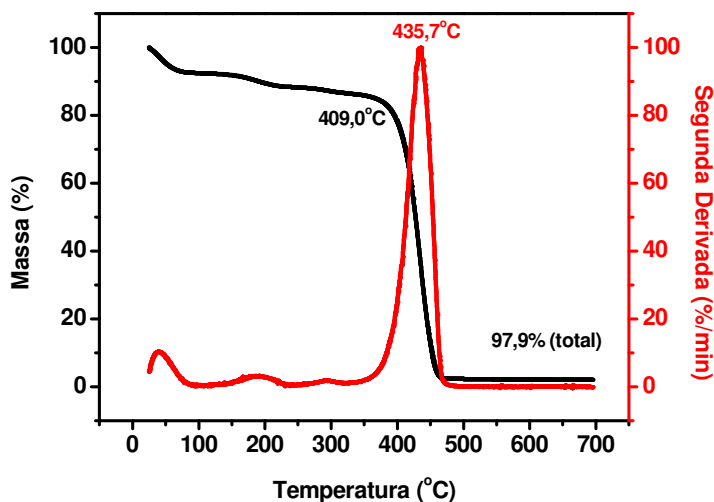


Figura 26. Curvas de TG e DTG da PVP

5.1.2.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

A PVP foi analisada por DSC e o resultado obtido pode ser observado na Figura 27.

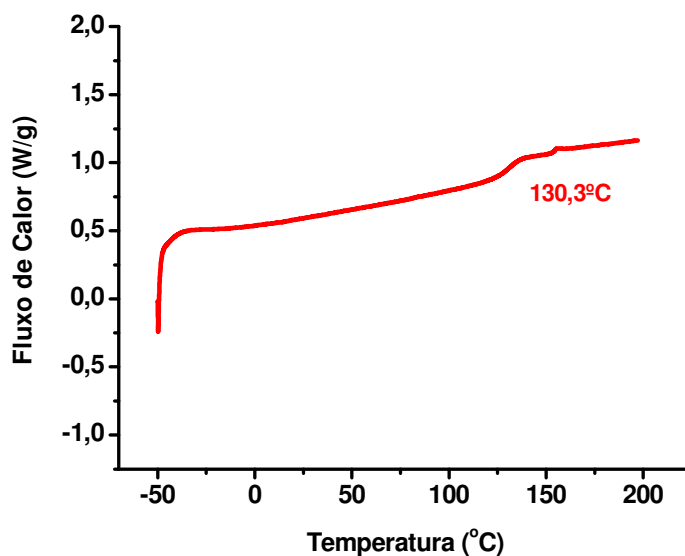


Figura 27. Curva de DSC da PVP

O termograma obtido a partir do DSC foi retirado do segundo aquecimento e foi possível observar a temperatura de transição vítrea (T_g) da PVP, que é de aproximadamente 130°C.

5.1.2.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo

A PVP foi analisada por RMN de alto campo, pelas técnicas de ^{13}C CPMAS e ^1H HRMAS e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.1.2.2.1. Análise por RMN de ^{13}C CPMAS

O espectro obtido para a PVP (Figura 28) apresenta um sinal em 175 ppm referente ao carbono da carbonila; um sinal em 43 ppm que se refere ao grupamento CH_2 da região alifática; outro sinal em 32 ppm, que é devido ao grupamento CH da região alifática e aos grupamentos CH_2 do ciclo, vizinhos à carbonila e ao nitrogênio; e um sinal em 19 ppm, referente ao outro grupamento CH_2 do ciclo.

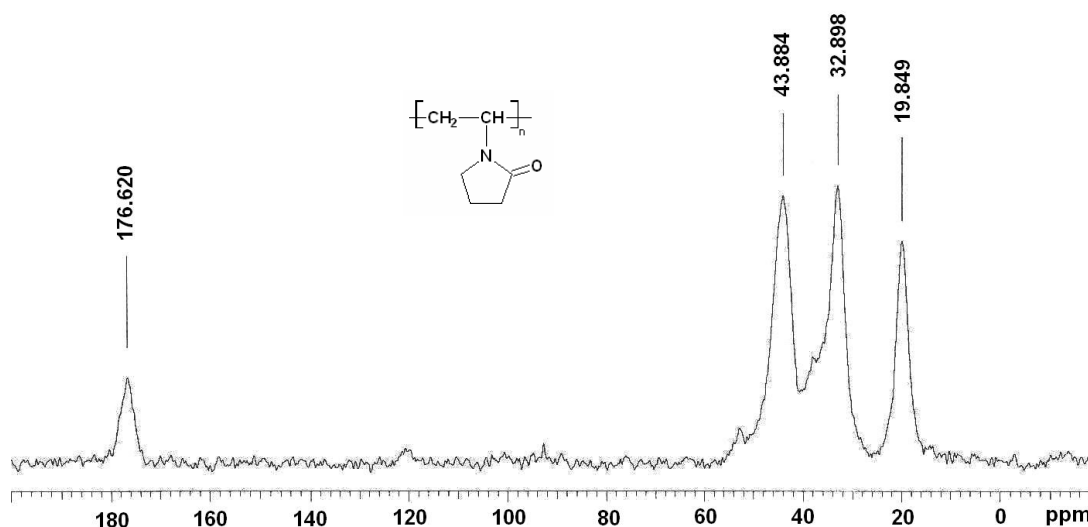


Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C da PVP obtido por CPMAS

A partir da Figura 29 tem-se que os sinais de maior intensidade estão concentrados nos tempos de contato de 800 a 2000 μs , sendo que o melhor tempo de contato foi o de 1000 μs , indicando que a amostra apresenta rigidez estrutural, devido à ocorrência de interações intermoleculares.

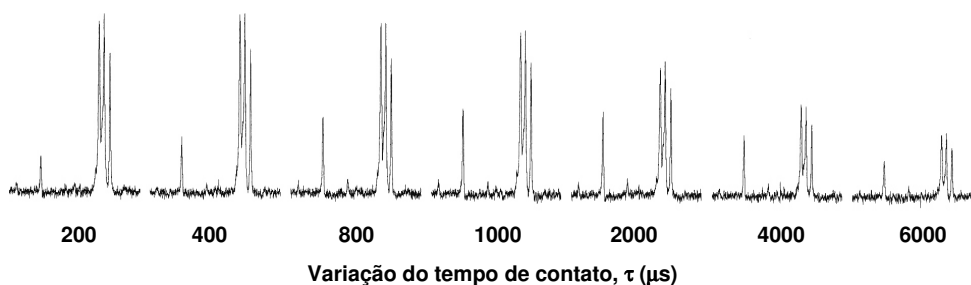


Figura 29. Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS da PVP

De acordo com a Tabela 12 não são observadas diferenças significativas entre os tempos de relaxação encontrados para os diferentes deslocamentos químicos, mostrando que a PVP é constituída por núcleos de carbono de mobilidades semelhantes, provavelmente devido à homogeneidade da organização estrutural.

Tabela 12. Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para a PVP

Amostra	δ (ppm)			
	176	43	32	19
	$T_{1\rho\text{H}}$ ($\times 10^3 \mu\text{s}$)			
PVP	4,8	3,9	4,6	5,1

5.1.2.2.2. Análise por RMN de ^1H HRMAS

O espectro obtido para a PVP (Figura 30) mostra sinais na faixa de 3,0 a 6,0 ppm que são referentes aos hidrogênios dos grupamentos CH-N e CH₂, vizinho à carbonila; na faixa de 2,0 a 3,0 ppm, devido aos hidrogênios dos grupos CH₂ do ciclo; e sinais na faixa de 1,0 a 2,0 ppm, referente aos hidrogênios dos grupamentos CH₂ da região alifática.

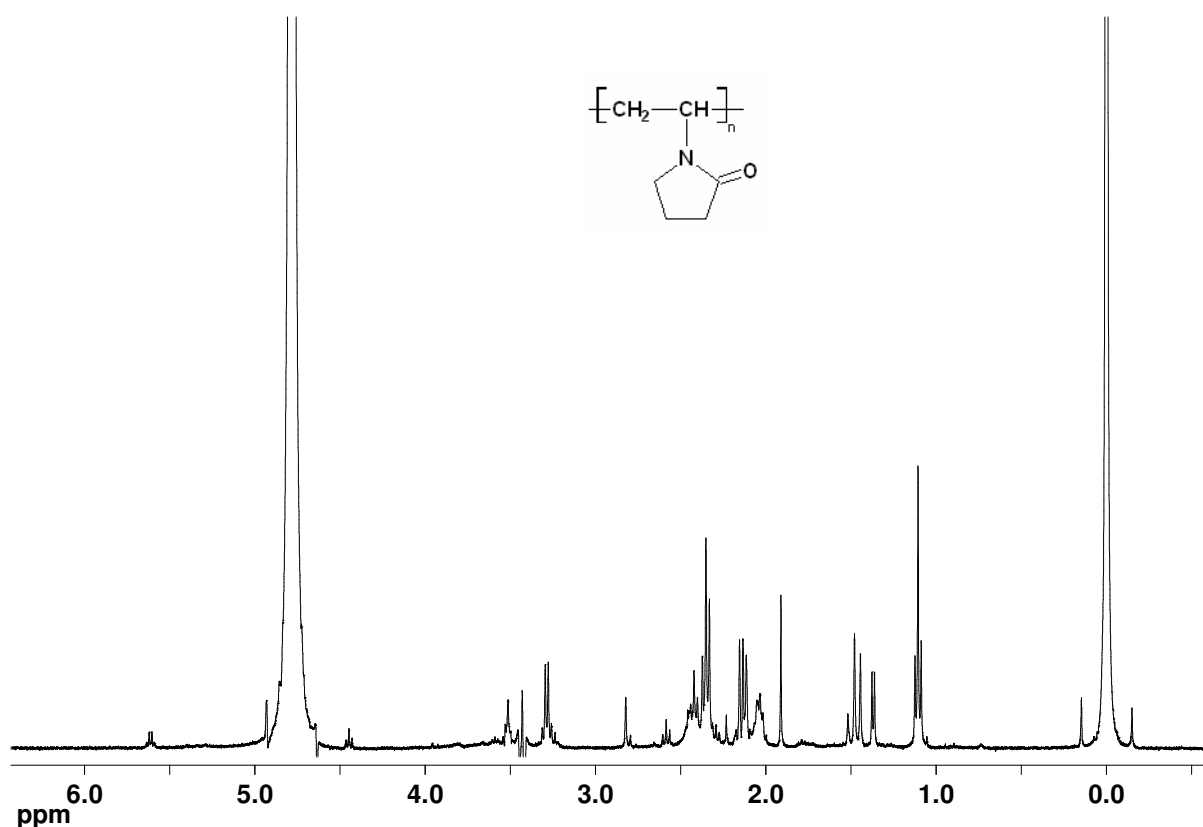


Figura 30. Espectro de RMN de ^1H da PVP obtido por HRMAS

5.1.2.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo

A PVP foi analisada por RMN de baixo campo, realizando medidas de relaxação longitudinal e transversal no hidrogênio e os resultados são apresentados e discutidos na seção seguinte.

5.1.2.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H

A Figura 31(a) mostra as curvas de distribuição obtidas por $T_1\text{H}$, onde pode ser observado que a PVP apresentou duas regiões de mobilidade distintas, sendo uma de maior mobilidade, cujo tempo de relaxação foi de $3 \times 10^3 \mu\text{s}$, conforme mostrado na Tabela 13, que se refere à relaxação dos núcleos de hidrogênio da água e outro domínio, de mobilidade mais restrita ($141 \times 10^3 \mu\text{s}$), referente à relaxação dos núcleos de hidrogênio das cadeias do polímero. Além disso, observa-se que o domínio rígido está presente em maior proporção, indicando que ele é quem comanda o processo de relaxação.

A partir da curva da Figura 31(b), foi obtido o valor de $T_2\text{H}$, onde pode ser observada a presença de apenas um domínio rígido, que foi de $0,65 \times 10^3 \mu\text{s}$, referente à relaxação dos núcleos de hidrogênio das cadeias do polímero, o que confirma os dados obtidos por $T_1\text{H}$.

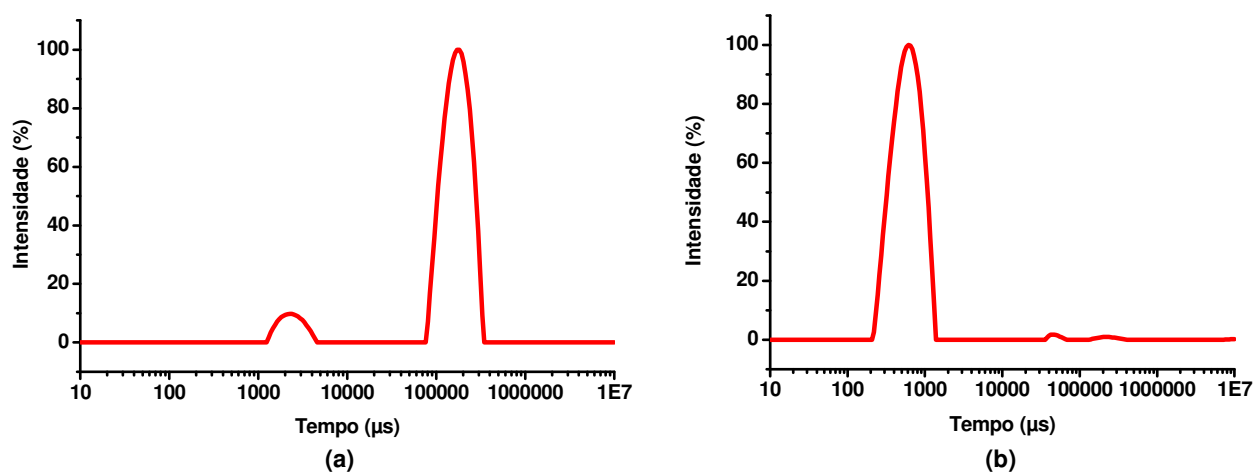


Figura 31. Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo para a PVP: **(a)** $T_1\text{H}$ e **(b)** $T_2\text{H}$

Tabela 13. Valores de T_1H e T_2H para a PVP obtidos através do tratamento das curvas de distribuição

Amostra	T_1H ($\times 10^3 \mu s$)	Intensidade (%)	$T_1H_{(1\text{ FIT})}$ ($\times 10^3 \mu s$)	$T_2H_{(1\text{ FIT})}$ (μs)
PVP	3 141	8 92	133	650

5.1.3. Caracterização do Colágeno

5.1.3.1. Análise Térmica

O colágeno foi analisado por TG e DSC e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.1.3.1.1. Análise Termogravimétrica

A Figura 32 mostra as curvas de TG e DTG obtidas para o colágeno. De 30°C a 150°C, foi observada uma perda de massa de 7,2%, que foi atribuída à perda de umidade. A temperatura em que a velocidade de perda de massa se torna acentuada foi em 257°C. Em 322°C, a velocidade de degradação da amostra foi máxima, como pode ser observado pela curva de DTG. O processo de perda de massa se deu até 700°C e ao atingir esta temperatura, observou-se a formação de 19,8% de resíduo.

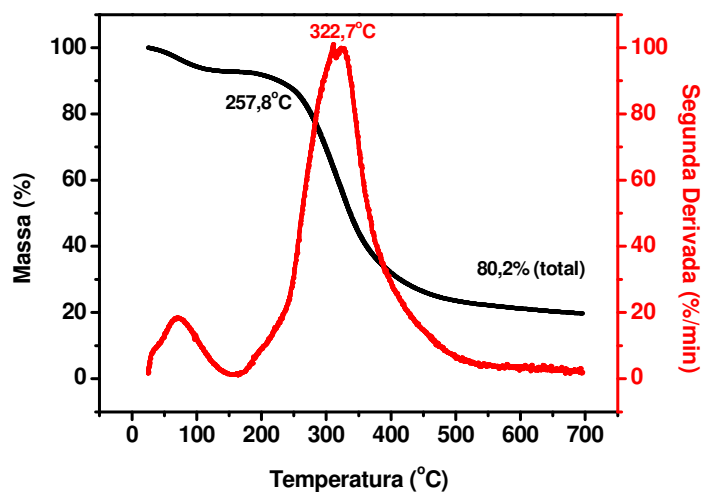


Figura 32. Curvas de TG e DTG do colágeno

5.1.3.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

O colágeno foi analisado por DSC e o resultado pode ser observado na Figura 33.

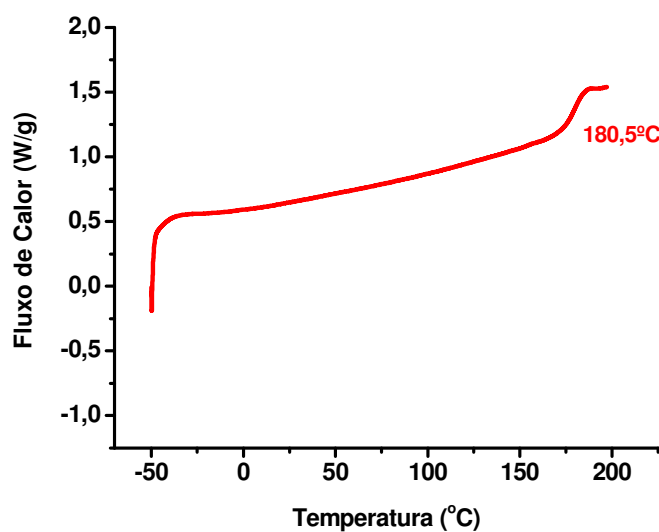


Figura 33. Curva de DSC do colágeno

O termograma obtido a partir do DSC foi retirado do segundo aquecimento e foi possível observar a temperatura de desnaturalização do colágeno (FONTANARI *et al.*, 2006), que ocorreu em aproximadamente 180°C.

5.1.3.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo

O colágeno foi analisado por RMN de alto campo, pelas técnicas de ^{13}C CPMAS e ^1H HRMAS e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.1.3.2.1. Análise por RMN de ^{13}C CPMAS

O espectro (Figura 34) obtido para o colágeno apresenta sinais em: 174 ppm, referente aos grupamentos carbonila; em torno de 70 ppm, que se refere à grupamentos C–OH; em 60 ppm, proveniente de grupamentos CH ligado à carbonila; e na região de 26 a 42 ppm, referente aos grupamentos CH_2 .

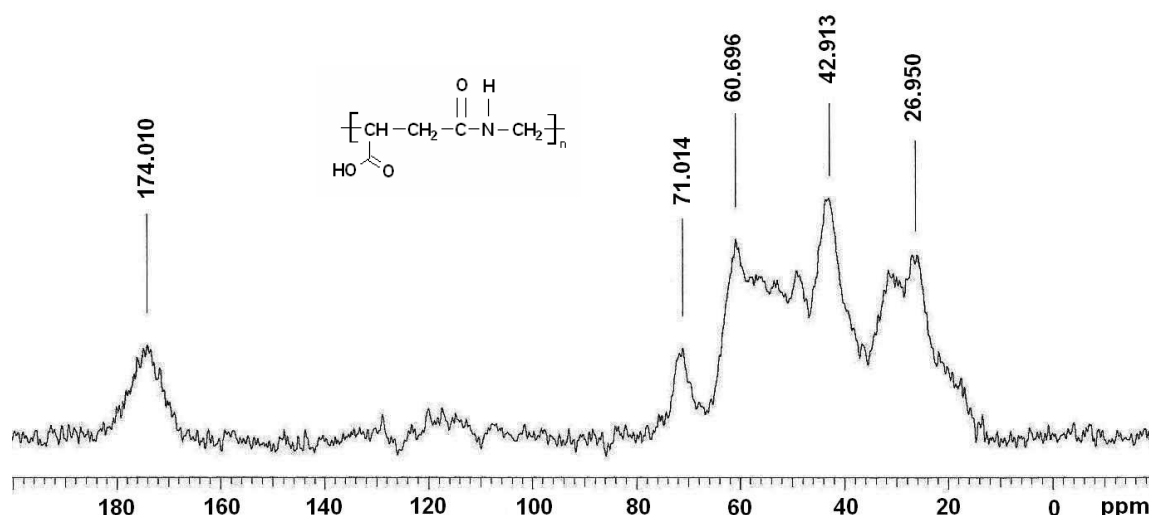


Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C do colágeno obtido por CPMAS

A partir da Figura 35 tem-se que os sinais de maior intensidade estão concentrados nos tempos de contato de 400 a 1000 μs , sendo que o melhor tempo de contato foi o de 800 μs , indicando que o colágeno apresenta rigidez molecular, devido à ocorrência de interações intermoleculares.

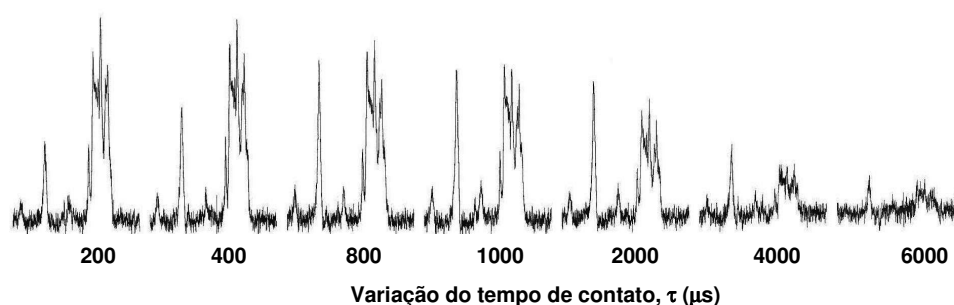


Figura 35. Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS do colágeno

De acordo com a Tabela 14 não são observadas diferenças significativas entre os valores encontrados para os diferentes deslocamentos químicos. Os baixos valores de $T_{1\rho\text{H}}$ obtidos confirmam a rigidez molecular apresentada pelo colágeno.

Tabela 14. Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para o colágeno

	δ (ppm)				
Amostra	174	71	60	42	26
	$T_{1\rho\text{H}}$ ($\times 10^3 \mu\text{s}$)				
Colágeno	2,8	nd	2,4	nd	2,9

nd – não determinado

5.1.3.2.2. Análise por RMN de ^1H HRMAS

O espectro obtido para o colágeno (Figura 36), apresentou sinais bastante alargados, o que já era esperado, visto que o colágeno apresenta uma seqüência longa de aminoácidos, que possuem fortes ligações hidrogênio, tornando a resolução espectral difícil e conseqüentemente a identificação de todos os sinais devido ao alargamento dos mesmos.

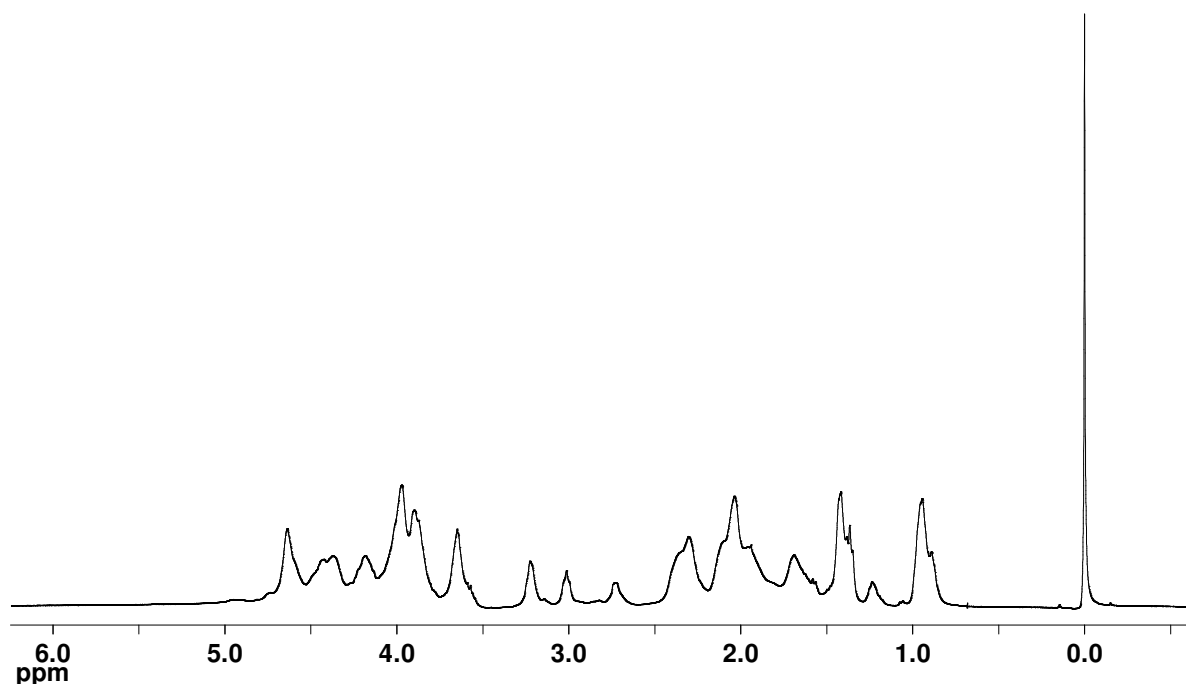


Figura 36. Espectro de RMN de ^1H do colágeno obtido por HRMAS

5.1.3.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo

O colágeno foi analisado por RMN de baixo campo, realizando medidas de relaxação longitudinal e transversal no hidrogênio e os resultados são apresentados e discutidos na seção seguinte.

5.1.3.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H

Na Figura 37(a) pode ser observado através das curvas de distribuição obtidas por $T_1\rho$, que o colágeno apresentou duas regiões de mobilidade distintas, sendo uma de maior mobilidade, cujo tempo de relaxação foi $1 \times 10^3 \mu\text{s}$, conforme mostrado na Tabela 15, que se refere à relaxação dos núcleos de hidrogênio da água e outro domínio, de mobilidade mais restrita ($172 \times 10^3 \mu\text{s}$), referente à relaxação dos núcleos de hidrogênio das cadeias do polímero. Também pode-se observar, que o domínio rígido se encontra em maior proporção, indicando que ele comanda o processo de relaxação.

Através da curva da Figura 37(b), foi obtido o valor de $T_2\rho$, onde pode-se observar a presença de apenas um domínio rígido (Tabela 15), referente à relaxação dos

núcleos de hidrogênio das cadeias do polímero, confirmando os dados obtidos por T_1H .

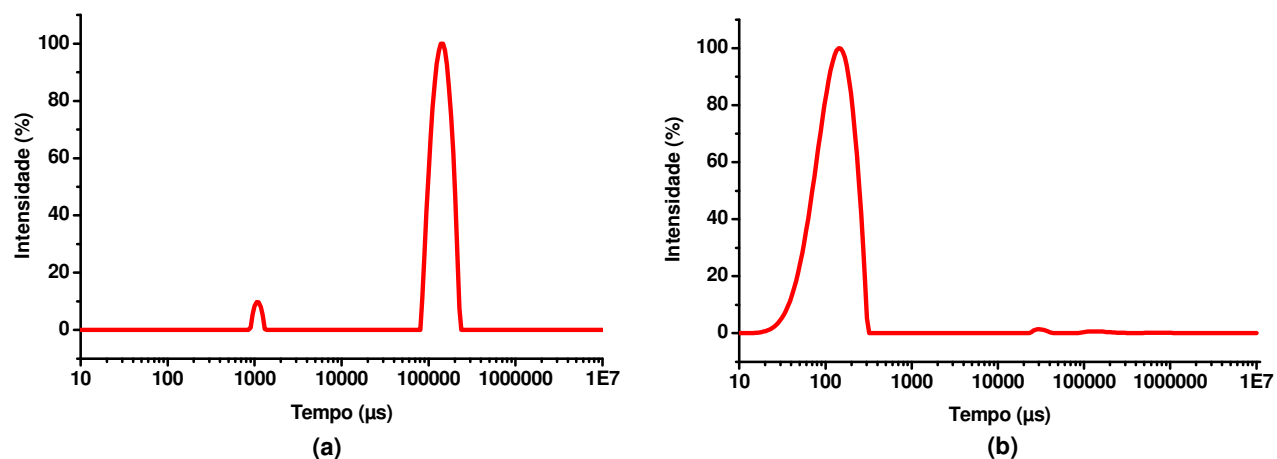


Figura 37. Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo para o colágeno: **(a)** T_1H e **(b)** T_2H

Tabela 15. Valores de T_1H e T_2H para o colágeno obtidos através do tratamento das curvas de distribuição

Amostra	T_1H ($\times 10^3 \mu s$)	Intensidade (%)	$T_1H_{(1 FIT)}$ ($\times 10^3 \mu s$)	$T_2H_{(1 FIT)}$ (μs)
Colágeno	1 172	6 94	149	150

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS BINÁRIAS

As misturas binárias foram caracterizadas por análise térmica (termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura), RMN de alto campo (^{13}C CPMAS) e RMN de baixo campo.

5.2.1. Caracterização das misturas binárias envolvendo PVP e colágeno

5.2.1.1. Análise Térmica

As misturas binárias envolvendo PVP e colágeno foram analisadas por TG e DSC e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.2.1.1.1. Análise Termogravimétrica

A Figura 38 (a) e (b) mostra as curvas de TG e DTG obtidas para as misturas PVP/colágeno em diferentes composições. De 30°C até 150°C as misturas apresentaram uma perda de massa entre 7 e 11%, que foi atribuída à perda de umidade. A temperatura em que a perda de massa se torna acentuada (Tabela 16) e a temperatura de degradação máxima foram superiores na mistura de composição PVP/colágeno 80:20, indicando que a adição de colágeno aumenta a estabilidade térmica da mistura, o que sugere que este sistema tenha gerado interações fortes.

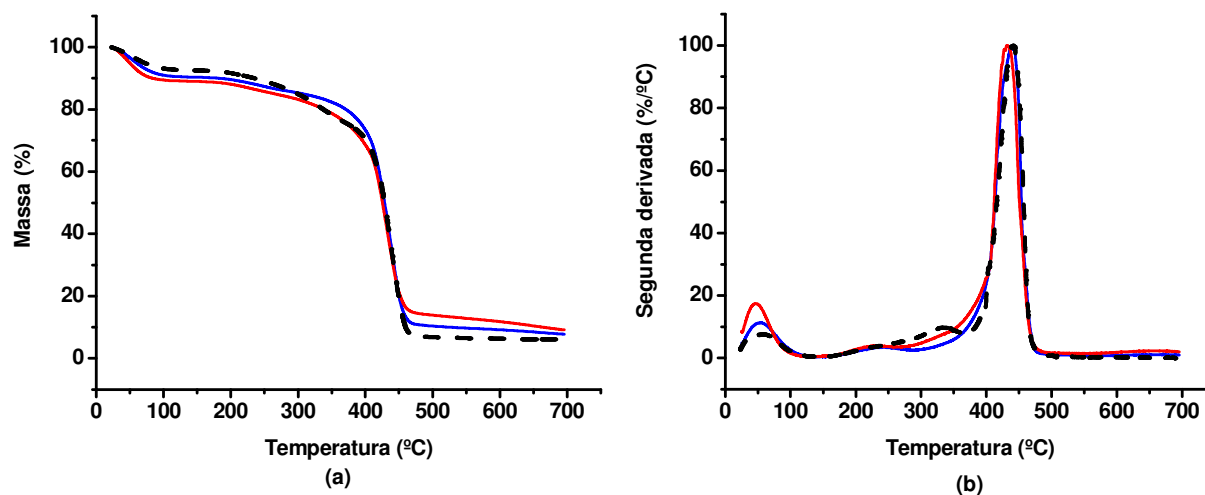


Figura 38. Curvas de: **(a)** TG e **(b)** DTG para as misturas: (—) PVP/Colágeno 95:5; (—) PVP/Colágeno 90:10 e (- -) PVP/Colágeno 80:20

Tabela 16. Valores de T_{onset} e $T_{\text{degradação máxima}}$ encontrados para a PVP, o colágeno e para as misturas envolvendo PVP e colágeno

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{\text{degradação máxima}}$ (°C)
PVP	409,0	435,7
Colágeno	257,8	322,7
PVP/Colágeno 95:5	407,6	439,6
PVP/Colágeno 90:10	403,9	432,0
PVP/Colágeno 80:20	415,2	441,2

5.2.1.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

As misturas envolvendo PVP e colágeno foram analisadas por DSC e os resultados podem ser observados na Figura 39 e Tabela 17.

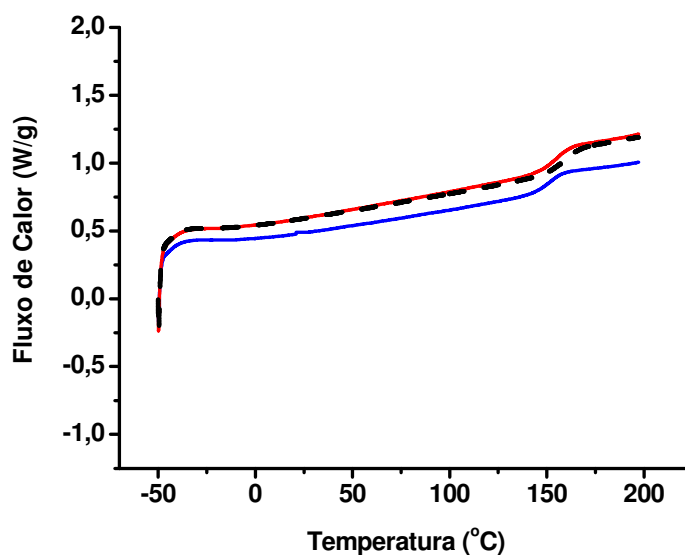


Figura 39. Curvas de DSC das misturas binárias: (—) PVP/Colágeno 95:5; (—) PVP/Colágeno 90:10 e (- -) PVP/Colágeno 80:20

Os termogramas obtidos a partir do DSC foram retirados do segundo aquecimento e foi possível observar os valores de T_g obtidos para as misturas envolvendo

PVP/colágeno em diferentes composições, que estão sendo mostradas na Tabela 17.

Tabela 17. Valores de T_g da PVP, do colágeno e das misturas envolvendo PVP e colágeno

Amostra	T_g (°C)
PVP	130,3
Colágeno	180,5
PVP/Colágeno 95:5	150,8
PVP/Colágeno 90:10	155,7
PVP/Colágeno 80:20	159,2

De acordo com os valores encontrados pode-se observar que a adição do colágeno ocasiona um ligeiro aumento na T_g , e conseqüentemente uma diminuição na mobilidade molecular da mistura. Pode-se dizer também que há miscibilidade entre os componentes, visto que os valores de transição de fase encontrados são intermediários aos valores obtidos para os componentes isolados.

5.2.1.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo

5.2.1.2.1. Análise por RMN de ^{13}C CPMAS

Os espectros obtidos para as misturas envolvendo PVP e colágeno (Figura 40) apresentaram sinais referentes aos grupamentos da PVP, visto que esta se apresenta em maior quantidade, sendo que pode ser observado, que com a adição de colágeno à mistura ocorre um ligeiro aumento na intensidade do sinal relativo à região da carbonila (176 ppm), indicando que as interações podem estar ocorrendo nesta região.

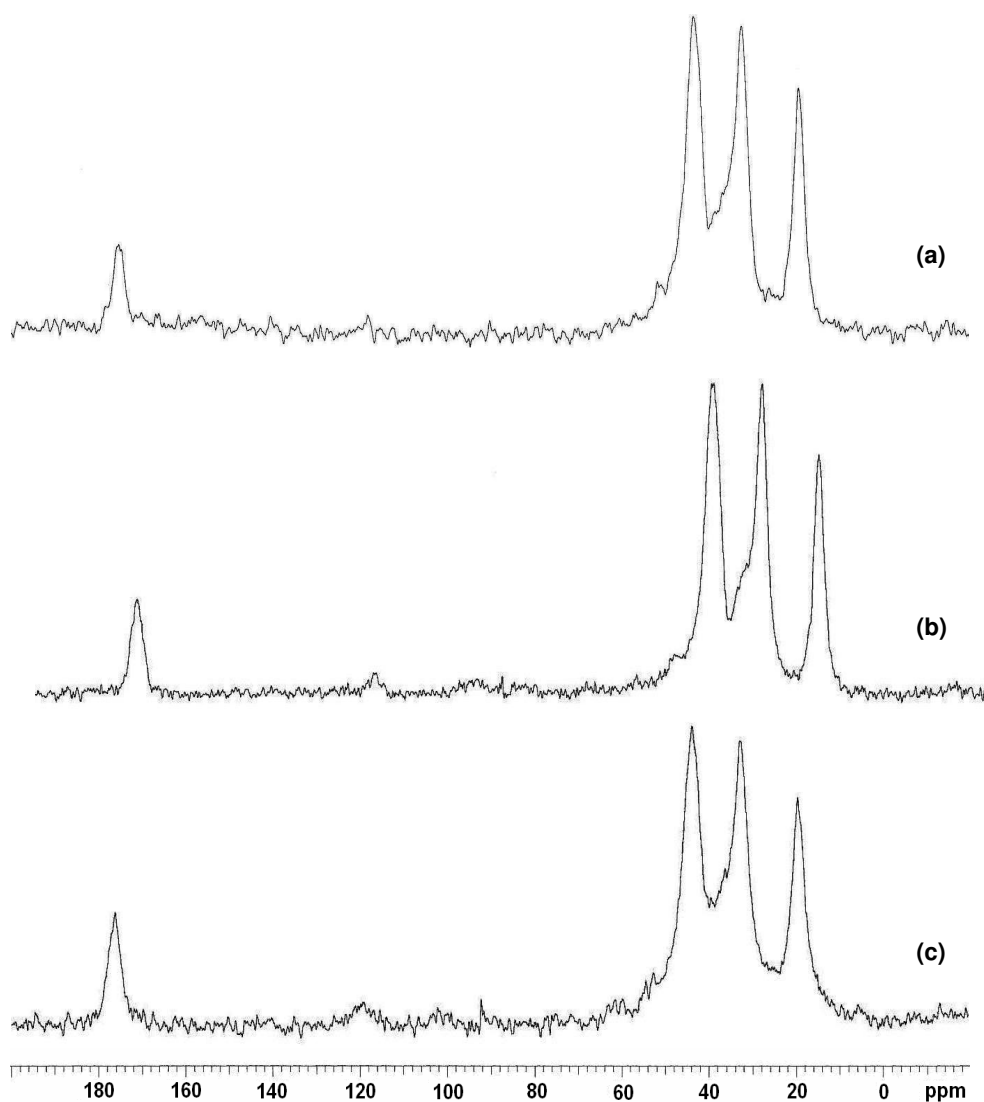


Figura 40. Espectros de RMN de ^{13}C obtidos por CPMAS das misturas binárias: **(a)** PVP/Colágeno 95:5; **(b)** PVP/Colágeno 90:10 e **(c)** PVP/Colágeno 80:20

A partir da Figura 41 tem-se que os sinais de maior intensidade estão concentrados nos tempos de contato de 400 a 2000 μs , sendo que o melhor tempo de contato foi o de 1000 μs , para todas as misturas envolvendo PVP e colágeno. Além disso, observa-se um decaimento mais acentuado, com o aumento do tempo de contato, no caso da mistura de composição PVP/colágeno 80:20, indicando que a adição do colágeno ocasiona uma diminuição na mobilidade molecular do material, o que confirma os dados obtidos por DSC.

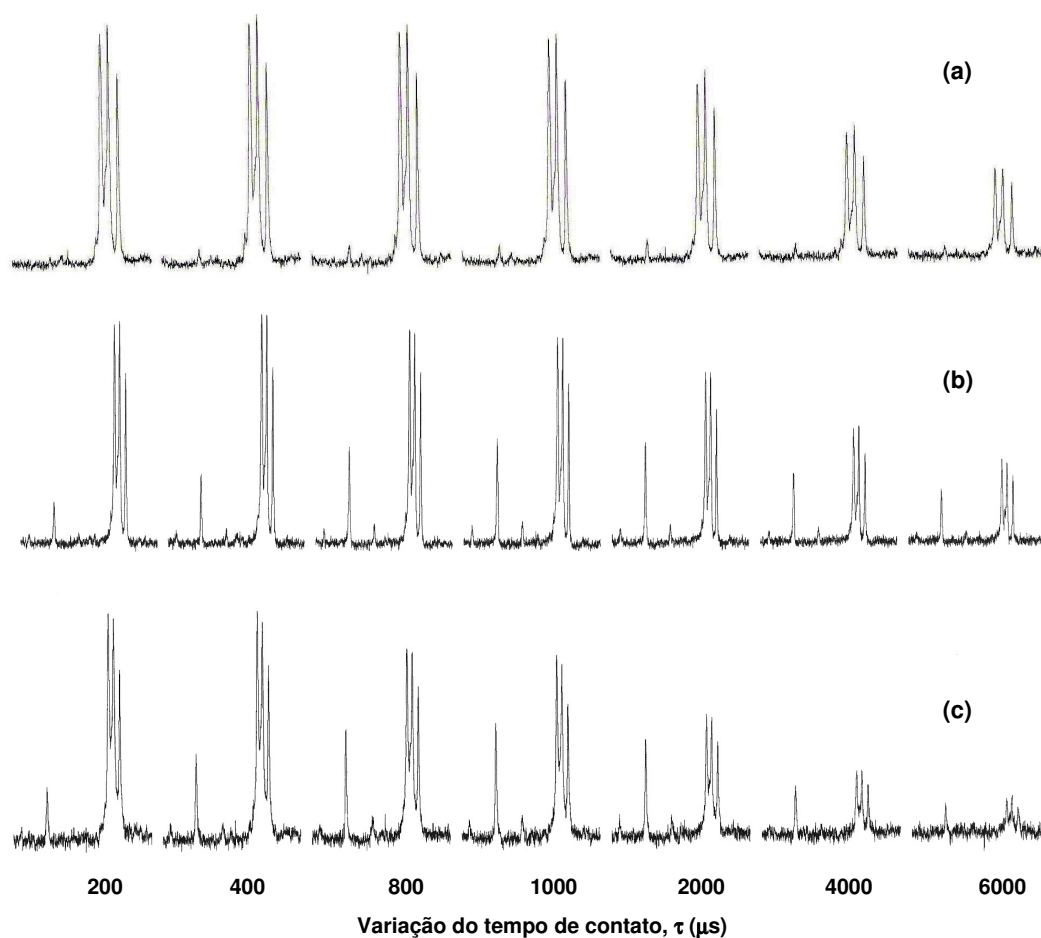


Figura 41. Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das misturas binárias: **(a)** PVP/Colágeno 95:5; **(b)** PVP/Colágeno 90:10 e **(c)** PVP/Colágeno 80:20

De acordo com a Tabela 18 foi observado que a adição do colágeno provocou uma diminuição bastante significativa nos valores de $T_{1\rho\text{H}}$ encontrados para as misturas, indicando que o colágeno promove uma diminuição na mobilidade molecular das misturas, o que confirma os resultados obtidos por DSC e VTC. Essa diminuição na mobilidade molecular é causada pela forte interação entre os componentes da mistura e também pela formação de interações intermoleculares, gerando uma miscibilidade no sistema.

Tabela 18. Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para as misturas binárias envolvendo PVP e colágeno

Amostra	δ (ppm)			
	176	44	33	19
	$T_{1\rho}\text{H}$ ($\times 10^3\mu\text{s}$)			
PVP/Colágeno 95:5	8,3	6,3	7,1	4,8
PVP/Colágeno 90:10	6,2	4,1	5,9	4,2
PVP/Colágeno 80:20	3,3	2,0	2,0	2,3

5.2.1.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo

As misturas envolvendo PVP e colágeno foram analisadas por RMN de baixo campo, realizando medidas de relaxação longitudinal e transversal no hidrogênio e os resultados são apresentados e discutidos na seção seguinte.

5.2.1.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H

Na Figura 42(a) pode ser observado, através das curvas de distribuição obtidas por $T_{1\rho}\text{H}$, que as misturas apresentaram três regiões de mobilidade distintas, cujos valores de tempo de relaxação estão relacionados na Tabela 19. Observa-se que com a adição do colágeno ocorre um ligeiro aumento no tempo de relaxação referente ao domínio mais rígido, indicando uma diminuição na mobilidade molecular da mistura, como já foi observado por DSC, VTC e $T_{1\rho}\text{H}$.

Os domínios mais rígidos (maiores valores de $T_{1\rho}\text{H}$) estão presentes em maior proporção e observa-se que estes valores são intermediários aos encontrados para os componentes isolados, o que indica que está ocorrendo miscibilidade entre a PVP e o colágeno, confirmando os dados obtidos por DSC, VTC e $T_{1\rho}\text{H}$.

Por meio das curvas da Figura 42(b), foram obtidos os valores de T_2H das misturas envolvendo PVP/colágeno em diferentes composições, nos quais pode-se observar a presença de apenas um domínio rígido para cada amostra (Tabela 19), que se refere à relaxação dos núcleos de hidrogênio das cadeias dos polímeros, o que confirma os dados obtidos por T_1H . Além disso, ocorre um decréscimo nos valores de T_2H com a adição de colágeno à mistura, ou seja, uma diminuição na mobilidade molecular. Também pode-se observar que os valores de T_2H das misturas são intermediários aos encontrados para os componentes isolados, indicando a ocorrência de miscibilidade, o que confirma os dados já observados pelas técnicas anteriores.

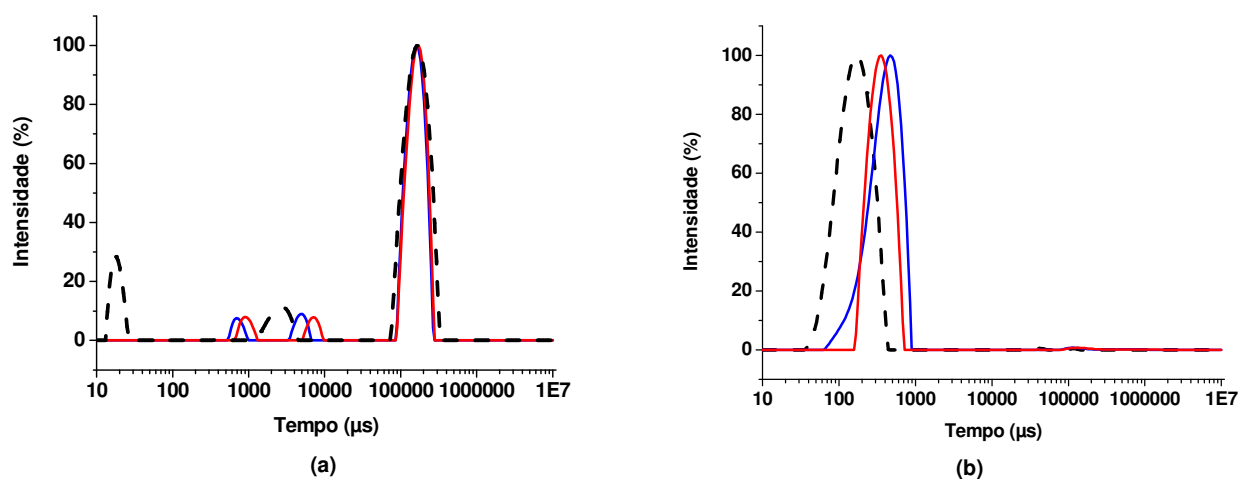


Figura 42. Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: **(a)** T_1H e **(b)** T_2H para as misturas: (—) PVP/Colágeno 95:5; (—) PVP/Colágeno 90:10 e (--) PVP/Colágeno 80:20

Tabela 19. Valores de T_1H e T_2H para a PVP, o colágeno e para as misturas envolvendo PVP e colágeno obtidos através do tratamento das curvas de distribuição

Amostra	T_1H ($\times 10^3 \mu s$)	Intensidade (%)	$T_1H_{(1 FIT)}$ ($\times 10^3 \mu s$)	$T_2H_{(1 FIT)}$ (μs)
PVP	3	8	133	650
	141	92		
Colágeno	1	6	149	150
	172	94		
PVP/Colágeno 95:5	0,7	4	137	482
	5	5		
	160	91		
PVP/Colágeno 90:10	1	5	140	379
	7	3		
	160	92		
PVP/Colágeno 80:20	0,02	11	142	193
	3	8		
	165	81		

5.2.2. Caracterização das misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e PVP

5.2.2.1. Análise Térmica

As misturas binárias envolvendo o farelo do cumbaru e a PVP foram analisadas por TG e DSC e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.2.2.1.1. Análise Termogravimétrica

A Figura 43 (a) e (b) mostra as curvas de TG e DTG obtidas para as misturas cumbaru/PVP em diferentes composições. De 30°C até 150°C as misturas apresentaram uma perda de massa entre 6 e 9%, que foi atribuída à perda de umidade. Todas as composições apresentaram dois picos, referentes à degradação térmica do farelo do cumbaru (proteínas e carboidratos, respectivamente), e um terceiro pico referente à degradação térmica da PVP.

A temperatura em que a perda de massa se torna acentuada (Tabela 20) e a temperatura de degradação máxima foram superiores na mistura de composição cumbaru/PVP 80:20, indicando que esta composição apresenta estabilidade térmica mais elevada, devido às interações geradas no sistema pela miscibilidade entre os componentes da mistura.

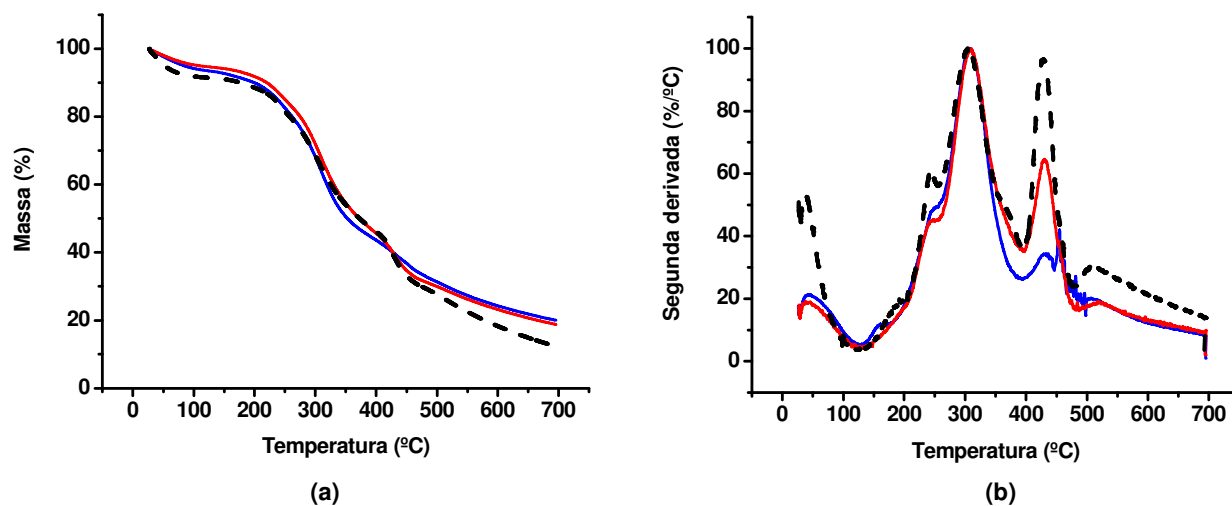


Figura 43. Curvas de: **(a)** TG e **(b)** DTG para as misturas: (—) Cumbaru/PVP 90:10; (—) Cumbaru/PVP 80:20 e (- -) Cumbaru/PVP 70:30

Tabela 20. Valores de T_{onset} e $T_{\text{degradação máxima}}$ encontrados para o farelo do cumbaru, a PVP e para as misturas envolvendo farelo do cumbaru e PVP

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{\text{degradação máxima}}$ (°C)
Cumbaru	202,7	308,6
PVP	409,0	435,7
Cumbaru/PVP 90:10	247,5	306,8
Cumbaru/PVP 80:20	253,5	308,9
Cumbaru/PVP 70:30	213,1	303,9

5.2.2.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

Como já era esperado, não foi possível determinar por DSC as transições ocorridas nas misturas binárias envolvendo o farelo do cumbaru e a PVP, pois como o farelo do cumbaru se encontra em maior proporção nas misturas e se trata de um material natural, as transições de fase são parâmetros de difícil identificação.

5.2.2.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo

5.2.2.2.1. Análise por RMN de ^{13}C CPMAS

Os espectros obtidos para as misturas envolvendo o farelo do cumbaru e a PVP (Figura 44) apresentaram sinais referentes aos grupamentos do cumbaru, visto que este se apresenta em maior proporção, sendo que pode ser observado, que com a adição da PVP à mistura ocorre um deslocamento do sinal da carbonila, passando de 173 para 177 ppm; e também ocorre um aumento nas intensidades dos sinais em 19, 32 e 43 ppm, mostrando assim a incorporação da PVP à mistura.

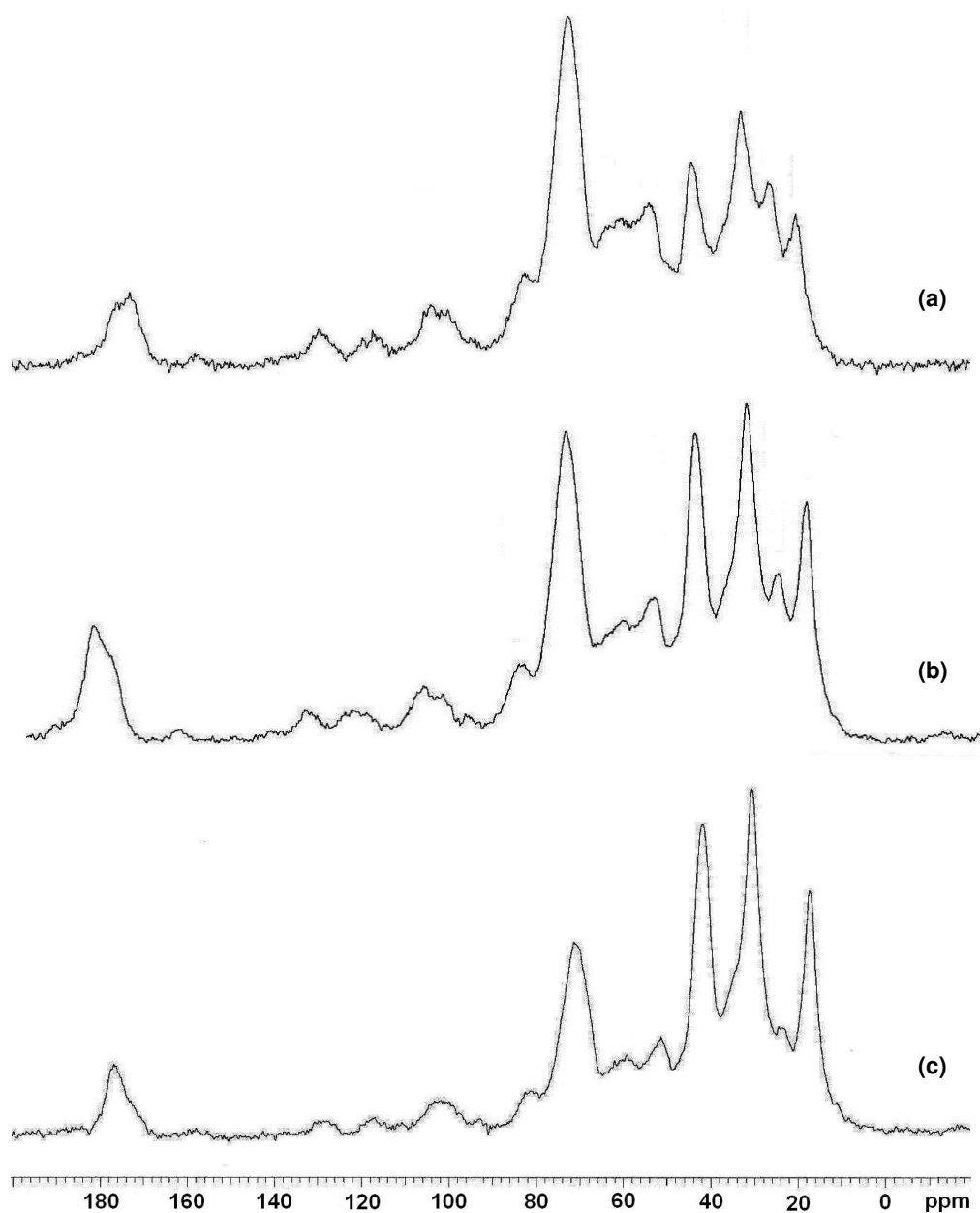


Figura 44. Espectros de RMN de ^{13}C obtidos por CP-MAS das misturas binárias: **(a)** Cumbaru/PVP 90:10; **(b)** Cumbaru/PVP 80:20 e **(c)** Cumbaru/PVP 70:30

A partir da Figura 45 tem-se que os sinais de maior intensidade estão concentrados nos tempos de contato de 800 a 2000 μs , sendo que o melhor tempo de contato foi o de 1000 μs , para todas as misturas envolvendo o farelo do cumbaru e a PVP.

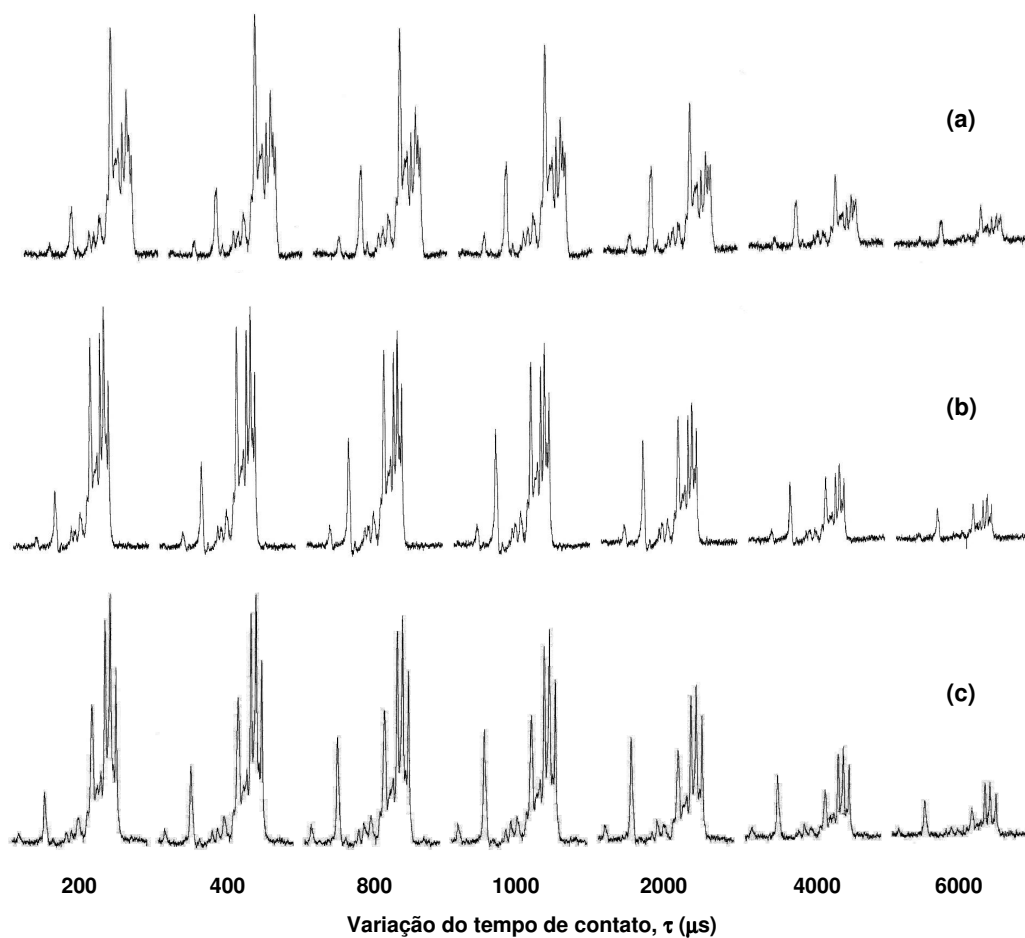


Figura 45. Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das misturas binárias: **(a)** Cumbaru/PVP 90:10; **(b)** Cumbaru/PVP 80:20 e **(c)** Cumbaru/PVP 70:30

De acordo com a Tabela 21 foi observado um ligeiro aumento nos valores de $T_{1\rho\text{H}}$, na região da carbonila (175 ppm), para as misturas nas diferentes composições, indicando que a adição da PVP pode estar contribuindo para um leve aumento na mobilidade molecular do sistema.

Tabela 21. Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para as misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e PVP

Amostra	δ (ppm)						
	175	104	72	60	44	32	20
	$T_{1\rho\text{H}}(\times 10^3 \mu\text{s})$						
Cumbaru/PVP 90:10	2,7	3,2	3,1	nd	nd	3,1	nd
Cumbaru/PVP 80:20	3,3	3,4	2,6	3,1	2,8	2,9	3,9
Cumbaru/PVP 70:30	3,6	nd	2,8	3,4	2,8	3,2	4,2

nd - não determinado

5.2.2.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo

As misturas envolvendo cumbaru e PVP foram analisadas por RMN de baixo campo, realizando medidas de relaxação longitudinal e transversal no hidrogênio e os resultados são apresentados e discutidos na seção seguinte.

5.2.2.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H

A Figura 46(a) mostra as curvas de distribuição obtidas por $T_{1\rho\text{H}}$. Observa-se que as misturas apresentaram três regiões de mobilidade distintas, cujos valores de tempo de relaxação estão relacionados na Tabela 22.

Os domínios mais rígidos (maiores valores de $T_{1\rho\text{H}}$) estão presentes em maior proporção e não foi observada variação significativa entre eles, com a adição da PVP à mistura. Pode-se notar que estes domínios apresentaram valores de tempo de relaxação intermediários aos obtidos para os componentes isolados, indicando a ocorrência de interações entre o cumbaru e a PVP.

Quanto aos valores de $T_{1\rho\text{H}}(\text{FIT})$ obtidos nenhuma variação significativa foi observada.

Já nos dados de T_2H (Tabela 22) pode-se observar um pequeno aumento nos valores quando se adiciona PVP, o que indica um ligeiro aumento na mobilidade molecular do sistema, como foi observado nos resultados de $T_{1\rho}H$.

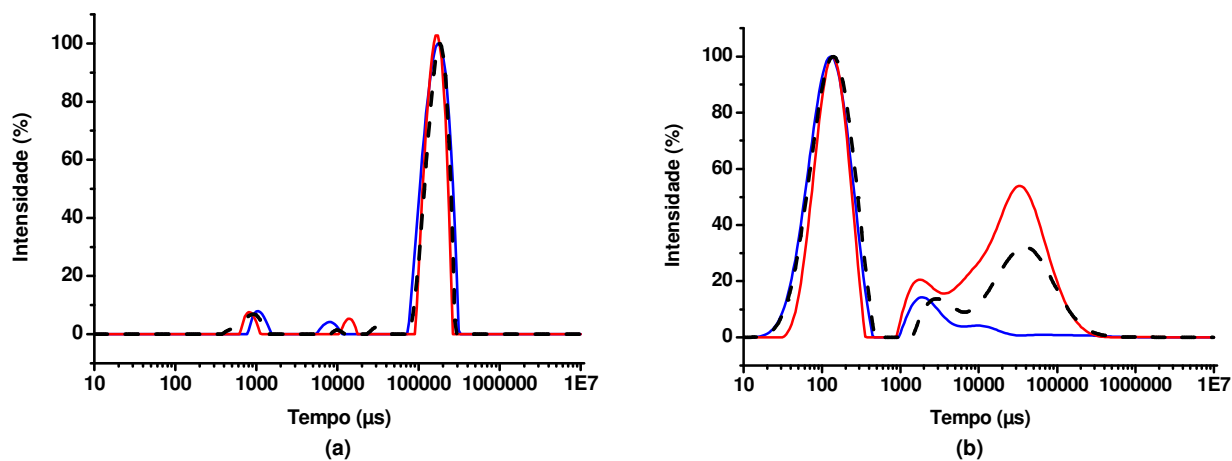


Figura 46. Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: **(a)** T_{1H} e **(b)** T_{2H} para as misturas: (—) Cumbaru/PVP 90:10; (—) Cumbaru/PVP 80:20 e (- -) Cumbaru/PVP 70:30

Tabela 22. Valores de T_1H e T_2H para o farelo do cumbaru, a PVP e para as misturas envolvendo farelo do cumbaru e PVP obtidos através do tratamento das curvas de distribuição

Amostra	T_1H ($\times 10^3 \mu s$)	Intensidade (%)	$T_1H_{(1 FIT)}$ ($\times 10^3 \mu s$)	$T_2H_{(1 FIT)}$ ($\times 10^3 \mu s$)
Cumbaru	1,5 84	7 93	115	nd
PVP	3 141	8 92	133	650
Cumbaru/PVP 90:10	1 6 134	4 2 94	121	nd
Cumbaru/PVP 80:20	1 12 133	4 2 94	120	350
Cumbaru/PVP 70:30	1 6 132	4 2 94	120	440

nd - não determinado

5.2.3. Caracterização das misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e colágeno

5.2.3.1. Análise Térmica

As misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e colágeno foram analisadas por TG e DSC e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.2.3.1.1. Análise Termogravimétrica

A Figura 47 (a) e (b) mostra as curvas de TG e DTG obtidas para as misturas cumbaru/colágeno em diferentes composições. De 30°C até 150°C as misturas apresentaram uma perda de massa entre 7 e 10%, que foi atribuída à perda de umidade. As misturas apresentaram apenas um pico de degradação térmica,

referente à degradação tanto do farelo do cumbaru como do colágeno, que ocorreu na mesma faixa de temperatura.

Observa-se que a temperatura em que a perda de massa se torna acentuada e a temperatura de degradação máxima (Tabela 23) foram maiores na mistura de composição cumbaru/colágeno 80:20, indicando que esta composição apresenta estabilidade térmica mais elevada, devido às interações geradas neste sistema.

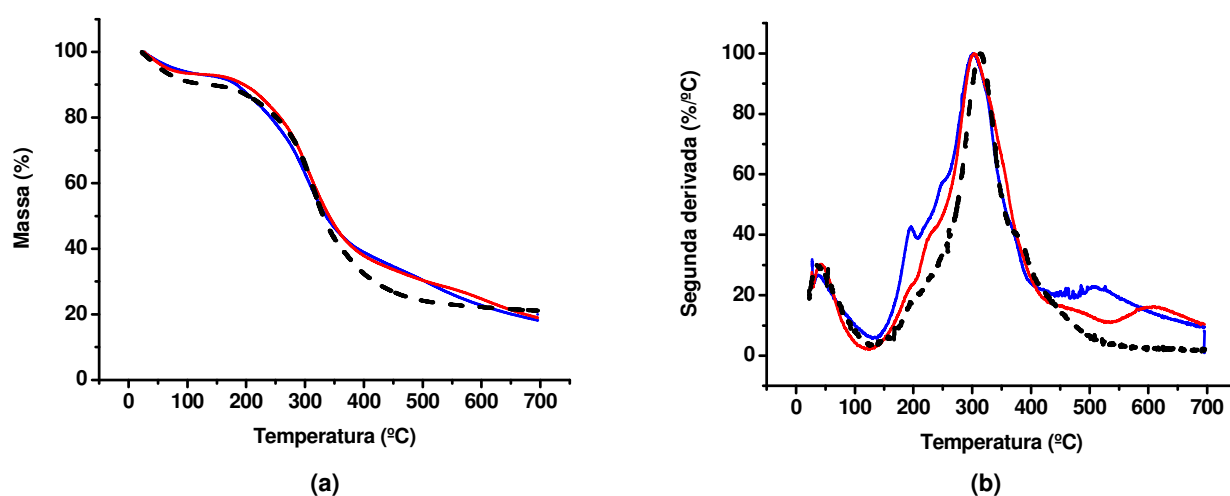


Figura 47. Curvas de: **(a)** TG e **(b)** DTG para as misturas: (—) Cumbaru/Colágeno 95:5; (—) Cumbaru/Colágeno 80:20 e (- -) Cumbaru/Colágeno 70:30

Tabela 23. Valores de T_{onset} e $T_{\text{degradação máxima}}$ encontrados para o farelo do cumbaru, o colágeno e para as misturas envolvendo farelo do cumbaru e colágeno

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{\text{degradação máxima}}$ (°C)
Cumbaru	202,7	308,6
Colágeno	257,8	322,7
Cumbaru/Colágeno 95:5	173,3	301,4
Cumbaru/Colágeno 80:20	257,6	312,1
Cumbaru/Colágeno 70:30	240,8	303,6

5.2.3.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

Como já era esperado, também não foi possível determinar por DSC as transições ocorridas nas misturas binárias contendo o farelo do cumbaru e o colágeno, pelo mesmo motivo já citado na seção 5.2.2.1.2.

5.2.3.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo

5.2.3.2.1. Análise por RMN de ^{13}C CPMAS

Os espectros obtidos para as misturas envolvendo o farelo do cumbaru e o colágeno (Figura 48) apresentaram sinais referentes aos grupamentos do cumbaru, visto que este se apresenta em maior proporção, porém pode ser observado que a adição do colágeno à mistura proporcionou um aumento nas intensidades dos sinais em 26, 42, 60 e 72 ppm, mostrando a incorporação do colágeno à mistura e, além disso, observou-se que a mistura de proporção cumbaru/colágeno 80:20 apresentou o sinal relativo à carbonila com uma maior intensidade, indicando que as interações podem estar ocorrendo nesta região.

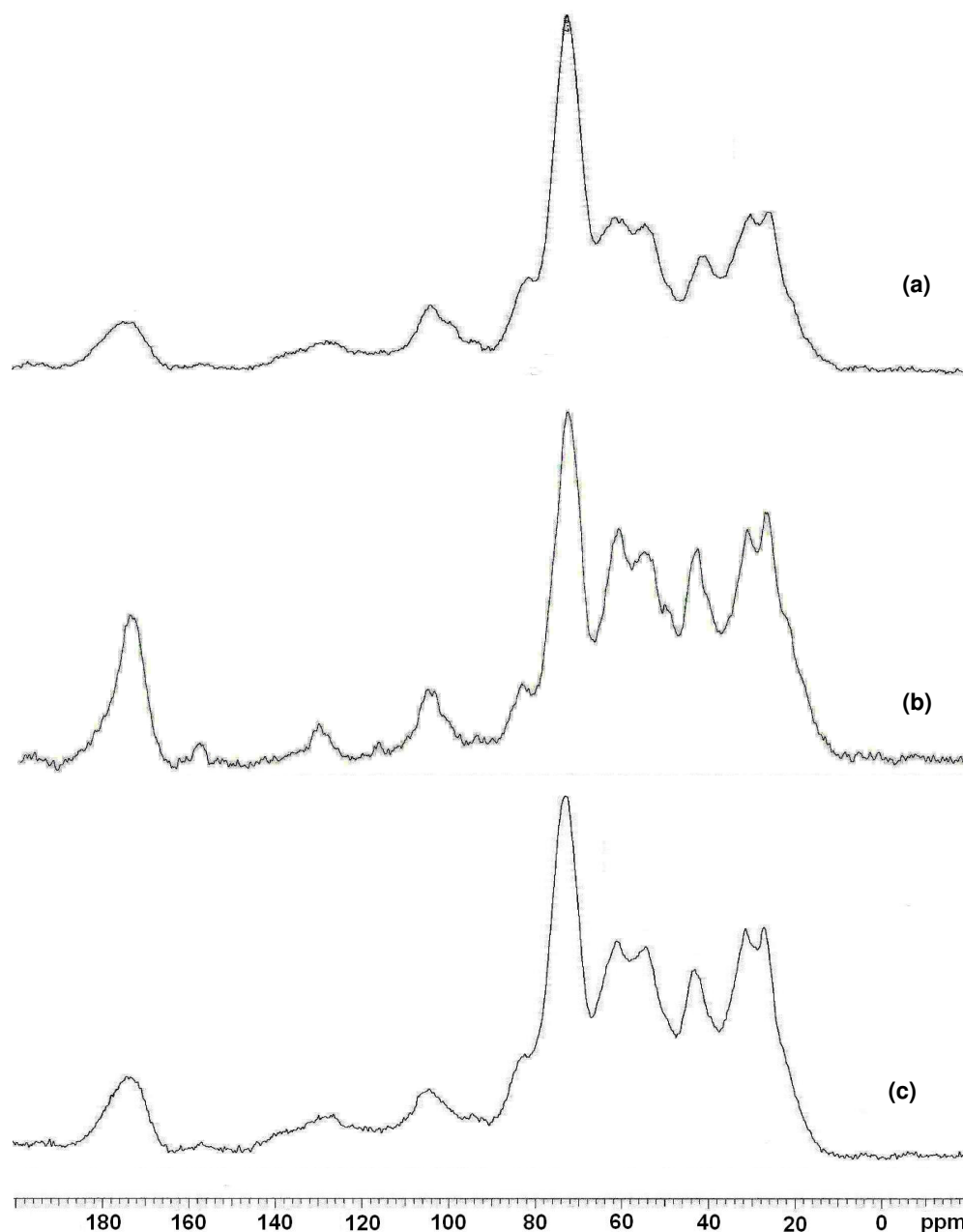


Figura 48. Espectros de RMN de ^{13}C obtidos por CPMAS das misturas binárias: **(a)** Cumbaru/Colágeno 95:5; **(b)** Cumbaru/ Colágeno 80:20 e **(c)** Cumbaru/ Colágeno 70:30

A partir da Figura 49 tem-se que os sinais de maior intensidade estão concentrados nos tempos de contato de 800 a 2000 μs , sendo que o melhor tempo de contato foi o de 1000 μs , para todas as misturas envolvendo o farelo do cumbaru e o colágeno. Além disso, observa-se um decaimento mais acentuado no caso da mistura cumbaru/colágeno 80:20, indicando uma diminuição na mobilidade molecular deste sistema, ocasionada pelas fortes interações entre os componentes.

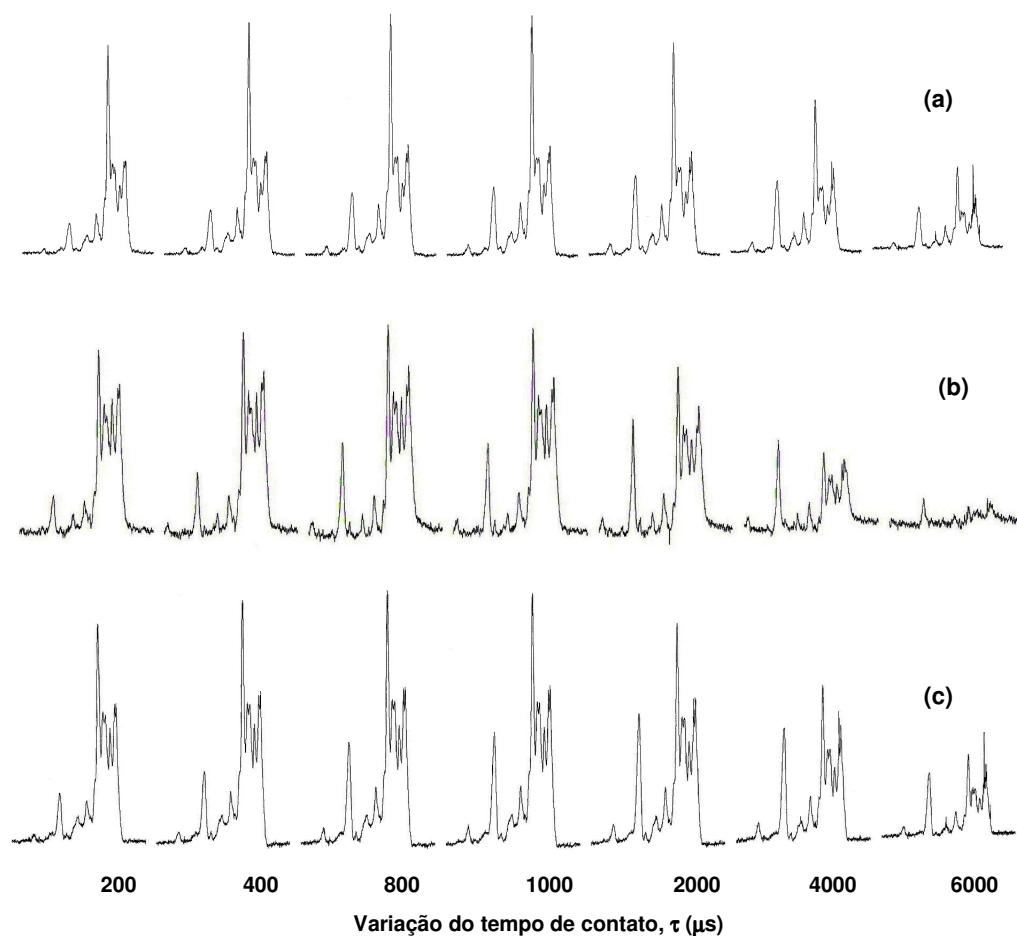


Figura 49. Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das misturas binárias: **(a)** Cumbaru/Colágeno 95:5, **(b)** Cumbaru/Colágeno 80:20 e **(c)** Cumbaru/Colágeno 70:30

De acordo com a Tabela 24 foi observada uma diminuição significativa nos valores de $T_{1\rho\text{H}}$, dos deslocamentos químicos em 72 ppm, 60 ppm e 42ppm, indicando uma diminuição na mobilidade molecular do sistema em função das interações geradas com a adição do colágeno.

Tabela 24. Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para as misturas binárias envolvendo farelo do cumbaru e colágeno

Amostra	δ (ppm)						
	175	104	72	60	42	30	26
	$T_{1\rho\text{H}}(\times 10^3 \mu\text{s})$						
Cumbaru/Colágeno 95:5	6,2	6,1	4,6	7,8	10,3	27,5	4,3
Cumbaru/Colágeno 80:20	6,1	4,7	4,7	6,4	9,3	16,2	2,4
Cumbaru/Colágeno 70:30	nd	nd	4,0	3,7	3,5	3,4	3,5

5.2.3.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo

As misturas envolvendo cumbaru e colágeno foram analisadas por RMN de baixo campo, realizando medidas de relaxação longitudinal e transversal no hidrogênio e os resultados são apresentados e discutidos na seção seguinte.

5.2.3.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H

Na Figura 50(a) estão sendo apresentadas as curvas de distribuição obtidas por $T_{1\rho\text{H}}$. Observa-se que as misturas envolvendo farelo do cumbaru e colágeno apresentaram três regiões de mobilidade distintas, e os valores de tempo de relaxação estão relacionados na Tabela 25.

Os domínios mais rígidos (maiores valores de $T_{1\rho\text{H}}$) estão presentes em maior proporção e pode-se notar que a mistura de composição cumbaru/colágeno 80:20 apresentou o valor de domínio rígido mais elevado, sugerindo que nesta composição a mobilidade é mais restrita. Observa-se ainda que os valores de $T_{1\rho\text{H}}$ dos domínios rígidos são intermediários aos valores encontrados para os componentes isolados, o que indica a ocorrência de interações entre o cumbaru e o colágeno.

Os dados obtidos para $T_1H_{(1 \text{ FIT})}$ (Tabela 25) confirmam o que foi observado por T_1H , já que a mistura de composição cumbaru/colágeno 80:20 apresentou o maior tempo de relaxação, indicando que nesta composição a mobilidade molecular é menor.

Através das curvas da Figura 50(b), foram obtidos os valores de T_2H das misturas, onde observa-se que a mistura de composição 80:20 apresentou um menor tempo de relaxação, indicando que nesta composição a mobilidade é mais restrita, comprovando o que foi visto por VTC, T_1H e $T_1H_{(1 \text{ FIT})}$.

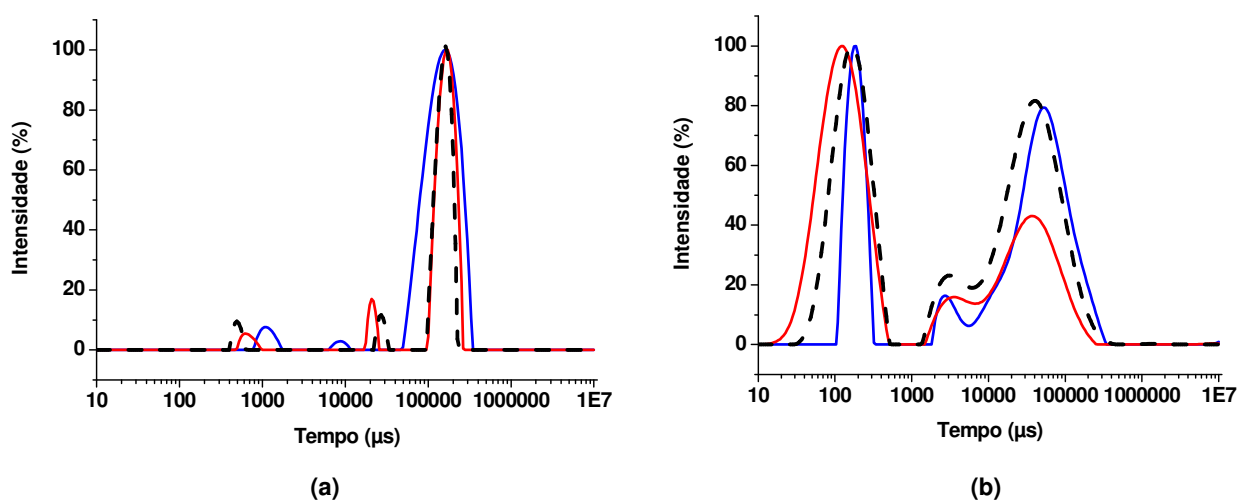


Figura 50. Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: **(a)** T_1H e **(b)** T_2H para as misturas: (—) Cumbaru/Colágeno 95:5; (—) Cumbaru/Colágeno 80:20 e (--) Cumbaru/Colágeno 70:30

Tabela 25. Valores de T_1H e T_2H para o farelo do cumbaru, o colágeno e para as misturas envolvendo farelo do cumbaru e colágeno obtidos através do tratamento das curvas de distribuição

Amostra	T_1H ($\times 10^3 \mu s$)	Intensidade (%)	$T_1H_{(1 FIT)}$ ($\times 10^3 \mu s$)	$T_2H_{(1 FIT)}$ ($\times 10^3 \mu s$)
Cumbaru	1,5 84	7 93	73	nd
Colágeno	1 172	6 94	149	150
Cumbaru/Colágeno 95:5	1 9 151	4 3 93	134	600
Cumbaru/Colágeno 80:20	0,8 21 167	4 7 89	142	380
Cumbaru/Colágeno 70:30	0,5 28 155	5 6 89	136	460

nd - não determinado

5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS

As misturas ternárias foram caracterizadas por análise térmica, espectroscopia de RMN de alto campo e espectroscopia de RMN de baixo campo.

5.3.1. Análise Térmica

As misturas ternárias foram analisadas por TG e DSC e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.3.1.1. Análise Termogravimétrica

A Figura 51 (a) e (b) mostra as curvas de TG e DTG obtidas para as misturas ternárias em diferentes composições. De 30°C até 150°C as misturas apresentaram uma perda de massa entre 7 e 9%, que foi atribuída à perda de umidade. As

misturas apresentaram dois picos de degradação térmica, o primeiro referente à degradação tanto do farelo do cumbaru como do colágeno, na mesma faixa de temperatura, e o segundo referente à degradação da PVP.

Pode ser observado que a temperatura em que a perda de massa se torna acentuada e a temperatura de degradação máxima (Tabela 26) apresentaram valores superiores na mistura de composição cumbaru/PVP/colágeno 80:15:5, indicando que esta composição apresenta maior estabilidade térmica, devido às interações mais fortes ocorridas neste sistema.

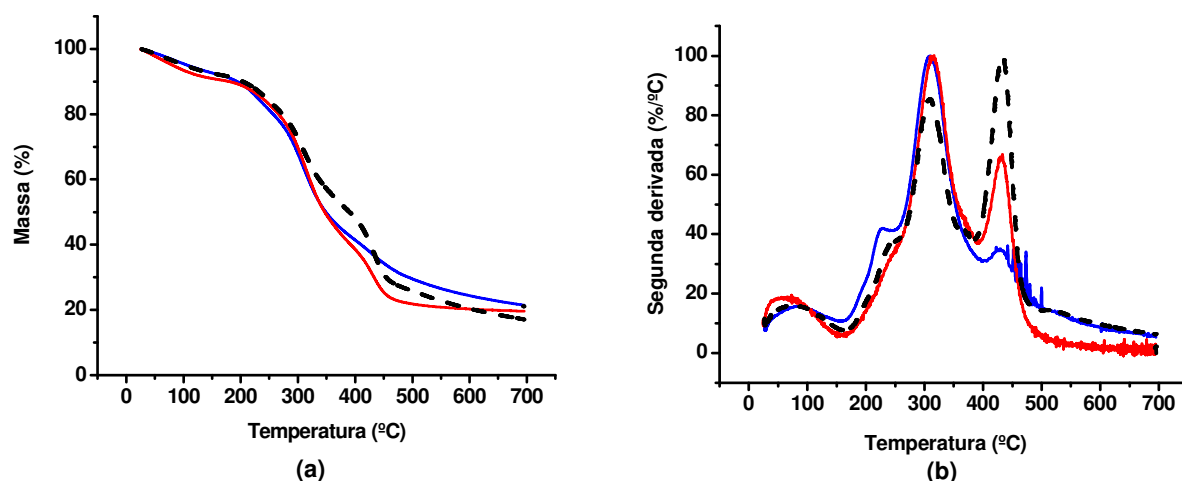


Figura 51. Curvas de: **(a)** TG e **(b)** DTG para as misturas ternárias: (—) Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5; (—) Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5 e (--) Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5

Tabela 26. Valores de T_{onset} e $T_{\text{degradação máxima}}$ encontrados para o farelo do cumbaru, a PVP, o colágeno e para as misturas ternárias

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{\text{degradação máxima}}$ (°C)
Cumbaru	202,7	308,6
PVP	409,0	435,7
Colágeno	257,8	322,7
Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5	198,6	309,7
Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5	263,4	316,1
Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5	256,1	309,8

5.3.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

No caso das misturas ternárias, também não foi possível determinar por DSC as transições ocorridas, pelo mesmo motivo já citado na seção 5.2.2.1.2.

5.3.2. Caracterização da estrutura química por RMN de alto campo

As misturas ternárias foram analisadas por RMN de alto campo, pelas técnicas de ^{13}C CPMAS e ^1H HRMAS e os resultados são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

5.3.2.1. Análise por RMN de ^{13}C CPMAS

Os espectros obtidos para as misturas ternárias (Figura 52) apresentaram sinais referentes aos grupamentos do cumbaru, visto que este se apresenta em maior proporção nas misturas, sendo que pode ser observado que, com a adição da PVP,

os sinais em 19, 32 e 43 ppm ficam mais finos e mais intensos, e ocorre também um deslocamento do sinal da carbonila para valores maiores (de 172 para 177 ppm), mostrando a incorporação da PVP à mistura e prováveis interações entre os componentes.

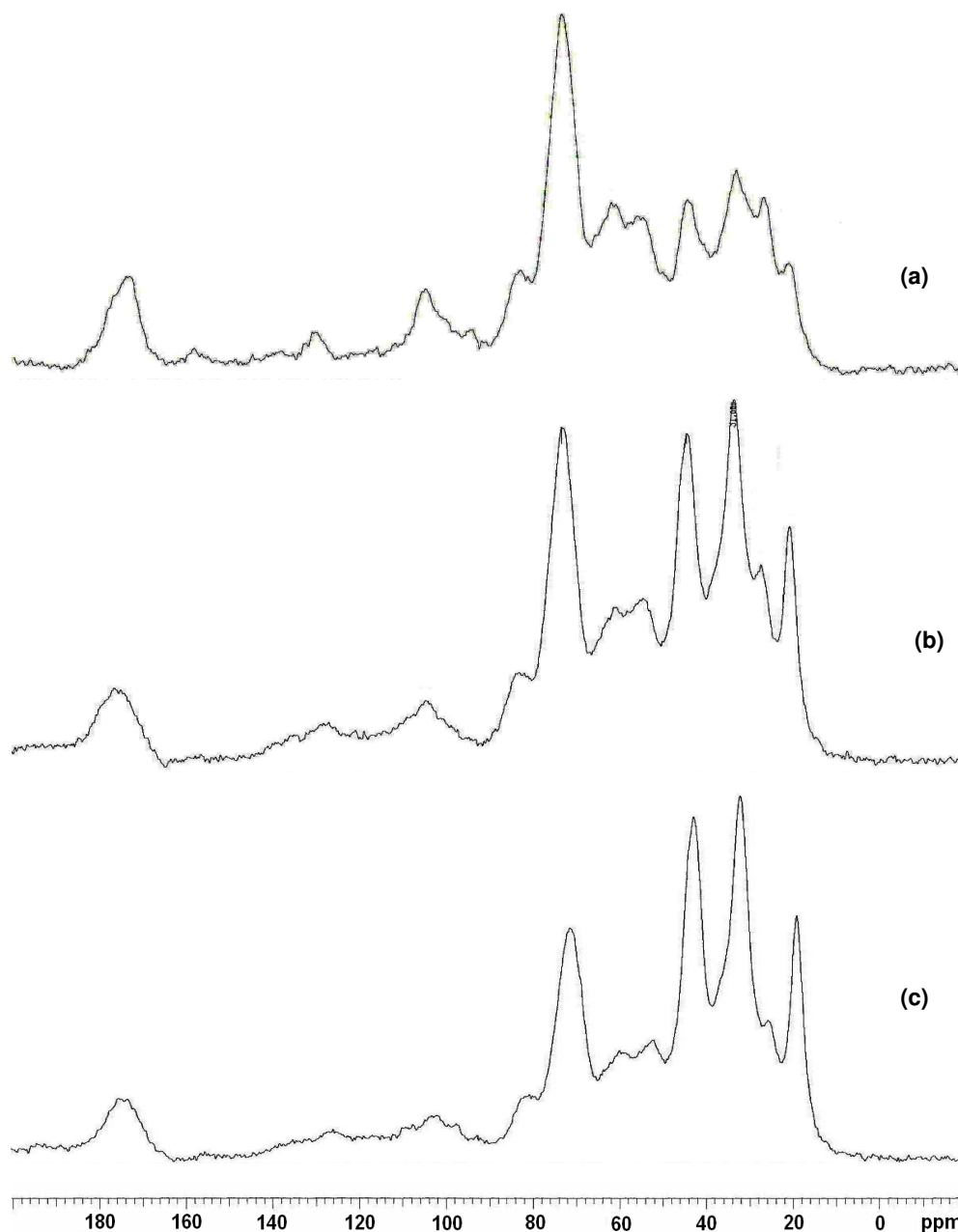


Figura 52. Espectros de RMN de ^{13}C obtidos por CP-MAS das misturas ternárias: **(a)** Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5; **(b)** Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5 e **(c)** Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5

A partir da Figura 53 tem-se que os sinais de maior intensidade estão concentrados nos tempos de contato de 800 a 2000 μs , sendo que o melhor tempo de contato foi o de 2000 μs , para todas as misturas ternárias. Observa-se ainda que a adição de PVP à mistura ocasionou um aumento na intensidade dos sinais, em tempos de contato mais longos, principalmente para a mistura de composição 80:15:5, em função das interações ocorridas neste sistema.

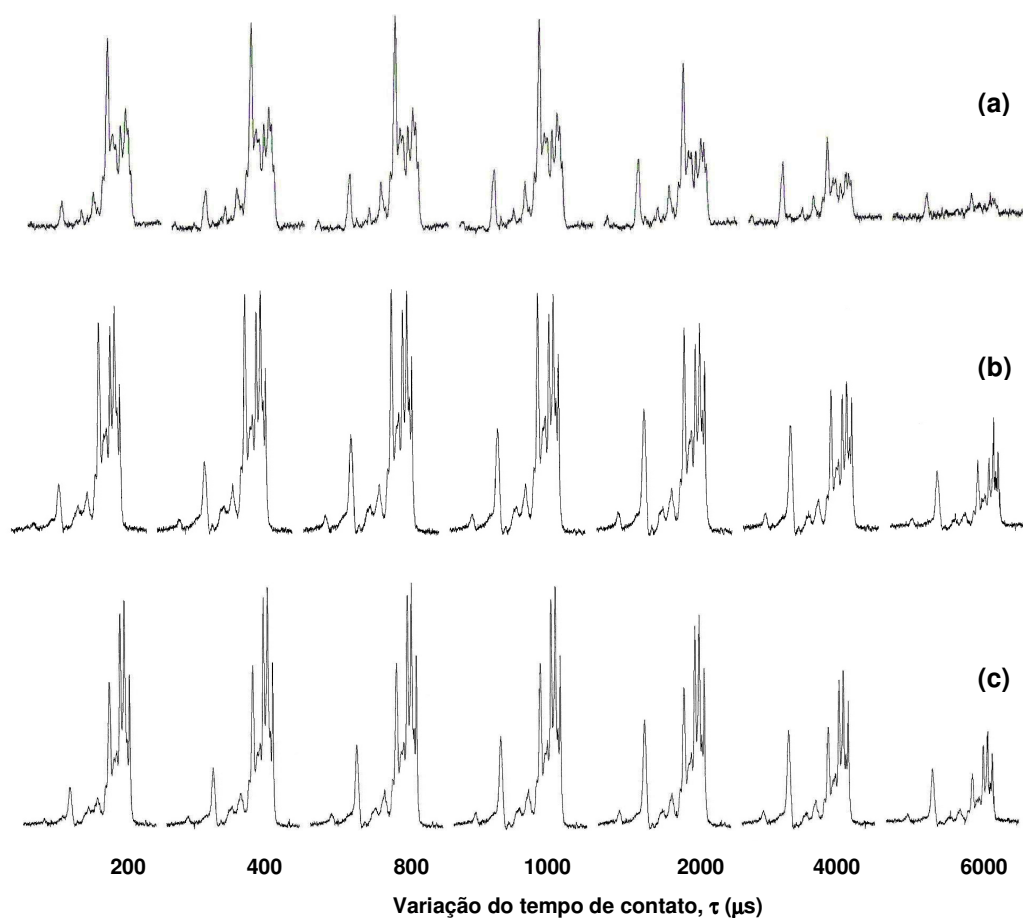


Figura 53. Série de espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das misturas ternárias: **(a)** Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5; **(b)** Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5 e **(c)** Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5

De acordo com a Tabela 27 observa-se que o valor de $T_{1\rho\text{H}}$ da carbonila da PVP e do colágeno (174 ppm) e o valor de $T_{1\rho\text{H}}$ do grupo CH-O-CH do farelo do cumbaru (carbono anomérico em 104 ppm) tiveram seus tempos de relaxação aumentados em função de um aumento na mobilidade molecular do sistema ternário, devido a

diminuição do teor de cumbaru (mais amorfo) e também das novas interações formadas neste sistema.

Tabela 27. Tempos de relaxação spin-rede do ^1H no eixo rotatório, como função do deslocamento químico dos núcleos de carbono resolvidos, obtidos para as misturas ternárias

Amostra	δ (ppm)								
	174	104	82	72	61	53	43	32	26
	$T_{1\rho\text{H}}(\times 10^3 \mu\text{s})$								
90:5:5	4,3	3,1	3,3	3,8	3,4	nd	3,3	3,6	4,6
80:15:5	5,3	13,9	nd	6,1	nd	9,3	8,4	8,3	nd
70:25:5	5,8	4,9	nd	5,8	nd	9,0	10,0	9,0	nd

nd - não determinado

5.3.2.2. Análise por RMN de ^1H HRMAS

Os espectros obtidos por ^1H HRMAS (Figuras 54, 55 e 56) mostram as frequências do núcleo de hidrogênio, e para todas as misturas ternárias foram observados sinais na região de 0,5 a 6 ppm, referentes aos hidrogênios correspondentes ao farelo do cumbaru, PVP e colágeno. Os sinais do cumbaru estão majoritariamente na faixa de 3 a 5,5 ppm, que são devido aos grupos $\text{CH}_2\text{-OH}$ e CH-OH ; já para a PVP os sinais entre 3,0 e 6,0 ppm são referentes aos grupos CH-N e CH_2 vizinhos à carbonila; entre 2,0 e 3,0 ppm estão os grupamentos CH_2 do ciclo e entre 1,0 e 2,0 ppm, os sinais dos grupos CH_2 da região alifática. Os sinais referentes ao colágeno estão distribuídos também nessas regiões, relativos aos diferentes tipos de aminoácidos. Pode-se observar ainda que com a diminuição do teor de cumbaru, ocorre um aumento na largura dos sinais de hidrogênio, que pode ser devido ao aumento do número de ligações hidrogênio entre os componentes.

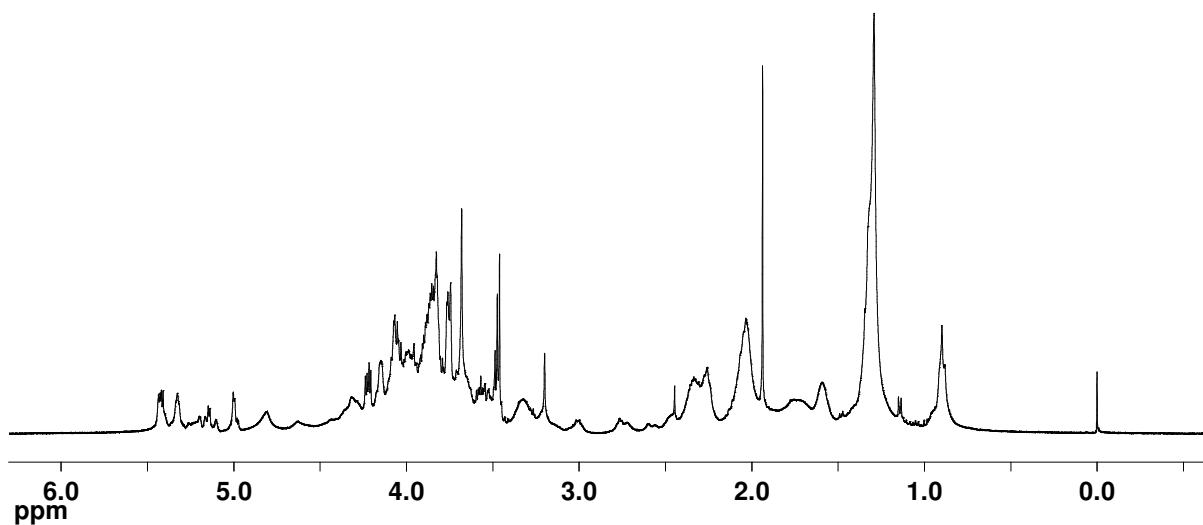


Figura 54. Espectro de RMN de ^1H da mistura ternária 90:5:5 obtido por HRMAS

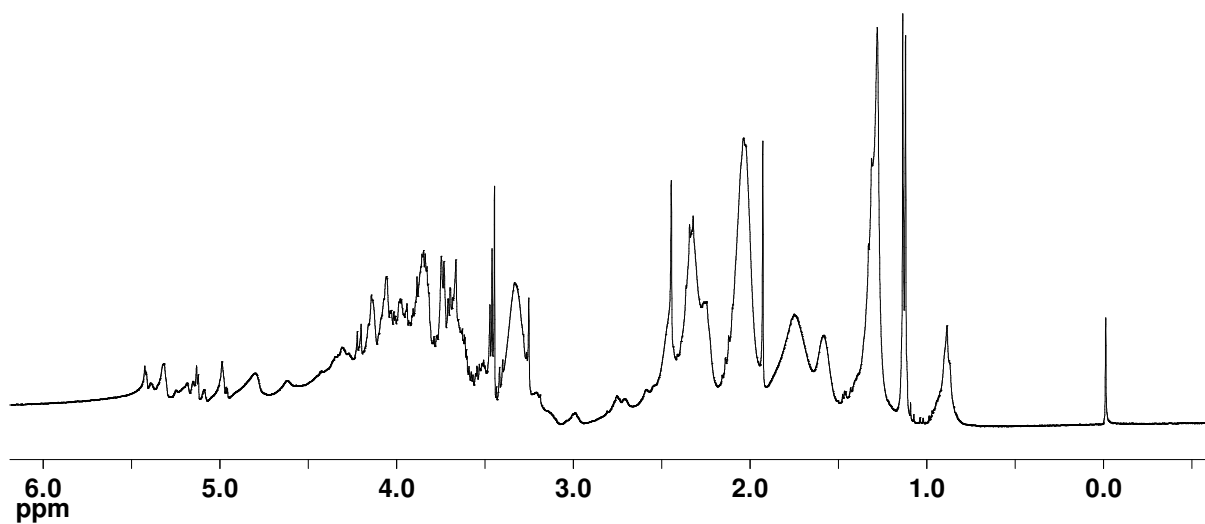


Figura 55. Espectro de RMN de ^1H da mistura ternária 80:15:5 obtido por HRMAS

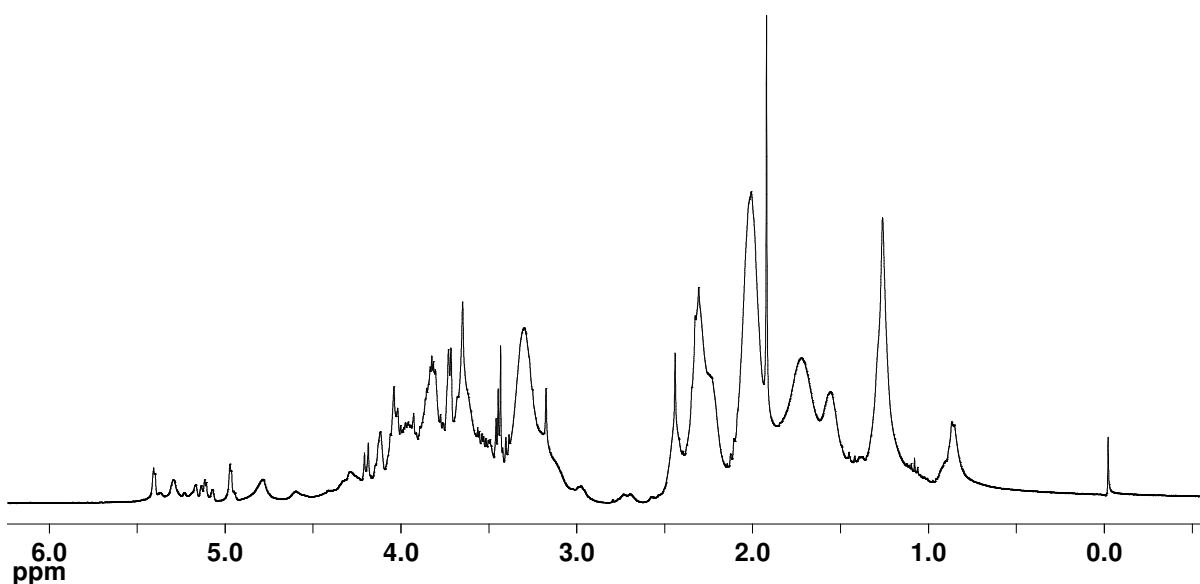


Figura 56. Espectro de RMN de ^1H da mistura ternária 70:25:5 obtido por HRMAS

5.3.3. Caracterização da dinâmica molecular por RMN de baixo campo

As misturas ternárias foram analisadas por RMN de baixo campo, realizando medidas de relaxação longitudinal e transversal no hidrogênio e os resultados são apresentados e discutidos na seção seguinte.

5.3.3.1. Medidas de relaxação longitudinal e transversal do ^1H

Na Figura 57 estão sendo apresentadas as curvas de distribuição obtidas por $T_1\text{H}$. Observa-se que as misturas ternárias apresentaram duas regiões de mobilidade distintas, e os valores de tempo de relaxação estão relacionados na Tabela 28.

Os domínios mais rígidos (maiores valores de $T_1\text{H}$) estão presentes em maior proporção e observa-se que para a mistura de composição cumbaru/PVP/colágeno 80:15:5 houve uma diminuição no valor relativo ao domínio rígido, sugerindo que nesta composição a mobilidade molecular é maior. Os valores de $T_1\text{H}$ obtidos para os domínios rígidos em todas as composições foram intermediários aos valores encontrados para os componentes isolados e, além disso, observa-se que na

composição 80:15:5, a contribuição da PVP foi maior, já que o valor obtido para o domínio rígido se aproximou mais do valor obtido para a PVP isolada.

Os dados obtidos para $T_1H_{(1 \text{ FIT})}$ confirmam o que foi observado por T_1H , já que a mistura de composição cumbaru/PVP/colágeno 80:15:5 apresentou o menor tempo de relaxação, sendo portanto a mistura de maior mobilidade molecular.

Através das curvas da Figura 57(b), foram obtidos os valores de T_2H (Tabela 28) das misturas, onde observa-se que a mistura de composição 80:15:5 apresentou um maior tempo de relaxação, comprovando o que foi visto por T_1H e $T_1H_{(1 \text{ FIT})}$.

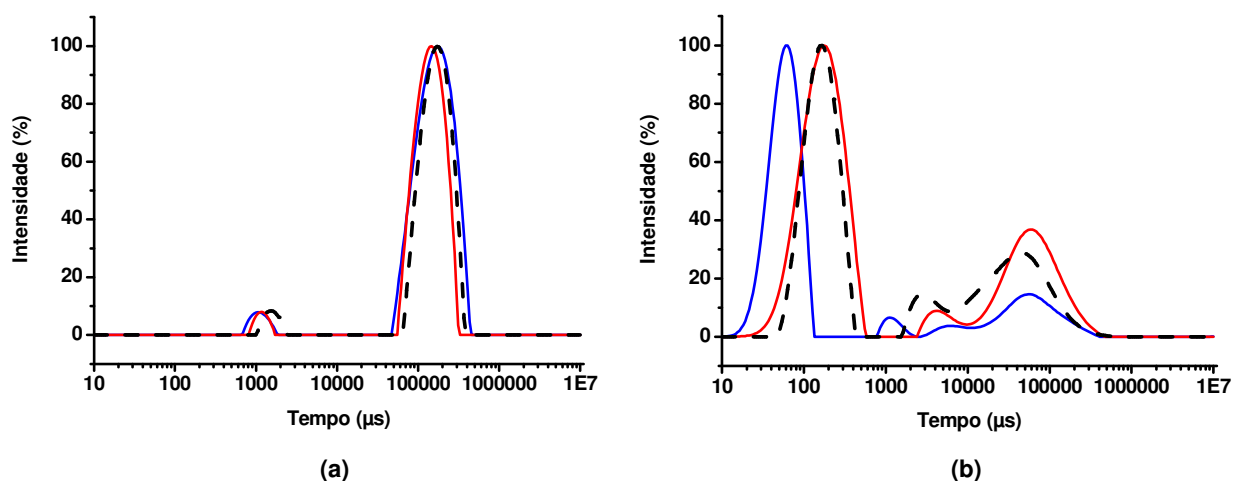


Figura 57. Curvas de distribuição obtidas por RMN de baixo campo: **(a)** T_1H e **(b)** T_2H para as misturas ternárias: (—) Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5; (—) Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5 e (- -) Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5

Tabela 28. Valores de T_1H e T_2H para o farelo do cumbaru, a PVP, o colágeno e para as misturas ternárias, obtidos através do tratamento das curvas de distribuição

Amostra	T_1H ($\times 10^3 \mu s$)	Intensidade (%)	$T_1H_{(1\text{ FIT})}$ ($\times 10^3 \mu s$)	$T_2H_{(1\text{ FIT})}$ (μs)
Cumbaru	1,5 84	7 93	73	nd
PVP	3 141	8 92	133	650
Colágeno	1 172	6 94	149	150
Cumbaru/PVP/Colágeno 90:5:5	2 167	4 96	154	460
Cumbaru/PVP/Colágeno 80:15:5	2 140	4 96	131	670
Cumbaru/PVP/Colágeno 70:25:5	2 165	4 96	151	650

nd – não determinado

6. CONCLUSÕES

- 1) A metodologia de caracterização empregada por RMN no estado sólido permitiu caracterizar, quanto à estrutura química e quanto à mobilidade molecular os componentes envolvidos na mistura.
- 2) Os resultados obtidos por RMN corroboram os obtidos por análise térmica nas misturas binárias envolvendo PVP/colágeno e nas demais misturas os resultados por RMN puderam ser obtidos mesmo quando os resultados de Análise Térmica não foram informativos.
- 3) Nas misturas binárias, PVP/colágeno e farelo do cumbaru/colágeno, a adição do colágeno promoveu uma diminuição na mobilidade molecular, em face das interações intermoleculares criadas.
- 4) Todas as misturas, tanto binárias como ternárias, foram preparadas com êxito e com relação à estabilidade térmica e miscibilidade, a melhor mistura foi a de composição 80:15:5, visto que o tempo de relaxação spin-rede mostrou valores intermediários aos componentes puros.
- 5) A utilização das diferentes técnicas de RMN, que empregam seqüências de pulsos distintas e, conseqüentemente, possuem escalas de detecção diferentes convergiram para um resultado comum.
- 6) A espectroscopia de RMN se mostrou mais eficaz do que a Análise Térmica, na caracterização das misturas envolvendo os polímeros naturais estudados nesta Tese.

7. SUGESTÕES

- 1) Realizar testes biológicos para avaliar a eficiência da mistura no organismo.
- 2) Preparar misturas utilizando outras fontes de carboidrato, como por exemplo, oriundos de diferentes espécies de mandioca.
- 3) Preparar misturas utilizando outros polímeros que tenham a função de carreadores, como a quitosana, por exemplo.
- 4) Preparar misturas utilizando outros tipos de proteínas, que auxiliem na absorção de gordura.

8. REFERÊNCIAS

ABAD, L. V.; RELLEVE, L. S.; ARANILLA, C. T.; DELA ROSA, A. M. Properties of radiation synthesized PVP-kappa carragenan hydrogel blends. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 68, p. 901-908, 2003.

ASSIFAOU, A.; CHAMPION, D.; CHIOTELLI, E.; VEREL, A. Characterization of water mobility in biscuit dough using a low-field ^1H NMR technique. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 197-204, 2006.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S. Characterization and utilization of acid-modified cross-linked Tapioca starch in pharmaceutical tablets. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 263-270, 2003.

BERTRAM, H. C.; KARLSSON, A. H.; RASMUSSEN, M.; PEDERSEN, O. D.; DONSTRUP, S. D.; ANDERSEN, H. J. Origin of multiexponential T_2 relaxation in muscle myowater. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 3092-3100, 2001.

BIANCO, G.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; PIRES, A. T. N.; GEHLEN, M. H.; SOLDI, V. Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p. 567-574, 2003.

BOCK, K.; GUZMAN, J. F. A. ^1H and ^{13}C n.m.r. spectroscopic analysis of six pseudohexoses. **Carbohydrate Research**, v. 174, p. 354-359, mar. 1988.

BOVEY, F. A.; MIRAU, P. A. **NMR of Polymers**. San Diego: Academic Press, 1996, 459 p.

BRIERTY, V. J. M. **Nuclear Magnetic Resonance in solid Polymers**. Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1993. 348p.

BULEON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure

and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

CAN, H. K.; DENIZLI, B. K.; KAVLAK, S.; GUNER, A. Preparation and swelling studies of biocompatible hydrogel systems by using gamma radiation-induced polymerization. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 72, p. 483-488, 2005.

CARBOIDRATOS. **Brasil Escola**, 2007. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/biologia/carboidratos.htm>>. Acesso em: set. 2007.

CARBOIDRATOS. **Wikipédia, a enciclopédia livre**, 2008. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Carboidrato>>. Acesso em: fev. 2008.

CASCONE, M. G.; SIM, B.; DOWNES, S. Blends of synthetic and natural polymers as drug delivery systems for growth hormone. **Biomaterials**, v. 16, p. 569-574, 1995.

CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Solid state NMR studies on the structural and conformational properties of natural maize starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 285-292, ago. 1998.

CHOI, S.; KERR, W.L. ¹H NMR studies of molecular mobility in wheat starch. **Food Research International**, v.36, p. 341-348, 2003.

CORNILLON, P.; SALIM, L. C. Characterization of water mobility and distribution in low- and intermediate-moisture food systems. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 18, p. 335-341, 2000.

DERGUNOV, S. A.; NAM, I. K.; MUN, G. A.; NURKEEVA, Z. S.; SHAIKHUDINOV, E. M. Radiation synthesis and characterization of stimuli-sensitive chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 72, p. 619-623, 2005.

DEVINE, D. M.; HIGGINBOTHAM, C. L. Synthesis and characterization of chemically crosslinked N-vinyl pyrrolidone (NVP) based hydrogels. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1272-1279, 2005.

DUUS, J.; BOCK, K.; OGAWA, S. An NMR spectroscopic and conformational study of 12 pseudo-disaccharides (D-glucopyranosyl-5a-carba-D- and -L-glucopyranoses). **Carbohydrate Research**, v. 252, p. 1-18, jan. 1994.

ENGELSEN, S. B.; JENSEN, M. K.; PEDERSEN, H. T.; NORGAARD, L.; MUNCK, L. NMR-baking and multivariate prediction of instrumental texture parameters in bread. **Journal of Cereal Science**, v. 33, p. 59-69, 2001.

FARIA, E. A. de; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. de O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, v. 27, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo.php>>. Acesso em: 10 jan. 2008.

FIBRAS dietéticas. **Wikipédia, a enciclopédia livre**, 2008. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Fibras_diet%C3%A9ticas>. Acesso em: fev. 2008.

FOCHER, B.; PALMA, M. T.; CANETTI, M.; TORRI, G.; COSENTINO, C.; GASTALDI, G. Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 193-208.

FONSECA, V. M.; SICHIERI, R.; VEIGA, G. V. Fatores associados à obesidade em adolescentes. **Revista de Saúde Pública**, v. 32, p. 541-549, 1998.

FONTANARI, G. G.; GERMANO, M. A.; BATISTUTI, J. P.; PASTRE, I. A.; FERTONANI, F. L. Caracterização térmica (DSC) da fração protéica majoritária e do IP de semente de goiaba (*Psidium guajava*) purificado por cromatografia em gel. 2006. Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC). Disponível em: <<http://abratec.com.br/cbratec5/trabalhos/239F.pdf>>. Acesso em: 10. jan. 2008.

FRINGANT, C.; RINAUDO, M.; FORAY, M. F.; BARDET, M. Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: two different ways to change the

properties of starch acetate films. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, p. 97-106, 1998.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; BOTLAN, D.; LLARI, J. L.; COLONNA, P. Plasticisation and Mobility in Starch-Sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v. 29, p. 273-284, 1999.

GIDLEY, M. J.; BOCIECK, M. S. ^{13}C CP/MAS NMR Studies of Amylose Inclusion Complexes, Cyclodextrines, and the Amorphous Phase of Starch Granules: Relationships between Glycosidic Linkage Conformation and Solid-State ^{13}C Chemical Shifts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 110, p. 3820-3829, 1996.

_____. Molecular Organization in Starches: A ^{13}C CP/MAS NMR Study. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 107, p. 7040-7044, 1988.

GIGANTE, D. P.; BARROS, F. C., POST, C. L. A.; OLINTO, M. T. A. Prevalência de obesidade em adultos e seus fatores de risco. **Revista de Saúde Pública**, v. 31, p. 236-246, 1997.

HALPERN, Z. S. C.; RODRIGUES, M. D. B.; COSTA, R. F. Determinantes fisiológicos do controle do peso e apetite. **Revista de Psiquiatria Clínica**, v. 31, n. 4, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo.php>>. Acesso em: 28 jan. 2008.

HARTMANN, S.R.; HAHN, E.L. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. **Phys. Rev.**, v. 128, p. 2042, 1962.

HAYAMA, M.; YAMAMOTO, K.; YOHORI, F.; S. KIYOTAKA. How polisulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility. **Journal of Membrane Science**, v. 234, p. 41-49, 2004.

HILLS, B. P.; GODWARD, J.; MANNING, C. E.; BIECHLIN, J. L.; WRIGHT, K. M. Microstructural characterization of starch systems by NMR Relaxation and Q-space microscopy. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 16, p. 557-564, 1998.

IAGHER, F.; REICHER, F.; GANTER, J. L. M. S. Structural and rheological

properties of polysaccharides from mango (*Mangifera indica* L.) pulp. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, p. 9-17, 2002.

IBGE. Pesquisa de Orçamentos Familiares, 2004. Disponível em:

<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_impressao.php?id_noticia=278>. Acesso em: 10 jan. 2008.

LEE, C. H.; SINGLA, A.; LEE, Y. Biomedical applications of collagen. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 221, p. 1-22, 2001.

LENAERTS, V.; MOUSSA, I.; DUMOULIN, Y.; MEBSOUT, F.; CHOUINARD F.; SZABO, P.; MATEESCU, M. A.; CARTILIER, L.; MARCHESSAULT, R. Cross-linked high amylose starch for controlled release of drugs: recent advances. **Journal of Controlled Release**, v. 53, p. 225-234, 1998.

MAARUF, A. G.; CHE MAN, Y. B.; ASBI, B. A.; JUNAINAH, A. H.; KENNEDY, J. F. Effect of water content on the gelatinization temperature of sago starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 46, p. 331-337, 2001.

MATHIS, S. P. **Obtenção da mistura polivinilpirrolidona/colágeno e caracterização por RMN**. 2004. 89p. Dissertação (Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Orientador: Maria Inês Bruno Tavares.

MELACINI, G.; BONVIN, A. M. J. J.; GOODMAN, M.; BOELEN, R.; KAPTEIN, R. Hydration Dynamics of the Collagen Triple Helix by NMR. **Journal of Molecular Biology**, v. 300, p. 1041-1048, 2000.

MORGANTI, P.; RANDAZZO, S. D. Nutrition and Hair. **Journal Applied Cosmetology**, v. 2, p. 41-49, 1984.

NASCIMENTO, A. M. R. **Estudo do látex e fruto da sorva pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear**. 2006. 104p. Tese (Ciência e Tecnologia de

Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Orientador: Maria Inês Bruno Tavares.

OBESIDADE preocupa mais que desnutrição no Brasil. 2006. Disponível em: <<http://noticias.terra.com.br/ciencia/interna/0,,OI1299209-EI298,00.html>> Acesso em: out. 2007.

OLIVEIRA, R. B.; LIMA, E. M. Polímeros na obtenção de sistemas de liberação de fármacos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 3 (1), p. 29-35, 2006.

PARIS, M.; BISOT, H.; EMERY, J.; BUZARÉ, J. Y.; BULEÓN, A. NMR local range investigations in amorphous starchy substrates I. Structural heterogeneity probed by ^{13}C CP-MAS NMR. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 29, p. 127-136, 2001.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the Physical Chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, V. 34, P. 1-17, 2001.

PAULA, M. Biomateriais injetáveis de colágeno bovino para correções plásticas em geral, 2004. Disponível em: <http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/21082007/figura1.jpg> Acesso em: mai. 2004.

PENTIMALLI, M.; CAPITANI, D.; FERRANDO, A.; FERRI, D.; RAGNI, P.; SEGRE, A. L. Gamma irradiation of food packaging materials: an NMR study. **Polymer**, v. 41, p. 2871-2881, 2000.

PRABHA, T. N.; BHAGYALAKSHIMI, N. Carbohydrate Metabolism in Ripening Banana Fruit. **Phytochemistry**, v. 48, p. 915-920, 1998.

RAHMAN, M. A.; NAHAR, N.; MIAN, A. J.; MOSIHUZZAMAN, M. Variation of carbohydrate composition of two forms of fruit from jack tree (*Artocarpus heterophyllus* L.) with maturity and climatic conditions. **Food Chemistry**, v. 65, p. 91-

97, 1999.

RAJAN, A.; SUDHA, J.D.; ABRAHAM, T. E. Enzymatic modification of cassava starch by fungal lipase. **Industrial Crops and Products**, v. 27, p. 50-59, 2008.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004, 184 p.

RODIN, V. V.; IZMAILOVA, V. N. NMR method in the study of the interfacial adsorption layer of gelatin. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 106, p. 95-102, 1996.

ROUDAUT, G.; DUSSCHOTEN, D.; AS, H.; HEMMINGA, M. A.; MESTE, M. Mobility of lipids in low moisture bread as studied by NMR. **Journal of Cereal Science**, v. 28, p. 147-155, 1998.

RUAN, R. R.; LONG, Z.; SONG, A.; CHEN, P. L. Determination of the Glass Transition Temperature of Food Polymers Using Low Field NMR. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 31, p. 516-521, 1998.

RUSZCZAK, Z.; FRIESS, W. Collagen as a carrier for on-site delivery of antibacterial drugs. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 55, p. 1679-1698, 2003.

SANDRES, J. K. M.; HUNTER, B. K. **Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1996, 307 p.

SARTI, B.; SCANDOLA, M. Viscoelastic and thermal properties of collagen/poly(vinyl alcohol) blends. **Biomaterials**, v. 16, p. 785-792, 1995.

SCALA, J.; HOLLIES, N.; SUCHER, K. P. Effect of daily gelatin ingestion on human scalp hair. **Nutr. Rep. Int.**, v. 13, p.579, 1976.

SCHAAN, B. D. Doutorgate - Saúde e Qualidade de Vida, 2006. Disponível em: http://www.drgate.com.br/artigos/endocrinologia/index.php?option=com_content&ta

[sk=view&id=113&Itemid=67](#)>. Acesso em: abr. 2007.

SHUJUN, W.; WENYUAN; G. WEI, J.; PEIGEN, X. Crystallography, morphology and thermal properties of starches from four different medicinal plants of *Fritillaria* species. **Food Chemistry**, v. 96, p. 591-596, 2006.

SILVA, E. O. **Caracterização da resina natural da amescla por RMN e preparação de nanocompósitos à base dessa resina**. 2007. 93p. Tese em (Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Orientador: Maria Inês Bruno Tavares.

SILVA, S., 1996. Frutas no Brasil. Disponível em:
<<http://www.tremdocerrado.pirenopolis.tur.br>> Acesso em: ago. 2006.

SIONKOWSKA, A. Interaction of collagen and poly(vinylpirrolidone) in blends”; **European Polymer Journal**, v. 39, p. 2135-2140, 2003.

SIONKOWSKA, A. Photochemical stability of collagen/poly(ethylene oxide) blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 177, p. 61-67, 2006.

SIONKOWSKA, A.; KACZMARCK, H.; WISNIEWSKI, M.; KOWALONEK, J.; SKOPINSKA, J. Surface characteristics of UV-irradiated collagen/PVP blended films. **Surface Science**, v. 566-568, p. 608-612, 2004.

SIONKOWSKA, A.; WISNIEWSKI, M.; SKOPINSKA, J.; KENNEDY, C. J.; WESS, T. J. Molecular interactions in collagen and chitosan blends. **Biomaterials**, v. 25, p. 795-801, 2004.

_____. The photochemical stability of collagen-chitosan blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, p. 545-554, 2004.

SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Changes

in mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 225-232, 1996.

STAEL, G. C.; D'ALMEIDA, J. R. M.; TAVARES, M. I. B. A solid state NMR carbon-13 high resolution study of natural fiber from sugar cane and their composites with EVA. **Polymer Testing**, v. 19, p. 251-259, 2000.

STEJSKAL, E. O., MEMORY, I.D. **High Resolution NMR in the solid state**. New York: Oxford University Press, 1994, 189 p.

SUPLEMENTOS alimentares, ervas e hormônios. Geocities, 2002. Disponível em: <<http://www.geocities.com/quackWatch/suplemervas.html>> Acesso em: nov. 2005.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 60(2), p. 113-11, 2001.

TANANUWONG, K.; REID, D. S. DSC and NMR relaxation studies of starch-water interactions during gelatinization. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 234-258, 2004.

TANG, H. R.; GODWARD, J.; HILLS, B. The distribution of water in native starch granules – a multinuclear NMR study. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 375-387, 2000.

TAVARES, M. I. B. **NMR de Polímeros no Estado Sólido**. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

TAVARES, M. I. B. **Relaxação Nuclear**. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X.. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-165, 2004.

THÉRIEN-AUBIN, H.; JANVIER, F.; BAILLE, W. E.; ZHU, X. X.; MARCHESSAULT, R. H. Study of hydration of cross-linked high amylose starch by solid state ^{13}C NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 342, p. 1525-1529, 2007.

THOMPSON, D. B. On the non-random nature of amylopectin branching. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 223-239, 2000.

THYBO, A. K.; BECHMANN, I. E.; MARTENS, M.; ENGELSEN, S. B. Prediction of sensory texture of cooked potatoes using uniaxial compression, near infrared spectroscopy and low field ^1H NMR spectroscopy. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 23, p. 103-111, 2000.

TONHI, E.; PLEPIS, A. M. G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, v. 25, p. 943-948, 2002.

UM novo problema para os países em Desenvolvimento: a obesidade. Planeta orgânico, 2007. Disponível em: <<http://www.planetaorganico.com.br/obesid1.htm>> Acesso em: 20 jan. 2008.

WURZBURG, O. B. M. S. **Modified Starches: Properties and Uses**. 1st ed. Florida: CRC Press, Inc., 1986. 277 p.

ZHONG, Z.; SUN, X. S. Thermal characterization and phase behaviour of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 453-459, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)