

## Tratamentos de silanização em grãos de feijão por hexametildissilazana: resultados preliminares

### Silanization treatments on beans by hexamethyldisilazane: preliminary results

Odilio Benedito Garrido Assis<sup>1</sup>

#### - NOTA -

#### RESUMO

Grãos comerciais de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) foram submetidos a tratamentos para formação de filme hidrofóbico por três procedimentos distintos de silanização. A solução precursora foi hexametildissilazana (HDMS) para todos os tratamentos. Os resultados indicam que todas as seqüências tornam a superfície dos grãos resistentes à umidade, reduzindo a absorção em valores de 15 a 57% em comparação às amostras não tratadas. Ensaios de germinação em teste-padrão mostraram que os tratamentos retardam ou evitam a germinação indesejável mesmo em condições de alta umidade.

**Palavras-chave:** HDMS, filmes hidrofóbicos, controle de umidade, controle de germinação.

#### ABSTRACT

Commercial beans (*Phaseolus vulgaris* L.) were submitted to silanization treatments aiming at the formation of hydrophobic films. The hexamethyldisilazane (HDMS) was the precursor reagent for all treatments. The results indicate that all sequence generate hydrophobic surface on the crops, reducing the relative absorbed humidity in the range of 15 to 57% when compared to non-treated samples. Standard germination tests showed that the treatments delay

or avoid undesirable germination, even in high humidity environment.

**Key words:** HDMS, hydrophobic films, humidity control, germination control.

Embora o Brasil seja o maior produtor e o maior consumidor mundial de feijão, a produtividade é considerada baixa, algo em torno de 700kg ha<sup>-1</sup>, e centrada em pequenos produtores. Segundo DEL PELOSO et al., (2001) esses valores podem ser atribuídos, entre outros fatores, a estresses ambientais e ao baixo nível tecnológico empregado pelo produtor brasileiro. A este cenário, soma-se um crescente aumento do consumo per capita (YOKOYAMA, 2002), o que torna necessário o armazenamento apropriado dos grãos, para disponibilidade ao longo do ano. As alternativas tecnológicas hoje disponíveis para uma melhor preservação, baseiam-se essencialmente na manutenção de ambientes refrigerados e atmosferas modificadas que atuam na redução dos processos metabólicos e na respiração dos grãos (BRACKMANN

<sup>1</sup>Físico, Doutor em Engenharia, Pesquisador da Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, CP 741, 13560-970, São Carlos, SP. Email:odilio@cnpdia.embrapa.br.

et al., 2002). Essas condições, contudo, são na prática complexas, dispendiosas e podem vir a sofrer com quedas de energia ou vazamentos, inviabilizando, muitas vezes, a manutenção desses procedimentos. Uma alternativa viável pode vir a ser o emprego de tratamentos químicos para formação de barreiras protetoras contra a umidade, diretamente formadas sobre os grãos. Coberturas hidrofóbicas podem retardar a deteriorações e, conseqüentemente, expandir o período de armazenamento, sem a necessidade de cuidados adicionais.

Os compostos organosiloxanos prestam-se a esse tipo de aplicação pela facilidade em estabelecer ligações covalentes com estruturas à base de celulose, configurando uma malha do tipo R-SiO<sub>x</sub> (CAI et al., 1992), além de serem de baixo custo. Organosilanos como a hexametildissilazana, comercialmente conhecido como HMDS, têm sido testados em reação por via úmida na formação de superfícies com caráter hidrofóbico, principalmente em madeiras (MORMANN, 2003). O HMDS apresenta ligações Si-N e Si-C, o que configuram filmes do tipo silicone, pela existência de grupos CH<sub>3</sub> (CARVALHO et al., 2002). Neste trabalho, três diferentes procedimentos de sinalização por HMDS sobre grãos de feijão foram avaliados.

A composição do tegumento da maioria dos grãos é constituída essencialmente de estruturas lignocelulósicas, caracterizando uma malha tridimensional entrecruzada de fibras unidas onde a lignina tem papel fundamental na manutenção da coesão desta estrutura (KRASSIG & BONNETT, 1993). O principal grupo funcional sobre as moléculas de celulose é o grupo hidroxila, o que torna essas cadeias extremamente hidrofílicas. A silanização estabelece ligações com os grupos hidroxilas formando uma malha com radicais não polares que impedem a absorção de moléculas de água no interior da matriz polimérica. A reação de silanização envolve duas etapas distintas: inicialmente ocorre a hidrólise do grupo SI-O-CH<sub>3</sub> do agente de acoplamento e, em seguida, a reação de condensação de SiOH com radicais OH da superfície por meio da desidratação do composto. A polimerização do filme ocorre assim pela interação com os grupos hidroxilas da superfície da casca dos grãos com liberação de produtos hydrogenados na forma gasosa, sendo as possíveis estruturas polimerizadas esquematizadas na figura 1.

Para os testes, três lotes de 120 grãos de feijão comercial (*Phaseolus vulgaris L.*) foram separados para tratamentos, conforme procedimentos descritos a seguir: Tratamento 1: os grãos foram posicionados em uma peneira (tyler/mesh 9) e imersos

em solução de HDMS (C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>NSi<sub>2</sub>-97% de origem Hoechst®). Após completa imersão, foram rapidamente retirados para escoamento do excesso. O material foi então seco por fluxo de ar na temperatura ambiente. Tratamento 2: os grãos foram alocados no interior de um reator cilíndrico metálico (2" de diâmetro x 7,8" de altura), em câmara isolada e com conexões para saída e introdução de gases. Vácuo de 70mTorr foi produzido anterior a admissão de HMDS, que foi vaporizado por diferença de pressão até estabilização em 1Torr. O ambiente de HMDS foi mantido por duas horas e, então, as amostras foram retiradas. Tratamento 3: seqüência inicial similar ao tratamento 2, e, após o equilíbrio em HDMS, descargas de radiofrequência foram conduzidas por 5 minutos, por meio de eletrodos dispostos no interior da câmara, visando à ionização do gás, segundo procedimentos detalhados em trabalhos anteriores (DENES et al., 1999; CARVALHO et al., 2002). Todos os tratamentos foram realizados em triplicata.

Para avaliar as amostras, lotes individuais de grãos tratados e não-tratados, foram inseridos em dessecador onde o vácuo foi estabelecido, seguido de preenchimento com atmosfera saturada de água. Esta condição foi mantida por 48 horas na temperatura ambiente, simulando condições de alta umidade (acima de 85%). A determinação do grau de umidade nos grãos foi conduzida em duas repetições nas amostras tratadas e não-tratadas, anterior e posteriormente à exposição ao vapor, utilizando o método gravimétrico, com secagem em estufa durante 24 horas a 105 ± 05°C, conforme as Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 1992). A avaliação de germinação foi realizada ao longo de 10 dias em amostras posicionadas em papel germitest e irrigadas a um volume constante de água equivalente a 2,5 vezes o peso do substrato e mantidos em germinador a 25°C, sem controle de luz. A avaliação foi conduzida através da medida diária, in loco, estabelecendo-se o comprimento mínimo da radícula em 5mm para caracterizar estágio de início de germinação.

A quase totalidade dos grãos tratados nas condições 1 e 2 apresentou ligeira alteração de coloração, acusado qualitativamente por perda de brilho e tons tirantes a azul, indicando formação de filme e reações intensas de silanização. As condições superficiais mais irregulares, como corrugações no tegumento e destacamento do filme, visíveis a olho nu, foram observadas no material submetido ao tratamento 1. As amostras resultantes das descargas de radiofrequência (tratamento 3) não apresentaram alterações visuais com relação às não-tratadas. O teor de umidade inicial nos grãos não-tratados foi medido em 15,3%. O tratamento por imersão simples foi mais eficiente

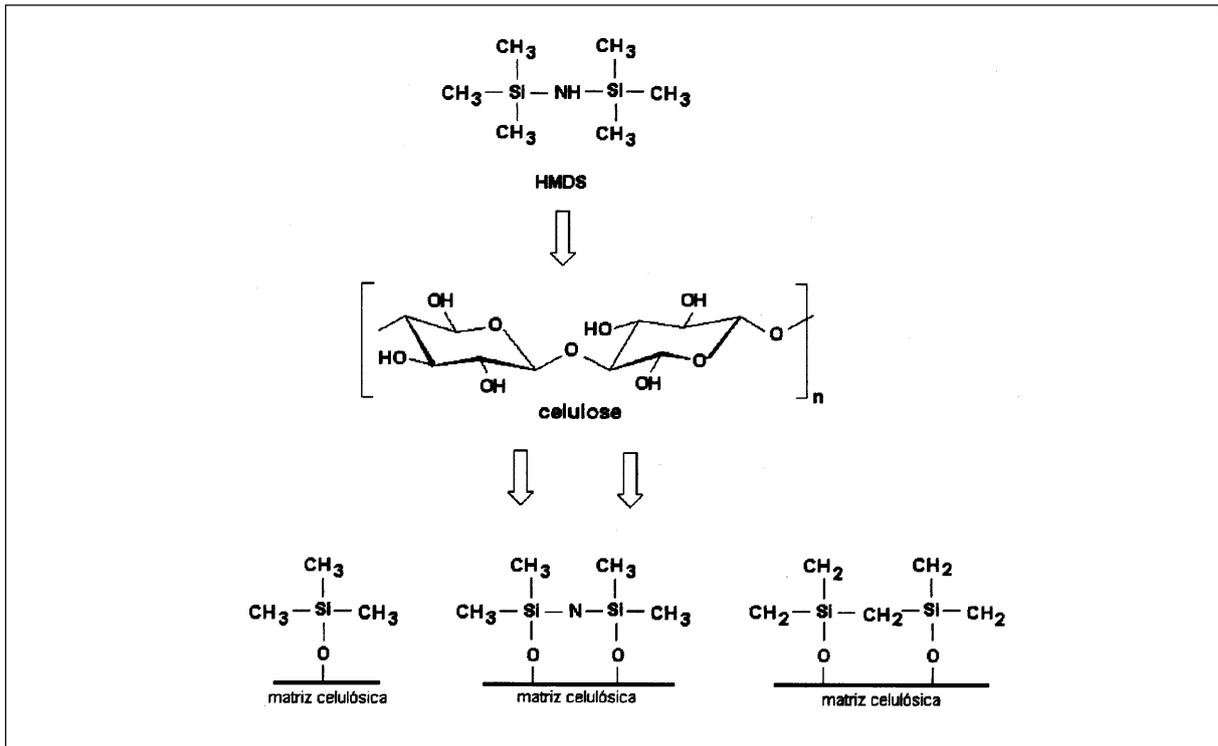


Figura 1 - Estrutura do HMDS e da celulose e possíveis configurações ideais de malhas formadas sobre os grãos, com caráter hidrofóbico.

que a vaporização no que diz respeito à rejeição à umidade. O menor grau de umidade medido foi obtido pela ionização do gás, o que comprova a formação de malha constituída de radicais hidrofóbicos de forma eficiente, confirmando as análises anteriores (ASSIS, 2002). Cabe, contudo, salientar que o método de deposição por descarga requer montagem específica sendo consideravelmente mais complexo e dispendioso que os demais tratamentos aqui comparados. A tabela 1 sumariza os dados nas diversas condições de tratamento, apresentando a redução da absorção de umidade.

O teste de germinação comprova a eficiência dos depósitos para manutenção do estado inerte dos grãos (Figura 2). O melhor resultado foi para a

combinação de vapor e descarga, onde a taxa foi significativamente retardada ou mesmo eliminada no período avaliado. Contudo, de forma geral todos os procedimentos aqui testados resultam em redução do grau de umidade e no controle de germinação indesejável, se comparados com amostras não tratadas. O tratamento por simples imersão em HMDS (tratamento 1), pode vir a ser o mais indicado para a formação de filme hidrofóbico em grande volume de grãos considerando a facilidade de operação desse procedimento e o menor consumo de reagentes, resultando assim em um melhor custo-benefício.

Embora os organossilanos sejam considerados compostos de baixa toxicidade e

Tabela 1 - Condições gerais de umidade nos grãos avaliados.

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

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

\*\* com relação às amostras não tratadas.

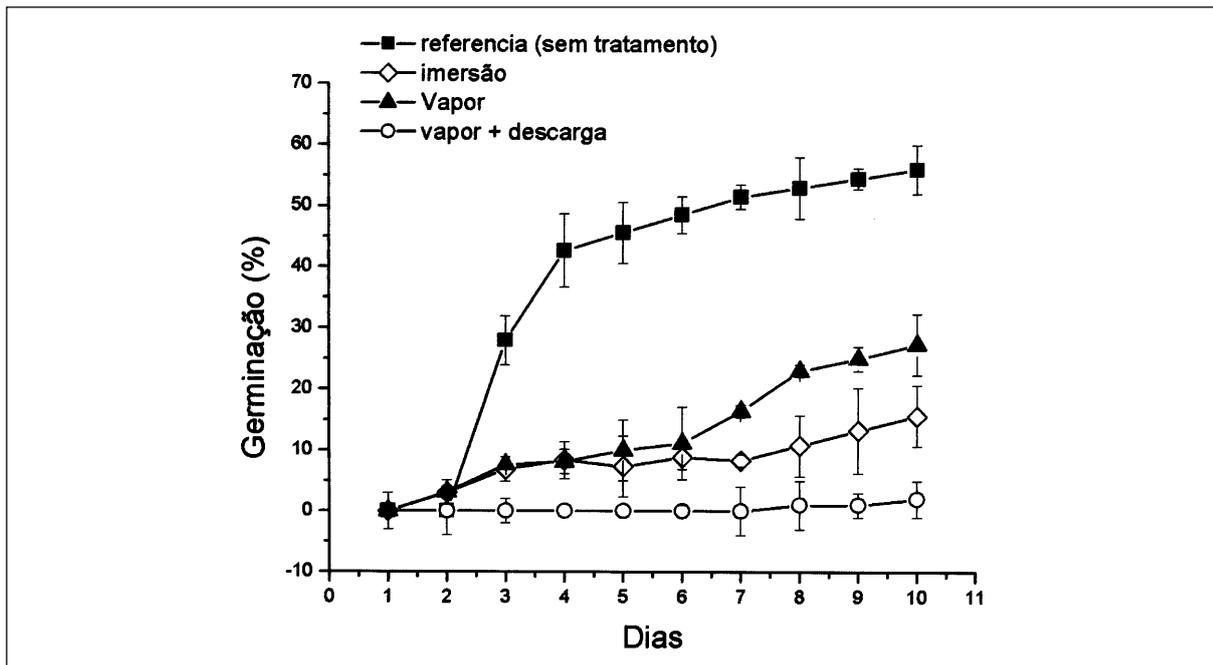


Figura 2 - Germinação de grãos de feijão nas diversas condições tratadas medidas ao longo de 10 dias.

ambientalmente não agressivos (DENES et al., 1999), dados sobre toxicidade em grãos devem ser melhor avaliados para a plena indicação de seu uso.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSIS, O.B.G. Plasma a frio: técnica inovadora na conservação de feijão. *A Lavoura*, Rio de Janeiro, n.643, p.50-51, dez, 2002.
- BRACKMANN, A. et al. Conservação de três genótipos de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) do grupo carioca em armazenamento refrigerado e em atmosfera controlada. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.32, n.6, p.911-915, 2002.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília : CLAV/DNDV/SNAD/MA, 1992. 365p.
- CAI, S. Plasma polymerization of organosiloxanes. *Journal of Applied Polymer Science*, N. York, v.44, n.1, p.135-141, 1992.
- CARVALHO, A.T. et al. Tratamento de grãos por técnica de plasma a frio: alteração do comportamento hidrofílico para preservação e controle de germinação. **Biotecnologia: Ciência & Desenvolvimento**, Brasília, n.28, p.22-25, 2002.
- DENES, A.R. et al. Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics. *Holzforschung*, Berlin, v.53, n.53 p.318-326, 1999.
- DEL PELOSO, M.J. et al. **Feijão preto é valente**. Santo Antônio de Goiás : EMBRAPA- CNPAF, 2001. 3p. (EMBRAPA- CNPAF. Pesquisa em Foco, 48).
- KRASSIG, H.A.; BONNETT, R. **Cellulose: structure, accessibility and reactivity**. London : Taylor and Francis, 1993. 376p. (Polymer Monographs, Volume 11).
- MORMANN, W. Silylation of cellulose with hexamethyldisilazane in ammonia - activation, catalysis, mechanism, properties. *Cellulose*, Bucharest, v.10 n.3 p.271-281, 2003.
- YOKOYAMA, L.P. **Tendências de mercado e alternativas de comercialização do feijão**. Santo Antônio de Goiás : EMBRAPA-CNPAF, 2002. 4p. (EMBRAPA-CNPAF. Comunicado Técnico, 43).