



XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos

Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section IV International Technical Symposium

Food: the tree that sustains life

24 a 27 de outubro de 2016 • FAURGS • GRAMADO/RS

FILME PARA ALIMENTOS À BASE DE AMIDO DE MILHO MODIFICADO

A.M.M.T.Galvão¹, M. de A.Oliveira², M.S.R.Bastos³

¹ Laboratório de Embalagens de Alimentos – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA Agroindústria Tropical – CEP: 60511-110 – Fortaleza – CE – Brasil, Telefone: 55 (85) 999854444 – e-mail: (andressamgalvao@yahoo.com.br).

² Laboratório de Embalagens de Alimentos – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA Agroindústria Tropical – CEP: 60511-110 – Fortaleza – CE – Brasil, Telefone: 55 (85) 3391-5973 – Fax: 55 (85) 3391-7109 – e-mail: (mariliaoliveira7@gmail.com).

³ Laboratório de Embalagens de Alimentos – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA Agroindústria Tropical – CEP: 60511-110 – Fortaleza – CE – Brasil, Telefone: 55 (85) 3391-5973 – Fax: 55 (85) 3391-7109 – e-mail: (socorro.bastos@embrapa.br).

RESUMO - Filmes a base de amido de variadas fontes, tanto in natura como modificado estruturalmente por meio de aditivos ou acidificantes, tem aumentando nos anos mais recentes. Os filmes foram elaborados, pela técnica castin, em cinco formulações com a mesma concentração de amido e variando as concentrações de ácido ascórbico e glicerol. Os filmes foram caracterizados quanto a espessura, opacidade, permeabilidade de vapor de água (PVA), solubilidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A espessura e PVA diferiram significativamente. Para a PVA a formulação de maior permeabilidade foi a composição de 0,5g de ácido ascórbico e 770 μ L de glicerol. Não houve diferença significativa para a solubilidade e a opacidade. Nos resultados do MEV a concentração maior de ácido ascórbico obteve uma estrutura diferenciada da formulação de amido in natura que é mais esférica. O filme de amido modificado pode ser uma alternativa para o uso em alimentos.

ABSTRACT - Starch films from different sources, both in nature and structurally modified using of additives or acidifying has increased in recent years. The films were prepared in five formulations with the same starch concentration and varying concentrations of ascorbic acid and glycerol, the casting technique. The characterization of these was carried out as the thickness, opacity, water vapor permeability (PVA), solubility and scanning electron microscopy (SEM). The thickness and PVA differ significantly for the PVA formulation was increased a permeability of the composition 0.5g of ascorbic acid and 770 μ L of glycerol. There was no significant difference in the solubility and opacity. SEM results in the highest concentration of ascorbic acid obtained a differentiated structure of the starch formulation in nature, which is more spherical. The modified starch film may be an alternative for use in food.

PALAVRAS-CHAVES: Filmes; Amido de Milho; Ácido Ascórbico; Glicerol.

KEYWORDS: Film; Corn starch; Ascorbic Acid; Glycerol.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento dos impactos ambientais sobre plásticos sintetizados quimicamente influenciou no aumento da produção de materiais biodegradáveis, os quais têm sido cada vez mais

Promoção:  sbCTA



Realização:  sbCTA-RS

Organização:  office
MARKETING
EVENTS
51 2108-3111



apontados como uma alternativa para polímeros petroquímicos para embalagens de alimentos. Os filmes biodegradáveis são normalmente feitos a partir de biopolímeros, incluindo polissacarídeos e proteínas. Há um crescente interesse em filmes biodegradáveis feitos de polímeros renováveis e naturais. Em virtude disto, estudos com a aplicação de amidos modificados na matriz de formação de filmes foram iniciados. A modificação de amido é realizada por métodos enzimáticos, físicos ou químicos. A modificação química pode ser uma ferramenta útil para alterar a estrutura de amidos nativos e, conseqüentemente, personalizar as propriedades globais de filmes (Bodírlau et al, 2012). Geralmente, a modificação química pode ser por uma variedade de diferentes reações químicas, tais como a hidrólise ácida, oxidação, esterificação, esterificação e reticulação (Quia et al, 2013).

A modificação química gera efeitos na estrutura dos grânulos de amido que para o conhecimento destes é necessário entender suas propriedades funcionais e propiciar o desenvolvimento de filmes à base de amido com propriedades desejadas. Os plastificantes são agregados a matriz, expandindo o espaço livre entre as cadeias poliméricas, ocorrendo a diminuição das forças intermoleculares ao longo da matriz, produzindo um decréscimo na força de coesão e na força de tensão, redução na temperatura de transição vítrea e aumento na flexibilidade e no manuseio, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças (Andreuccetti, 2010). Neste presente trabalho o amido foi modificado com ácido ascórbico, o qual é um composto orgânico, com propriedades antioxidante e plastificante, que existe amplamente em muitos líquidos biológicos, medicamentos, vegetais e frutas.

Diversas matérias e materiais sintéticos são utilizados como plastificantes de polímeros biodegradáveis, assim como o ácido ascórbico pode ser usado também como um plastificante alternativo em vários campos, tais como embalagens, agricultura e filmes comestíveis (Yoon, 2014). No entanto, foram relatados alguns estudos específicos relativos a filmes de amido feitos a partir de amidos modificados. O objetivo deste estudo foi elaboração e caracterização do filme de origem vegetal, a partir do amido de milho modificado com adição de ácido ascórbico, com base em análises de espessura, opacidade, permeabilidade de vapor de água (PVA), solubilidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O amido de milho Kimimo foi obtido em supermercado de Fortaleza - Ceará.

2.2 Preparação de amidos de milho modificados

O amido de milho (100g) foi dissolvido em 100 ml de água destilada contendo cinco concentrações diferentes de ácido ascórbico P.A. de acordo com o delineamento pré-estabelecido. A secagem da solução foi realizada a 60°C por 4 horas em estufa de circulação de ar forçado. O resultado deste processo consiste na modificação do amido que é definida após a fermentação do mesmo com o ácido ascórbico.

2.3 Preparação dos filmes

As formulações para os filmes de amido modificado foram preparadas em triplicata pelo método de fundição de soluções filmogênicas que foram preparadas por dispersão de 5 g de amostra de amido em 50 mL de água destilada sobre chapa a 370°C e agitação magnética contínua por 5



minutos até que a solução se tornar um fluido viscoso. Em seguida adicionou-se o glicerol em proporções pré-estabelecidas pelo delineamento experimental (Tabela 1). Para cada formulação, a suspensão de amido gelatinizado foi tratada no ultrassom (amplitude 40%, 1 ciclo) por 4 minutos com pausa para agitação da solução com um bastão de vidro após 2 minutos. Em seguida, pelo método de casting a solução foi espalhada sobre placas de vidro com o auxílio de uma barra de alumínio retangular com espaço de 1mm de altura da placa de vidro, até a completa secagem, formando-se o filme.

Tabela 1 – Variáveis estudadas no planejamento experimental

Variáveis	F ₁	F ₃	F ₇	F ₉	F ₁₀
AC	0,6025g	0,9273g	0,75g	0,5g	1,0g
GL	470µL	470µL	770µL	770µL	770µL

O delineamento experimental foi adotado para estudar a influência das duas variáveis explanatórias, concentração de ácido ascórbico (AC) e concentração de glicerol (GL) sobre propriedades dos filmes (Tabela 1). Portanto, foram escolhidas dentre essas formulações do delineamento as que obtiveram melhores resultados nas variáveis respostas em espessura, opacidade e PVA.

2.4 Opacidade dos filmes de amido

A opacidade das amostras foi determinada pelo colorímetro Konica Minolta (modelo CR-410; Minolta, Japão). Como a relação entre a opacidade de cada amostra sobre um padrão negro (Y_b) e a opacidade de cada amostra sobre um branco padrão (Y_w), conforme demonstra a equação 1. As medições foram repetidas três vezes para cada filme.

$$\%Opacidade = \frac{Y_b}{Y_w} \times 100\% \quad (1)$$

2.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi definida gravimetricamente de acordo com método ASTM E96-00 (ASTM, 2000). Foram utilizadas células de permeação com 49 mm de diâmetro e 13,2 mm de altura com 6 mL de água destilada adicionadas no centro da célula, mantendo um espaço livre entre a célula e o filme de aproximadamente 10 mm de altura. Os filmes foram cortados em formato de disco, posteriormente selados no topo das células, que foram colocadas em dessecador um vertical (marca: ARSEC, modelo: DCV-040) com circulação de ar contendo sílica gel (0% UR) previamente seca a 105 °C por 24 horas. Foram feitas 6 repetições para cada tratamento. As células foram mantidas em torno de 25°C e 55% UR durante 24 horas e pesadas 8 vezes ao longo de 1 dia, com intervalos de, no mínimo, 1 hora entre as pesagens. A perda de peso foi plotada em função do tempo.

2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia dos filmes foi utilizado o microscópio eletrônico (marca HITACHI, modelo TM3000) com tensão aceleração 5kV. Os filmes foram colocados sobre um plano liso e colados com fita dupla face de carbono, para incidir um feixe de elétrons. A interação foi gerada



por elétrons retroespalhados. Buscou-se analisar a estrutura do filme com o amido acidificado em duas proporções de ácido ascórbico.

2.7 Análises estatísticas

Statistica 10 e Microsoft Excel 2013 foram usadas para análise estatística. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e o estudo de comparação foi realizado pelo Teste de Tukey. As diferenças foram consideradas significativas em $p < 0,05$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espessura

Tabela 2 – Médias das espessuras dos filmes a base de amido de milho modificado com ácido ascórbico

Formulações	F ₁	F ₃	F ₇	F ₉	F ₁₀
Médias	59 $\mu\text{m} \pm 0,005_b$	59 $\mu\text{m} \pm 0,006_b$	51 $\mu\text{m} \pm 0,012_c$	64 $\mu\text{m} \pm 0,005_a$	54 $\mu\text{m} \pm 0,004_c$

Médias com letras diferentes na mesma linha indica que diferem significativamente (teste de Tukey, $p < 0,05$).

Analisando a linha das médias, houve diferença significativa entre as formulações F₁, F₇ e F₉, como também entre as F₃, F₉ e F₁₀, portanto as formulações que apresentaram expoente com letras diferentes têm diferença significativa entre si (Tabela 2). Logo as que apresentam o expoente com a mesma letra não têm diferença significativa, como ocorreu com F₁ e F₃, F₇ e F₁₀. A espessura fina se deve a baixa quantidade de sólidos no filme (Tabela 2). Mesmo as formulações F₇, F₉ e F₁₀ obtendo concentrações iguais de glicerol, tiveram variação significativa em relação as suas espessuras, levando em consideração que a F₉ consiste de metade da concentração de ácido ascórbico da F₁₀, e esta por sua vez tem variação de 0,25g de ácido a mais que a F₇, mas ainda assim não há diferença significativa entre elas.

3.2 Opacidade

Os valores de opacidade estão demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3- Médias e desvios padrão dos dados de opacidade gerados pelo colorímetro.

Formulação	Y _b	Y _w	Opacidade (%)
F ₁	13,97 \pm 0,06 ^a	76,31 \pm 0,17 ^a	18,31 \pm 0,08^a
F ₃	13,79 \pm 0,43 ^a	76,28 \pm 0,29 ^a	18,08 \pm 0,55^a
F ₇	13,88 \pm 0,04 ^a	76,12 \pm 0,24 ^a	18,23 \pm 0,06^a
F ₉	13,61 \pm 0,12 ^a	75,96 \pm 0,08 ^a	17,92 \pm 0,18^a
F ₁₀	13,74 \pm 0,12 ^a	75,99 \pm 1,14 ^a	18,08 \pm 0,15^a

Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não diferem significativamente (teste de Tukey, $p < 0,05$).

Não houve diferença significativa na opacidade das formulações, indicando haver uniformidade na transparência dos filmes (Tabela 3).

3.3 Permeabilidade de Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água está demonstrada na tabela 4. Para menor valor de PVA, maior a eficiência dos filmes como agentes de barreira à umidade (Santos, 2012). As formulações como um todo apresentaram permeabilidade baixa, dentre elas a que obteve maior permeabilidade foi



a F₉ composta por 0,5g de ácido ascórbico e 770µL de glicerol (Tabela 4). Estes valores podem ser indicativos para determinar o uso de filmes ou embalagens em alimentos, pois alguns deles exigem materiais com maior ou menor permeabilidade.

Tabela 4 – Médias e desvios padrões dos resultados de PVA das respectivas formulações.

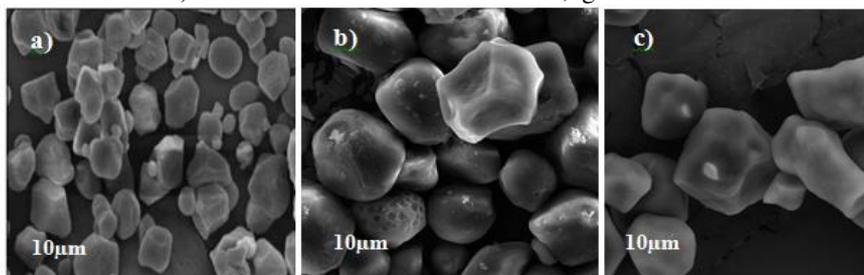
Formulação	F ₁	F ₃	F ₇	F ₉	F ₁₀
PVA (mm/kPa-h-m ²)	0,059 ± 0,005 _b	0,059 ± 0,006 _b	0,051 ± 0,012 _c	0,064 ± 0,005 _a	0,054 ± 0,004 _c

Médias com letras diferentes na mesma linha indicam que diferem significativamente (teste de Tukey, p <0,05).

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

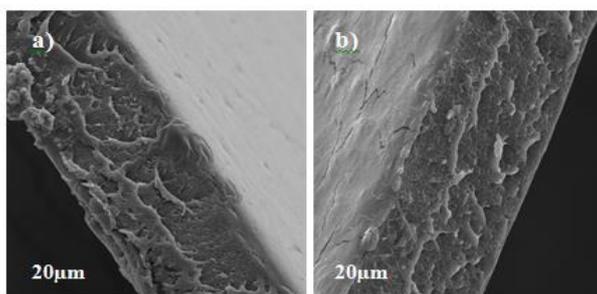
Os resultados da caracterização morfológica do amido de milho in natura e acidificado, como também a morfologia dos filmes de amido com concentrações de 0,5g e 1,0g de ácido ascórbico, são observados nas Figuras 1 e 2, respectivamente, que seguem abaixo.

Figura 1 – Fotomicrografia em MEV de a) amido de milho neutro, b) amido de milho modificado com 0,5g de ácido ascórbico e c) amido de milho modificado com 1,0g de ácido ascórbico.



Na Figura 1b comparando com a Figura 1a, pode-se observar que o grânulo do amido ficou enrugado, mas com conformação ainda esférica, mostrando a ação do ácido ascórbico na estrutura do amido in natura. Seguindo mesma comparação com a Figura c, a estrutura do amido apresentou conformação mais quadrada, obtendo uma estrutura diferente das demais. Atribui-se que a presença do ácido ascórbico influencia diretamente na estrutura do amido.

Figura 2 – Fotomicrografia da secção transversal do filme em MEV a base de a) amido de milho modificado com 0,5g de ácido ascórbico e b) amido de milho modificado com 1,0g de ácido ascórbico.





XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos

Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section IV International Technical Symposium

Food: the tree that sustains life

24 a 27 de outubro de 2016 • FAURGS • GRAMADO/RS

As duas formulações apresentaram uma superfície extensa de massa amorfa (Figura 2). Na Figura 2a apresentou uma aparência esponjosa na seção transversal, mas com uma superfície mais lisa quando comparado com a Figura 2b.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que o filme a base de amido de milho modificado com ácido ascórbico com adição de glicerol, apresentou características relevantes para uso em alimentos.

As concentrações de ácido e glicerol influenciaram nos resultados, ocorrendo mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas, como todos os plastificantes. Estes resultados são consequências da diminuição das forças de atração intermoleculares e do aumento do volume livre do sistema, o que tornar o filme com uma estrutura amorfa como observado nas figuras obtidas na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andreuccetti, C. (2010). Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a base de gelatina, plastificantes hidrofóbicos e surfactantes naturais. 244 f. Doutorado em Alimentos e Nutrição. – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- ASTM E96-00, Annual book of American Standard Testing Methods, ASTM, Philadelphia, 2000.
- Bodírlau, R., Teacã, C.A., Spiridon, I., & Tudorachi, N. (2012). Effects of chemical modification on the structure and mechanical properties of starch-based biofilms. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 143, 335–343.
- Qiua, L., Hub, F., & Pengb, Y. (2013). Structural and mechanical characteristics of film using modified corn starch by the same two chemical processes used in different sequences. *Carbohydrate Polymers*, 91, 590–596.
- Santos, T.M. (2012). Influência de nanocristais de celulose sobre as propriedades de filmes de gelatina de resíduos de tilápia. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- Yoon, S. D. (2014). Cross-linked potato starch-based blend films using ascorbic acid as a plasticizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 1755–1764.