

EFEITO DO ULTRASSOM DE PONTA NO PREPARO DE FILMES DE AMIDO COM DE ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO E ACEROLA

Monica Guimarães Farias¹, *Edla Maria Bezerra Lima², Antonieta Middea³,
Carlos Wanderlei Piler Carvalho², Aline Borges de Oliveira¹.

¹ Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, UFRRJ, Seropédica/RJ.
² Laboratório de Extrusão e Cereais, Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro/RJ. ³ Setor de Caracterização Tecnológica - SCT, Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, Rio de Janeiro – RJ.
*lima@embrapa.br

Classificação: Filmes, revestimentos comestíveis e embalagens funcionais para alimentos.

Resumo

O trabalho objetivou caracterizar quatro tipos de filmes de acerola adicionados de amido de mandioca e plastificantes elaborados por *casting* visando identificar procedimentos e formulações que melhor conferissem uniformidade e resistência ao filme, para tanto, foram elaboradas 4 rotas de pesquisa: A) sem ultrassom de ponta; B) com ultrassom de ponta; C) sem ultrassom de ponta adicionado de Óleo de Cravo a 25% e D) sem ultrassom de ponta adicionado de Óleo de Cravo a 50%. Os filmes foram analisados quanto a estrutura, morfologia e composição química por meio das técnicas de raios X (RX), microscopia ótica (MO) e eletrônica (MEV) associada à análise química pontual (EDS). Os resultados demonstraram que o ultrassom aumentou o contato entre as partículas, conferindo uniformidade morfológica e diminuiu a resistência ao esforço mecânico, adquirindo às imperfeições do substrato e, nos outros biofilmes a adição de óleo essencial de cravo (OEC) sem o uso do ultrassom de ponta conferiu maior plasticidade, aumento da resistência mecânica, heterogeneidade morfológica e um enriquecimento em K⁺ à medida que se aumentou a concentração do OEC na mistura do filme.

Palavras-chave: Biofilmes, Barbados cherry, Ultrassom; Microscopia; MEV-EDS, Raios X.

EFFECT OF TIP ULTRASOUND ON THE PREPARATION OF STARCH FILM ADDED OF CLOVE ESSENTIAL OIL AND BARBADOS CHERRY

Abstract

The study aimed to characterize four types of cassava starch films added of Barbados cherry and plasticizers prepared by casting and to identify formulations that conferred better film uniformity and resistance, four essays were conducted: A) without ultrasound tip ; B) with ultrasound tip; C) without ultrasound tip added Oil of Cloves 25% and D) without ultrasound tip added Oil of Cloves 50%. The films were analyzed concerning structure, morphology and chemical composition by means of X-ray techniques optical electron associated with spot chemical analysis and optical microscopy. The results demonstrated that ultrasound increased the contact between the particles, giving morphological uniformity and decreased resistance to mechanical stress, acquiring the imperfections of the plate and in the other biofilms adding clove essential oil (OEC) without the use of ultrasound given point greater plasticity, increased mechanical strength, morphological heterogeneity and enrichment of K + is increased as the concentration of the mixture of OEC film.

Keywords: Biofilms, Barbados cherry, Ultrasound; Microscopy; SEM-EDS, X-rays.

Publicações relacionadas:

FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M., CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI J. L. R.. Química Nova, v. 35, n. 3, p.546-552, 2012.

LIMA, E. M. B. ; ORTIZ, J. A. R. ; MORO, T.M.A. ; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R. Anais do VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2013. v. 1. p. 141-143.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil está situado em terceiro lugar mundial entre os países produtores de frutas, com 41,2 milhões de toneladas. Apesar desta potencialidade agroindustrial, a perda de qualidade durante o arma-

zenamento, transporte e distribuição de alimentos frescos ainda é um problema a solucionar. Nas últimas décadas, a combinação de técnicas de conservação com embalagens tem-se mostrado promissora como o uso de embalagem rígida ou flexível para proteção física do alimento. As embalagens convencionais são grandes contribuintes para a produção de lixo no Brasil, o qual produz cerca de 240 mil toneladas de lixo por dia, sendo superior a Alemanha (85.000 t/dia) e Suécia (10.400 t/dia) e inferior aos Estados Unidos (607.000 t/dia).

Estas pesquisas tem se voltado para o uso de polímeros naturais na elaboração de filmes que funcionem como embalagens (WANG et al., 2010; SHEN et al. 2010; FARIAS et al., 2012), especificamente embalagens biodegradáveis a partir de biopolímeros naturais, capazes de formar adequadamente uma matriz coesa e contínua (TEIXEIRA, 2007). Estes novos materiais também tem a possibilidade em aumentar a qualidade e a vida de prateleira de frutas e vegetais, reduzindo perdas pós-colheita, além de possibilitar a adição de aditivos tais como: antioxidantes, vitaminas, agentes antimicrobianos e aromas, servindo como grande incentivo para tal propósito. Atualmente, o amido é um dos polímeros naturais mais estudados devido à sua abundância, disponibilidade e baixo custo relativo.

Uma característica interessante aos filmes é a possibilidade da adição de substâncias inibitórias na formulação, caracterizando as embalagens ativas, com capacidade de inibir o crescimento de microrganismos objetivando a segurança, melhoria da qualidade e propriedades sensoriais. A adição de substâncias antimicrobianas possibilita a redução da taxa de crescimento de microrganismos prolongando a vida de prateleira do alimento (FARIAS, 2011; SOUZA et al., 2011).

A obtenção destes filmes pode ser pelas técnicas de *casting*, extrusão termoplástica, moldagem e termoprensagem e sopro (MOŚCICKI et al. 2012).

O presente estudo visou desenvolver um filme funcional, comestível a base da mistura de amido de mandioca (AM), acerola (*Malpighia glaba*) (AC), óleo essencial de cravo (OEC) acrescida de água (AG) e glicerol (GL). O amido apresenta-se como alternativa, pois é capaz de formar matrizes poliméricas contínuas, acrescido da acerola que foi adicionada por destacar-se como excelente fonte de vitamina C e β -caroteno, agregando valor quando incorporado na elaboração de outros produtos e adicionado do OEC que atua como antimicrobiano natural.

Os filmes foram caracterizados quanto à sua espessura, a estrutura cristalina por meio das análises de difração de Raios X, a morfologia de superfície e a integridade do filme por meio das técnicas de microscopia ótica, utilizando luz refletida, e da microscopia eletrônica de varredura de alto vácuo acoplado a espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) que caracterizou a composição química dos filmes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os filme foram elaborados segundo a técnica *casting* (GONTARD et al., 1993) nas proporções: acerola (83,31g), amido de mandioca (17,56 g), glicerol (4,8 g) e diluídos em água (322,75 mL), misturados manualmente (rota A) ou com o ultrassom de ponta, nas condições de 3 minutos de análises, com intensidade de 50% por 1s de pulso e 5s de descanso (rota B) modelo Branson Digital 450 (Xangai, China). A rota C teve as mesmas proporções de amido, acerola e água, com modificações na quantidade de glicerol (3,6 g) e a adição de (1,2 g) de OEC e a rota D teve as mesmas proporções de amido, acerola e água, com modificações na quantidade de glicerol (2,4 g) e a adição de (2,4 g) de OEC. Todos em condições controladas de cisalhamento e temperatura em um viscoamilógrafo Brabender (Duisburg, Alemanha). As soluções filmogênicas foram aquecidas sob constante agitação de 50 até 90°C, permanecendo nesta temperatura por 10 min e resfriadas até 50°C. Após o resfriamento da solução à temperatura ambiente, 41,7g de solução foram vertidas em placas *plexiglass* de 142 mm de diâmetro, onde o controle de peso foi aferido em balança semi-analítica (TECNAL, modelo B-TEC-330) e desidratado em estufa à temperatura de 30°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por 46 h. Após completa secagem e remoção das placas, os filmes foram condicionados em câmaras herméticas com umidade relativa do ar controlada por meio de uma solução saturada de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) a 52,9%, sob vácuo. Nesta condição, os filmes foram mantidos por 6 dias até o equilíbrio do teor de umidade.

Neste processo foram estabelecidas quatro rotas analíticas para a elaboração de quatro modelos de filmes. Cada rota foi composta por 10 filmes, gelatinizados no viscoamilógrafo e secos em estufa à 30°C: **A)** AM + AC + AG + GL misturados manualmente; **B)** AM + AC + AG + GL misturados no ultrassom de ponta; **C)** AM + AC + AG + GL + OEC a 25% misturados manualmente e **D)** AM + AC + AG + GL + OEC 50% misturados manualmente.

Os filmes foram analisados quanto à espessura por meio do micrometro digital Fowler IP 54 (Newton, EUA), estrutura cristalina pela Difração de Raios X segundo a metodologia descrita por Lima

et al., (2013) no equipamento Raios X D2 Phaser (Bruker AXS, Karlsruhe, Alemanha), sob as condições de $V=30$, $A=10$, $I=0,002$, $t=4s$, $\text{giro}=15\text{rpm}$, $2\theta=2^\circ-32^\circ$; a análise morfológica pelo microscópio ótico Zeiss modelo AxioImager.M2m, software: Zeiss AxioVision Rel. 4.8, objetivas: Zeiss EC Epiplan - 5x 0,13 HD, 10x 0,2 HD, 20x 0,4 HD e 50x 0,7 HD e Câmera: Zeiss AxioCam modelo MRc5. Os filmes foram aderidos ao suporte usando-se fita adesiva dupla face de carbono, e recobertas com ouro em um sputter BalTech SCD 050, posteriormente analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 400 (Hillsboro, OR, Estados Unidos) com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax acoplado. Este sistema conta com espectrômetro de energia dispersiva Bruker XFlash 4030, tecnologia SSD (*silicon drift detector*) com janela de 30 mm^2 , e resolução espectral melhor que 133 eV para Mn ka . O MEV foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 10 kV para as amostras adicionados de óleo de cravo e a 20 kV para as demais, e spot size de 5.º em aumentos de 100x, 500x, 1000x e 5000x.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise de espessura demonstraram que os filmes elaborados com ultrassom tiveram uma espessura média de $0,170\mu\text{m}$ e os elaborados manualmente a espessura média de $0,174\mu\text{m}$. As análises de microscopia ótica permitiram observar as fibras de acerolas por seu tamanho, imiscibilidade com a matriz e sua birrefringência sob a luz refletida dispersas aleatoriamente na matriz homogênea. A análise ao MEV possibilitou diferenciar comportamentos estruturais conforme figura 1:

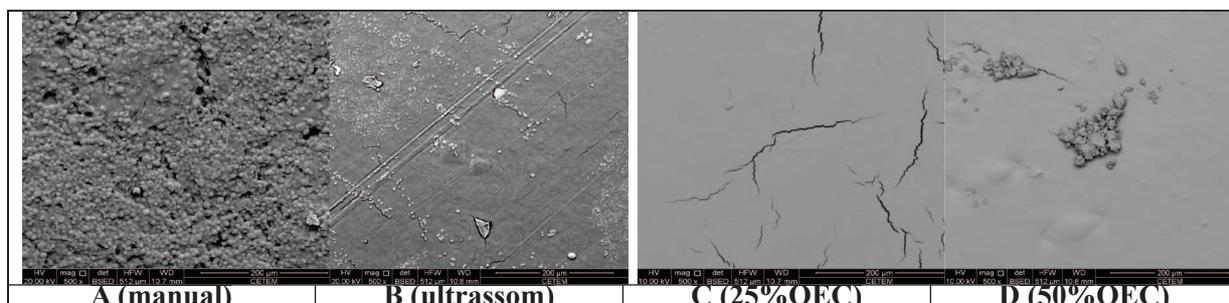


Figura 1. A) matriz heterogênea com baixo microfissuramento; B) matriz homogênea com alto microfissuramento de modo concordante as imperfeições da placa; C) matriz homogênea com alto grau de microfissuramento aleatório D) matriz homogênea, com presença de micropartículas do óleo de cravo e menor presença de microfissuramento aleatório.

As análises de Raios X apresentaram melhor cristalinidade para o filme preparado com o ultrassom de ponta e o filme acrescido de 25% de OEC. As análises de EDS apresentaram uma distribuição uniforme da percentagem de óxidos para a amostra preparada com o ultrassom e um comportamento de distribuição aleatória para os demais preparos, com concentração de óxidos nas partes que não se misturaram totalmente, figura 2.

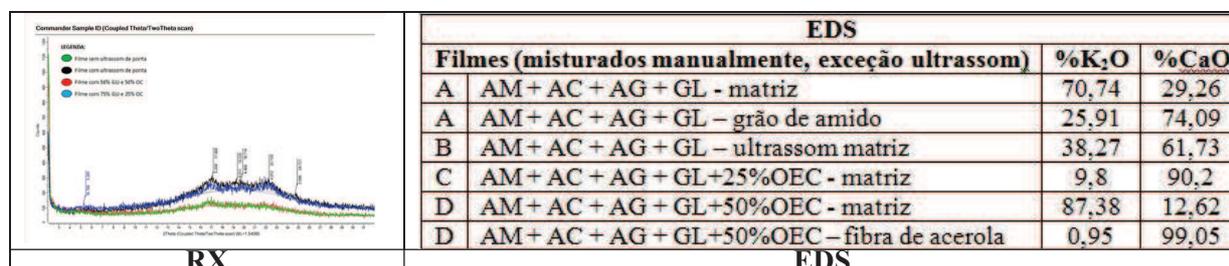


Figura 2. dados comparativos das análises de Raios X e EDS.

4 CONCLUSÃO

O uso do ultrassom aumentou o contato entre as partículas, possibilitando desenvolver um filme com uniformidade morfológica, matriz homogênea, menor resistência mecânica no processo de extração das placas, adquirindo as imperfeições da placa e microfissuramento paralelo a estas. Nas outras rotas, os filmes que tiveram a adição de OEC apresentaram maior plasticidade, aumento da resistência

mecânica a extração das placas, heterogeneidade morfológica e um enriquecimento em K^+ à medida que se aumentou a concentração do OEC na mistura do filme quando comparados entre si e em relação ao filme padrão. O filme padrão apresentou-se heterogêneo, com a fase dos grãos de amido bem visível e menor índice de microfissuramento.

AGRADECIMENTOS

Ao Sistema Embrapa de Gestão- SEG, Projeto Componente: PC3, Plano de Ação: PA3 e ao técnico Fernando Vasques do CETEM pelas análises ao Microscópio Ótico Zeiss modelo AxioImager. M2m.

REFERÊNCIAS

FARIAS, M. G. Elaboração de filmes comestíveis de amido adicionados de polpa de acerola. 2011. 117 p. (Dissertação de mestrado). Departamento de Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M., CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI J. L. R. Caracterização Físico-Química de Filmes Comestíveis de Amido Adicionado de Acerola. *Química Nova*, v. 35, n. 3, p.546-552, 2012.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water-vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

LIMA, E. M. B. ; ORTIZ, J. A. R. ; MORO, T.M.A. ; CARVALHO, C. W. P. ; ASCHERI, J. L. R. . Adaptação da técnica de preparo das amostras de bioplásticos para análise de difração de raios-x. São Carlos, SP. Anais do VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2013. v.1, p. 141-143.

MOŚCICKI, L.; MITRUS, M.; WÓJTOWICZ, A.; ONISZCZUK, T.; REJAK, A.; JANSSEN, L.

Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). *Food Research International*, v.47, p. 291- 299, 2012.

SHEN, X.L.& WU, J.M.& CHEN, Y.& ZHAO, G., “Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan”, *Food Hydrocolloids*, v. 24,n. 4, p.285-290, 2010.

SOUZA, C. O; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LOPEZ, J. A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 1, p. 538-543, 2011.

TEIXEIRA E. M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. 2007. 115 p. (Tese de doutorado). Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos.

WANG X. , SUN X., LIU H., LI M., MA Z. Barrier and mechanical properties of carrot puree films. *Food and Bioproducts Processing*, v.147, 2010.

