

Área: Ciência de Alimentos

INCORPORAÇÃO DE NANOARGILA EM FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE SORGO NATIVO E OXIDADO

Bárbara Biduski*¹, Francine Tavares da Silva¹, Shanise Lisie M. El Halal¹, Vania Zanela Pinto¹, Antônio Takimi², Alvaro Renato Guerra Dias¹, Elessandra da Rosa Zavareze¹

¹*Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS*

**E-mail: babi_biduski@hotmail.com*

²*Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS*

RESUMO – O trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da adição de nanoargila na matriz polimérica de amido de sorgo nativo e oxidado, sobre as propriedades de cor e permeabilidade ao vapor d'água de filmes compósitos. O amido foi isolado de grãos de sorgo vermelho, submetidos a oxidação com 1,5% de cloro ativo e avaliado quanto aos teores de carboxila, carbonila e amilose. Os filmes foram elaborados com amido de sorgo nativo e oxidado, com diferentes concentrações de nanoargila (0; 2,5; 5,0 e 7,5%) pelo método *casting* e avaliados quanto cor e permeabilidade ao vapor d'água. A oxidação no amido de sorgo promoveu a formação de grupos carboxila e carbonila, bem como a diminuição do teor de amilose. Os filmes elaborados com amido oxidado apresentaram maior luminosidade e menor coloração amarela quando comparados aos filmes com amido nativo. A adição de nanoargila na matriz polimérica dos filmes biodegradáveis acarretou em diminuição da luminosidade bem como o aumento da coloração amarela nos filmes elaborados com a maior concentração desta. A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes de amido de sorgo nativo e oxidado diminuiu com a adição de nanoargila, sendo que o filme elaborado com amido nativo e oxidado na concentração de 5,0% de nanoargila apresentaram a menor permeabilidade ao vapor d'água. A formação de grupos carboxila e carbonila influenciaram na permeabilidade dos filmes elaborados com amido oxidado, acarretando em filmes com maior propriedade de barreira. A adição de nanoargila na matriz polimérica proporcionou filmes com tendência a coloração amarela, porém com menor permeabilidade ao vapor d'água na concentração de 5,0% de nanoargila.

Palavras-chave: *Sorghum Bicolor*, oxidação, nanocompósitos, nanoargila, permeabilidade ao vapor d'água.

1 INTRODUÇÃO

As crescentes preocupações ambientais levaram ao desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a base de matérias primas renováveis a fim de avaliar as possíveis utilizações dos recursos renováveis. A substituição parcial de polímeros sintéticos à base de petróleo por polímeros biodegradáveis, como o amido, é um campo de intensa pesquisa (OLSSON; JOHANSSON; JÄRNSTRÖM, 2014), no entanto, o uso de amido na forma nativa tem sido limitado devido à alta fragilidade e à alta permeabilidade ao vapor d'água do material.

A oxidação de amido ocorre em reator com uma determinada quantidade de oxidante sob condições de temperatura e pH controlado (WURZBURG, 1986). Durante a reação de oxidação, os grupos hidroxila das moléculas de amido são primeiramente oxidados para grupos carbonila e, em seguida, a grupos carboxila (WANG; WANG 2003). Assim, o número de grupos carboxílicos e carbonílicos no amido oxidado pode indicar a intensidade da oxidação (WURZBURG, 1986). A utilização de amido oxidado em filmes biodegradáveis permite a obtenção de um filme mais translúcido, com maior resistência à tração e menor permeabilidade ao vapor d'água.

A dispersão de cargas, como os argilominerais, na matriz polimérica de amido aumenta a resistência á tração e a rigidez dos filmes, além de reduzir a permeabilidade á água dos mesmos. Entre essas cargas, a montmorilonita sódica (MMT), composta por lamelas de silicato de alumínio e magnésio hidratado (MURRAY, 2000), apresenta estas propriedades devido ao efeito barreira quando ocorre a intercalação do polímero de amido entre as lamelas da MMT e, a qual ocorre no momento de preparação dos nanocompósitos. Devido à presença de cargas elétricas desemparelhadas entre os espaços interlamelares, este argilomineral é hidrofílico e miscível com polímeros hidrofílicos como o amido (PARQUE et al., 2003).

O sorgo ocupa entre os cereais, o quinto lugar em área cultivada no mundo com produção mundial em 2012 de 57,0 milhões de toneladas (BEVILAQUA et al., 2014), destacando-se por ser uma cultura tolerante à seca, porém, apresenta fatores anti-nutricionais que impedem o alcance de seu potencial internacional. Porém, o grão de sorgo possui alto teor de amido, entre 70% a 80%, que pode ser utilizado em diversas aplicações industriais. O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades físicas e de barreira á água dos filmes elaborados com amido de sorgo nativo e oxidado com ou sem a adição de nanoargila.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Foram utilizados grãos de sorgo vermelho (*Sorghum Bicolor*) fornecidos pela empresa Embrapa Clima Temperado de Pelotas - RS. Para a elaboração dos filmes biodegradáveis com nanoargila utilizou-se a montmorilonita sódica natural purificada Cloisite Na⁺ (Southern Clay Products LLC).

2.2 Extração do amido de sorgo

O amido de sorgo foi isolado segundo metodologia adaptada de Shandu et al. (2005), com algumas modificações. Os grãos de sorgo foram macerados em solução 0,16% de bissulfito de sódio a 40 °C por 24h. A água de maceração foi drenada, com auxílio de uma peneira e os grãos foram lavados com água destilada. Após os grãos foram trituradas com água destilada, na proporção 1:4 (grão : água destilada), em liquidificador doméstico, usando velocidade máxima por 3 minutos. A massa dos grãos triturados foi lavada sob peneira de 270 mesh, seguida de uma decantação por 2 horas à temperatura ambiente, sendo este processo repetido por 6 vezes. O sobrenadante foi drenado e o material sedimentado foi centrifugado a 8 000 rpm, por 20 min. A camada superior (lodo) foi removida com auxílio de uma espátula e o material sedimentado foi ressuspenso em água destilada na mesma proporção (1:1) e este processo foi repetido por 3 vezes. O material resultante foi seco em

estufa a 40°C por 18h. O rendimento de extração do amido de sorgo foi de 26,7% com aproximadamente 98% de pureza (0,6% proteína, 0,1% cinzas e 0,4% lipídeos).

2.3 Oxidação do amido de sorgo

A oxidação do amido de sorgo foi realizada conforme descrito por Dias et al. (2011), com modificações. Para realizar a reação de oxidação, o amido (35 g b.s.) foi suspenso em água destilada (100 mL) e aquecido a 40 °C com agitação constante e o pH da solução foi ajustado para 9,5 com NaOH 0,5 Mol.L⁻¹. Em seguida adicionou-se o agente oxidante hipoclorito de sódio na concentração de 1,5% de cloro ativo durante 30 min, sendo o pH mantido em 9,5 com NaOH 1 Mol.L⁻¹ e HCl 1 Mol.L⁻¹. Após 50 min de reação, o amido foi filtrado e lavado com água destilada para a remoção do agente oxidante. O amido oxidado foi seco a 40 °C por 18 h. Os amidos foram avaliados quanto ao teor de carboxila e carbonila (Smith 1967; Chattopadhyay, et al 1997) e quanto ao conteúdo de amilose (McGrane; Cornell e Rix 1998).

2.4 Incorporação das nanoargilas e elaboração dos filmes

As soluções filmogênica dos amidos de sorgo nativo e oxidado foram preparadas utilizando 3,0 g de amido.100 g⁻¹ de água destilada, 30 g de glicerol.100 g⁻¹ de amido (b.s.) e nanoargila nas concentrações de 0; 2,5; 5,0 e 7,5 g de nanoargila.100 g⁻¹ de amido (b.s.). O amido e o glicerol foram suspensos em 90% da água a ser utilizada e estes foram aquecidos a 90 °C por 1 h. A argila foi dispersa no restante da água (10%) e homogeneizada em homogeneizador de alta velocidade (UltraTurrax, IKA) a 15.500 rpm por 5 min. Após a dispersão de argila foi adicionada na solução filmogênica e novamente homogeneizada em ultraturrax a 15.500 rpm por 10 min em temperatura ambiente. Após a solução filmogênica foi novamente aquecida a 90 °C por 30 min. As amostras foram espalhadas em placas de acrílico de 8 cm de diâmetro (20 g em cada placa) e secas em estufa com circulação forçada de ar (406, Nova ética) a 35 °C por 24 h. Antes da caracterização, os filmes foram condicionados segundo a norma ASTM E-171 (2011) por 72 h a 25 °C ± 3 °C, umidade relativa de 55% ± 3 (solução saturada de nitrato de magnésio).

2.5 Caracterização dos filmes

Os filmes de amido nativo e oxidado, com e sem a adição de nanoargila, foram avaliados quando os parâmetros de cor luminosidade (L*) e intensidade da coloração amarela (+b*) (HUNTERLAB, 1997). A espessura dos filmes foi avaliada de acordo com método ASTM F2251 - 13 (2013) utilizando um micrômetro digital (modelo Insize, IP-54). A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes foi determinada pelo método E - 96 da ASTM (ASTM, 2014) a 25 °C. As amostras de filmes foram seladas com parafina em células de permeação de alumínio, contendo cloreto de cálcio (0% de umidade relativa). As células de permeação foram acondicionadas em dessecadores contendo solução salina saturada com 75% de umidade relativa (cloreto de sódio) e o ganho de massa do sistema foi medido no tempo de 2 dias.

2.6 Estatística

Os resultados foram avaliados através da análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey e mediante teste t de Student ao nível de 5% de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A oxidação do amido de sorgo proporcionou a formação de grupos carbonila e carboxila (Tabela 1). O tipo de grupos funcionais formados nas moléculas de amido durante a oxidação depende das condições de reação. Segundo Wurzburg (1986), a reação de oxidação em condições de pH alcalino favorece a formação de grupos carboxílicos.

Tabela 1. Conteúdo de carbonila, carboxila e amilose dos amidos nativo e oxidado.

Parâmetros ¹	Amido	
	Nativo	Oxidado
Carbonila (CO/100 UG)	0,013 ± 0,004	0,030 ± 0,004*
Carboxila (COOH/100 UG)	-	0,060 ± 0,003
Amilose (%)	37,2 ± 1,9	25,2 ± 1,2*

¹ * e ^{ns}, significativo e não significativo, respectivamente, na mesma linha pelo teste t a 5% de probabilidade de erro. UG: Unidades de Glicose

A oxidação reduziu o teor de amilose do amido (Tabela 1). Segundo Chávez-Murillo et al. (2008), a diminuição das cadeias do amido produzidas pela despolimerização devido à oxidação faz com que não ocorra a complexação do amido com iodo, desta forma estas moléculas não são detectadas como moléculas de amilose. Isto ocorre devido a amilose ser mais suscetível a despolimerização oxidativa do que a amilopectina (KUAKPETOON; WANG 2006).

Os valores de espessura e de permeabilidade ao vapor de água dos filmes elaborados com amido de sorgo nativo e oxidado, com e sem a adição de nanoargila, estão apresentados na Tabela 2. A espessura dos filmes variou de 0,101 a 0,119 mm. A espessura do filme é uma característica física importante, pois ao utilizá-lo como embalagem deve se considerar o tipo, volume e peso do alimento a ser armazenado.

Tabela 2. Espessura e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes elaborados com amido nativo e oxidado com diferentes concentrações de nanoargila na solução filmogênica.

Parâmetros	Concentração de nanoargila (g.100 g ⁻¹)	Filme de amido	
		Nativo	Oxidado
Espessura (mm)	0,0	0,118 ± 0,004 ^{a ns}	0,119 ± 0,005 ^a
	2,5	0,110 ± 0,005 ^{ab ns}	0,106 ± 0,004 ^a
	5,0	0,101 ± 0,008 ^{b ns}	0,110 ± 0,004 ^a
	7,5	0,107 ± 0,004 ^{ab ns}	0,111 ± 0,008 ^a
Permeabilidade ao vapor d'água (g.mm/kPa.dia.m ²)	0,0	3,94 ± 0,60 ^{a ns}	2,93 ± 0,10 ^a
	2,5	3,30 ± 0,41 ^{ab ns}	2,89 ± 0,15 ^a
	5,0	2,52 ± 0,18 ^{b ns}	2,28 ± 0,14 ^b

7,5 2,97 ± 0,79^{ab ns} 2,81 ± 0,28^a

¹Letras distintas na mesma coluna (por parâmetro) representam diferença significativa entre as médias submetidas ao teste de Tukey. * e ^{ns}, significativo e não significativo, respectivamente, na mesma linha pelo teste t a 5% de probabilidade de erro.

A permeabilidade ao vapor d'água é medida pela facilidade com que o vapor de água pode permear no material em estudo. Os filmes elaborados com amido, tanto nativo quanto oxidado, adicionados de nanoargila, apresentaram menor permeabilidade ao vapor de água quando comparados aos filmes sem incorporação desta, apenas na concentração de 5% da nanoargila. A adição de nanoargila na matriz polimérica dos filmes de amido dificulta a permeabilidade deste, devido à alta interação entre amido e a nanoargila, o qual promove a formação de caminhos tortuosos. O amido interage com a nanoargila e posteriormente com o plastificante, desta forma, o glicerol pode preencher os espaços entre as cadeias do polímero de amido e as lamelas da nanoargila, dificultando a passagem do vapor d'água pelo filme de amido (ROMERO-BASTIDA et al. 2015). Porém a incorporação das concentrações de 2,5% e 7,5% de argila não apresentaram diferença significativa em relação aos filmes elaborados sem a adição do argilo mineral, o que pode estar relacionada com o falta de homogeneidade na dispersão das lamelas de nanoargila.

Os valores de parâmetros de cor (L* e b*) dos filmes elaborados com amido nativo e oxidado com diferentes concentrações de nanoargila estão apresentados na Tabela 3. Os filmes de amido nativo apresentaram menor luminosidade (L*) e maior valor no parâmetro b*, principalmente nas amostras com a maior concentração de nanoargila (Tabela 3), quando comparados com os filmes elaborados com amido oxidado. Desta forma, os filmes de amido nativo apresentaram coloração amarelada quando comparados aos filmes elaborados com os amidos oxidados (Tabela 3). Isto ocorre devido ao amido de sorgo apresentar residual de pigmentos devido à cor vermelha do pericarpo (PARK et al., 2006; XIE et al., 2005), o que interfere nas características dos filmes. Durante a reação de oxidação, alguns pigmentos e as proteínas podem ser oxidados antes das unidades de glicose, ocasionando o branqueamento do amido (VANIER et al., 2012).

Tabela 3. Parâmetros de cor (L* e b*) dos filmes elaborados com amido nativo e oxidado com diferentes concentrações de nanoargila.

Parâmetro ¹	Concentração de nanoargila (g.100 g ⁻¹)	Filmes de amido ²	
		Nativo	Oxidado
L*	0	94,08 ± 0,19 ^{b*}	96,01 ± 0,10 ^a
	2,5	94,61 ± 0,12 ^{a *}	95,99 ± 0,51 ^a
	5,0	94,27 ± 0,13 ^{ab *}	95,43 ± 0,08 ^b
	7,5	93,62 ± 0,23 ^{c *}	95,32 ± 0,11 ^b
b*	0	3,38 ± 0,14 ^{c *}	2,34 ± 0,08 ^d
	2,5	3,71 ± 0,14 ^{c *}	2,78 ± 0,18 ^c
	5,0	4,21 ± 0,16 ^{b*}	3,14 ± 0,15 ^b
	7,5	5,12 ± 0,25 ^{a *}	3,57 ± 0,13 ^a

¹ Letras distintas na mesma coluna (para cada parâmetro) representam diferença significativa entre as médias submetidas ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro. ^{2*} e ^{ns}, significativo e não significativo, respectivamente, na mesma linha pelo teste a 5% de probabilidade de erro.

4 CONCLUSÃO

A oxidação do amido de sorgo promoveu a formação dos grupos carbonilas e carboxilas. A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes diminuiu com a adição de 5% de nanoargila, tanto para o filme de amido nativo quanto para o filme de amido oxidado. As demais concentrações de nanoargila não apresentaram diferença significativa quando comparados aos filmes sem adição da nanoargila. O filme elaborado com amido oxidado sem a adição de nanoargila apresentou maior luminosidade, menor coloração amarela e menor permeabilidade ao vapor d'água, quando comparado ao filme de amido nativo sem adição de nanoargila. A adição de maior concentração de nanoargila na matriz polimérica dos filmes de amido de sorgo nativo e oxidado acarretou na diminuição da luminosidade e consequentemente aumento da coloração amarelada dos filmes.

5 AGRADECIMENTOS

À FAPERGS pelo financiamento do projeto, à CAPES e ao CNPq pelo financiamento de bolsas de pós-graduação, e ao Pólo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul.

6 REFERÊNCIAS

- ASTM E96 / E96M-14, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2014, <<http://www.astm.org>>.
- BELVILAQUE, L. K. A., MOTA, J. HORTENCIO, MENEZES, BEZERRA, C; LIMA, L. DE ASSIS. Desempenho agronômico de híbridos de sorgo granífero em Jataí-GO. **XXX Congresso Nacional de Milho e Sorgo**, v. 2, 2014.
- CHÁVEZ-MURILLO, C. E.; WANG, Y.-J.; BELLO-PÉREZ, L. A. Morphological, Physicochemical and Structural Characteristics of Oxidized Barley and Corn Starches. **Starch-Stärke**, v. 60, n. 11, p. 634–645, 2008.
- DIAS, A. R. G., ZAVAREZE, E. R., HELBIG, E., MOURA, F. A., VARGAS, C. G., CIACCO, C. F. Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 185-191, 2011.
- HUNTERLAB. The color management company. **Universal software**, version 3.2. Reston, 1997.
- KUAKPETOON, D.; WANG, Y.-J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v.341, p.1896– 1915, 2006.
- MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, p. 207–221, 2000.
- OLSSON, E.; JOHANSSON, C.; JÄRNSTRÖM, L. Montmorillonite for starch-based barrier dispersion coating- Part 1: The influence of citric acid and poly(ethylene glycol) on viscosity and barrier properties. **Applied Clay Science**, v. 97-98, p. 167–173, 2014.
- PARK, S. H., BEAN, S. R., WILSON, J. D., SCHOBER, T. J. Rapid Isolation of Sorghum and Other Cereal Starches Using Sonication. **Cereal Chemistry**, v. 83, p. 611–616, 2006.
- ROMERO-BASTIDA, A. Effect of the addition order and amylose content on mechanical, barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. **Carbohydrate polymers**, v. 127, p. 195–201, 2015.
- SANDHU, K. S.; KAUR, M.; SINGH, N.; LI, S. T. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **Swiss Society of Food Science and Technology**, v. 41, p. 1000-1010, 2007.
- VANIER, N. L., ZAVAREZE, E. R., PINTO, V. Z., KLEIN, B., BOTELHO, F. T., DIAS, A. R. G., ELIAS, M. C. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidized by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, p. 1255–1262, 2012.
- WANG, Y. J., WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 207–217, 2003.
- WURZBURG, O. B. Converted starches. In O. B. Wurzburg (Ed.), **Modified starches: Properties and uses**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986.
- XIE, S. X., LIU, Q., CUI, S. W. Starch Modification and Applications. In S. W. Cui (Ed.), **Food carbohydrate: Chemistry, Physical Properties, and Applications**, p. 357–405, 2005.