

AValiação DO EFEITO DO SORBITOL E DO GLICEROL NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DE HIDROGEL DE AMIDO DE MILHO RETICULADO COM GLUTARALDEÍDO

A. F. GOMES¹, M. C. M. FERREIRA ¹ e A.M. GOZZO¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná
E-mail para contato: angela@utfpr.edu.br

RESUMO – Dentre as diversas aplicações industriais do amido, têm-se a formação de hidrogéis, produtos de alto impacto que podem ser empregados de diversas formas em indústrias alimentícias, de cosméticos, fármacos e petroquímica. Este estudo avaliou, através do planejamento experimental 2- simplex-lattice, sistemas contendo amido de milho reticulado com 0,75% de glutaraldeído, variando a concentração (0 a 30%) dos plastificantes sorbitol e glicerol. A influência da aplicação e da concentração dos aditivos sobre as propriedades do hidrogel foi caracterizada por meio da análise de cinética de gelificação, calorimetria diferencial de varredura, curvas de escoamento e de textura. Os resultados obtidos mostram que o produto final apresentou características pseudoplásticas e tixotrópicas, grande rigidez e opacidade. O aumento na concentração de sorbitol promoveu acréscimo na tensão de ruptura do hidrogel, formando um gel mais forte e resistente. Já a alta concentração de glicerol elevou a elongação, com uma estrutura mais flexível. A análise térmica comprovou que o acréscimo de aditivos retardou a gelificação, sendo o resultado mais proeminente nos sistemas contendo alta concentração de sorbitol.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui enorme capacidade de produção de amido em grande escala, destacando-se o de milho (BONA, 2007). De acordo com Wang et al. (2001), este polissacarídeo é um produto de alto potencial na área alimentícia devido a sua composição única, com nenhuma ou pouca amilose, baixo custo, fácil solubilização e espessamento, difícil retrogradação e de melhor digestibilidade (DIAMANTINO, 2013).

Seu hidrogel possui diversas aplicações, atuando como gelificante, espessante, estabilizante e substitutos de gordura e a aplicação de componentes aditivos (agentes reticulantes e plastificantes) altera radicalmente seu comportamento. O plastificante auxilia nas características mecânicas e de rigidez dos sistemas formados, já o reticulante tem a função de melhorar as condições quebradiças, decorrentes da cristalização parcial das moléculas de amilose e amilopectina durante o processo (ARENAS, 2012; MARQUES, 2005).

O estudo dos plastificantes no comportamento de hidrogéis à base de amido de milho não tem sido muito explorado, as pesquisas normalmente são direcionadas para análise do biopolímero proveniente da mandioca e sua aplicação em películas biodegradáveis, o que promove um potencial para estudos nesta área. Os plastificantes comumente usados nas formulações de hidrogéis são compostos hidrofílicos como os polióis, estes possuem a

habilidade de reduzir a formação de pontes de hidrogênio entre cadeias, aumentando o volume livre e a mobilidade molecular do polímero, reduzindo a fragilidade do filme, aumentando a flexibilidade e extensibilidade (MALI, 2002).

Os reticulantes tornam o amido mais favorável à aplicação industrial, pois, gera melhoramentos quanto aos aspectos mecânicos e auxilia na restrição da retrogradação, o que, conseqüentemente, torna possível o aumento da hidrofobicidade (MARQUES, 2005). Os principais reticulantes utilizados em géis de amido são o glutaraldeído e a transglutaminase.

Os mecanismos de interação e o comportamento dos géis de amido formados podem ser monitorados através de análises térmicas (calorimetria), físico-químicas e de textura (reologia e ruptura), fornecendo o grau de interação e informações básicas sobre a gelatinização, gelificação e retrogradação do amido (SILVA, 2011). Desta forma, as interações entre o amido de milho e reticulante glutaraldeído e os plastificantes sorbitol e glicerol foram estudadas a partir da avaliação da cinética de gelificação (por turbidez), curvas de escoamento (reologia) e análises térmicas e de textura, verificando a influência de cada componente dentro do sistema, de acordo com o planejamento experimental de misturas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para sistema modelo, o amido foi gelatinizado em banho-maria à 80°C, por quinze minutos. Em seguida, adicionou-se o aditivo na concentração estipulada pelo planejamento experimental de mistura 2- simplex-lattice, variando de 0 a 30%. Todas as concentrações estudadas nestes sistemas são referentes à 16g de amido e 200g de água. Para todos os sistemas utilizou-se o valor fixo de 15% de glutaraldeído.

Para todas as análises, as amostras foram preparadas conforme descrito anteriormente. Os ensaios reológicos foram realizados com intervalos fixos de taxas de deformação, utilizando-se o reômetro RVD-III - Brookfield. Para os ensaios de compressão, os géis foram inseridos em placas de petri e mantidos refrigerados (8°C) até a execução das análises. Para as medidas utilizou-se o texturômetro (TAXT Express) com célula de carga de 1 Kg. As faixas de temperatura de gelatinização das suspensões do amido de milho estudado foram obtidas através do calorímetro diferencial de varredura (DSC) (TA instruments, 2922). A obtenção dos termogramas foi possível com a aplicação da taxa de aquecimento de 10°C por minuto, varrendo a faixa de temperatura de 20 a 100°C. A cinética de gelificação foi obtida através da análise de turbidez em espectrofotômetro UV-Vis (OCEAN OPTICS, UV-RED TIB USB 650 UV) em temperatura ambiente, no intervalo de luz visível a 580 nm. Para a análise estatística utilizou-se o planejamento experimental de mistura 2- simplex-lattice no software STATISTIC 7.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CURVA DE ESCOAMENTO – ENSAIOS ESTACIONÁRIOS

As curvas de escoamento, além de caracterizar a amostra quanto a sua viscosidade, possibilita extrair dados para a otimização dos dimensionamentos de equipamentos e processos que envolvam o sistema analisado. Os hidrogéis apresentaram características não

newtonianas do tipo pseudoplástico com comportamento tixotrópico. Weber, Queiroz & Chang (2009) e Corradini et al., (2007), ao pesquisar as características reológicas de amido de milho ceroso, natural e com alto teor de amilose concluíram que os amidos com alto teor de amilose possuíam maior força, enquanto que os amidos com maior teor de amilopectina obtiveram valores inferiores, além disso, seus estudos comprovaram que os modelos de Casson e Bingham apresentaram os melhores ajustes, resultados semelhantes aos observados nesta pesquisa. A forte característica pseudoplástica do produto pode estar relacionada a constituição estrutural do amido empregado, o qual possui aproximadamente 90% de amilopectina.

3.2. ANÁLISES MECÂNICAS

A análise em texturômetro, equipamento capaz de fazer médias de força/trabalho de tensão e compressão, fornece informações referentes às características mecânicas do produto (CORRÊA et al., 2012). A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos com relação à textura dos hidrogéis.

Tabela 1 - Matriz de ensaio do planejamento de misturas (Simplex lattice {2;2}) com valores reais e codificados e as respostas obtidas para força (N), tensão (N) e Elongação (%) dos hidrogéis.

Experimento	Sorbitol (%)	Glicerol (%)	Força (N)	Tensão (Pa)	Elongação (%)
1	1 (30,0)	0 (0,0)	0,73 ^a	0,56 ^a	94,56 ^a
2	0 (0,0)	1 (30,0)	1,82 ^b	1,12 ^b	65,49 ^b
3	0,5 (15,0)	0,5 (15,0)	1,25 ^c	0,95 ^c	88,56 ^c

Os resultados experimentais de cada parâmetro foram ajustados de acordo com o modelo linear e quadrático. Letras iguais representam semelhança estatística (Tukey).

A Equação 1 representa o modelo ajustado para a força em função da quantidade de sorbitol (x_1) e glicerol (x_2) utilizados neste trabalho.

$$\text{Força (N)} = 0,73 X_1 + 1,84 X_2 \quad (1)$$

O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,9973 indicando que houve um bom ajuste aos dados experimentais, já que este varia de 0 à 1 e o coeficiente de determinação ajustado (R^2_a) foi de 0,9966 comprovando a qualidade do modelo. O glicerol e o sorbitol apresentaram efeitos altamente significativos sobre a força do hidrogel, com valores de probabilidade de $p < 0,000002$ e $p < 0$, respectivamente. Ambos aditivos aumentaram a força, porém, o efeito da adição do glicerol foi maior, como pode ser observado na Equação 1 e na Tabela 1, promovendo ao hidrogel maior resistência aos processos industriais.

O modelo linear não foi adequado para o estudo da tensão, apesar de não se alcançar uma equação que represente a influência dos polióis na tensão dos hidrogéis, notou-se que o valor de tensão (Pa) nas amostras contendo alta concentração de glicerol apresentou resultados superiores (Tabela 1), assim como na força de ruptura, comprovando que o uso deste aditivo atua positivamente no ganho de resistência dos hidrogéis.

A Equação 2 representa o modelo ajustado para a alongação em função da quantidade de sorbitol (x_1) como de glicerol (x_2) e da mistura (x_1x_2) entre estes.

$$\text{Alongação (\%)} = 93,47 X_1 + 66,38 X_2 + 29,29 X_1X_2 \quad (2)$$

Verifica-se pela equação que os dois polióis e a interação destes promoveram efeito positivo na alongação. Através destes coeficientes nota-se que a interação de maior efeito para a alongação foi obtida no experimento 1 com 30% de sorbitol, uma vez que, é o maior coeficiente da equação.

3.3 DSC (CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA)

As propriedades de inchamento e gelatinização são controladas por fatores como a presença e o teor de amilopectina (pontos de cristalinidade), composição do amido e arquitetura (proporções de regiões cristalinas e amorfas). Normalmente as altas temperaturas de transição estão associadas aos altos graus de cristalinidade, pois, estes fornecem a estabilidade estrutural tornando os grânulos mais resistentes à gelatinização (SINGH et al, 2003).

De acordo com o observado pela pesquisa, através da Tabela 2 nota-se que o sorbitol na concentração de 30% fará maior número de ligações, promovendo a formação de um sistema com redes complexas, sendo necessárias maiores temperaturas para que ocorra a gelatinização. As amostras contendo altas concentrações de sorbitol (30%) apresentaram a maior temperatura inicial para a gelatinização, e conseqüentemente, maior gasto de energia para a quebra das moléculas, resultando em maiores valores de entalpia (energia necessária para a mudança de fase). Por outro lado, o experimento 3 (15 % sorbitol e 15% glicerol) apresentou os menores valores de temperatura inicial e final, o que mostra que neste caso a gelatinização foi mais rápida, sendo preciso menor temperatura, ou seja, o sistema formado possui ligações mais fracas.

Tabela 2 – Propriedades térmicas do hidrogéis.

Amostras	$\Delta H(\text{J/g})^*$	T_o	T_p	T_f
Experimento 1	$0,7987 \pm 0,25$	$73,17^a \pm 0,21$	$77,28^a \pm 0,13$	$85,48^a \pm 0,22$
Experimento 2	$0,4457 \pm 0,24$	$70,26^b \pm 0,16$	$74,29^b \pm 0,51$	$81,25^b \pm 0,19$
Experimento 3	$0,5786 \pm 0,19$	$68,64^b \pm 0,38$	$72,29^c \pm 0,53$	$78,24^c \pm 0,32$
Branco	$0,4286 \pm 0,13$	$68,26^c \pm 0,16$	$71,59^c \pm 0,53$	$77,41^c \pm 0,12$

Amostras com letras iguais apresentam similaridade estatística. Amostras sem adição de reticulante e plastificantes foram denominadas de “BRANCO”. Sendo ΔH = entalpia (J/g), T_o = temperatura inicial, T_p = temperatura de pico e T_f = temperatura final de gelatinização.

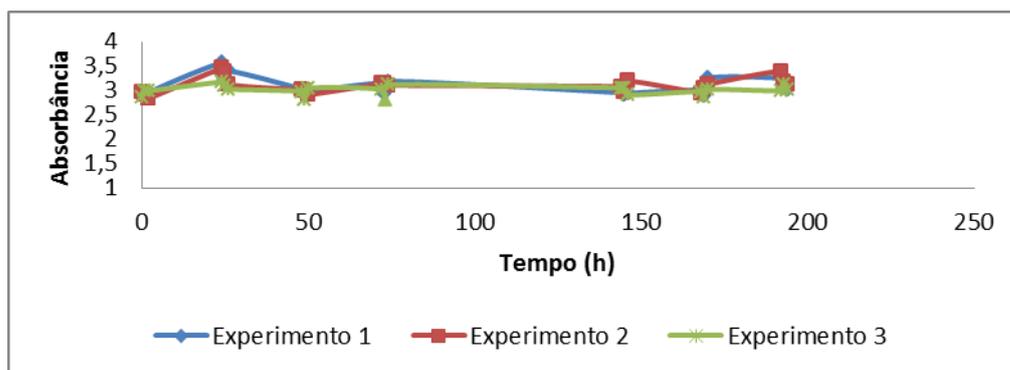
Horn (2012), ao estudar sistemas de quitosana formados com amido gelatinizado, observou que a adição de polióis aumentou a temperatura de pico endotérmico, sugerindo que há interação maior entre a água e os polímeros. Este resultado confirma a variação das temperaturas obtidas para as diferentes concentrações de plastificantes aqui estudados (Tabela 2), já que, é possível notar nesta pesquisa, que os plastificantes nas concentrações empregadas, modificaram as condições de formação dos complexos analisados, aumentando ou diminuindo as ligações químicas, promovendo a obtenção de menor ou maior entalpia e modificando as temperaturas de início, pico e término da gelatinização. Logo, pelo exposto,

pressupõe-se que o sorbitol é capaz de realizar maior interação com água e com o sistema, havendo a formação de complexos mais resistentes, enquanto que nos outros dois casos estudados (30% glicerol e a mistura de 15% de sorbitol e glicerol) verifica-se que a interação foi menor. Este comportamento está relacionado diretamente pela competição entre o reticulante e os plastificantes pela água livre no sistema.

3.4 CINÉTICA DE GELIFICAÇÃO (TURBIDEZ)

Segundo Vieira et al., (2011) a presença dos plastificantes causa variações quanto ao grau de cristalinidade, claridade ótica, e ainda na resistência à degradação biológica, evitando fissuras e em altas concentrações podem evitar a formação de poros. Através das análises no espectrofotômetro UV (Figura 1), torna-se evidente que os hidrogéis obtidos nesta pesquisa apresenta grande opacidade.

Figura 1 - Cinética de gelificação de hidrogéis de amido na presença de 30% de sorbitol (Experimento 1), 30 % de glicerol (Experimento 2) e a mistura com 15% de sorbitol e 15% de glicerol (Experimento 3) medidas no comprimento de onda de 580nm.



Após a gelatinização, os géis apresentaram opacidade e liberação de água (sinérese), no entanto, não ocorreu separação de fases. Nota-se, através da Figura 1 que os valores de absorbância apresentaram poucas variações, demonstrando que tanto a mistura de aditivos como a ação individual de cada plastificante não resultaram em mudanças no rearranjo das moléculas capazes de alterar a passagem de luz e/ou promover separação de fases. Conforme houve a acomodação estrutural, e conseqüentemente, o aumento da firmeza do gel e sua maior aglomeração, notou-se a ocorrência de sinérese, contudo, Sudhakar et al., (1996) constatou que ao comparar-se amido de milho ceroso com o regular, o segundo normalmente apresenta maior ocorrência do fenômeno de sinérese, isso porque, a retrogradação das cadeias de amilopectina, que tem sua estrutura ramificada, é menor e mais lenta, devido a dificuldade que as moléculas possuem de se rearranjarem. Logo, mesmo que tenha ocorrido o fenômeno, este foi em menor intensidade do que ocorreria com os amidos tradicionais.

4. CONCLUSÕES

O hidrogel formado apresentou características de alta rigidez e opacidade, com características pseudoplásticas e tixotrópicas. Através da análise em texturômetro, verificou-se que o plastificante glicerol teve maior ação de melhorador da força (N) do gel, enquanto que o sorbitol forneceu melhorias quanto às condições de alongação do produto. As propriedades

térmicas mostraram que a rede formada pelo amido com plastificante sorbitol (30%) apresentou maior complexidade, resultando em maior gasto de entalpia e maiores valores de temperatura inicial e final, portanto, o sorbitol funcionou como um retardador do processo de gelatinização. Além dos hidrogéis estudados não apresentarem separação de fases, proporcionaram características industriais interessantes, as quais possibilitam seu uso como hidrocolóides em derivados do leite, sorvetes, produtos açucarados, panificação e diversas linhas de cosméticos.

5. REFERÊNCIAS

- ARENAS, M.Z. **Filme Biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de pH**. 2012. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia na área de concentração: Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 2012.
- BONA, J.C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, UFSC, Florianópolis, SC. 2007.
- CORRADINI, E; TEIXEIRA, M. E; AGNELLI, M.A.J; MATTOSO, C.H.L. Amido Termoplástico. **EMBRAPA**. Embrapa instruções agropecuárias. São Carlos, SP. 2007.
- CORNELL, A **Experiments with mixtures-designs, models, and the analysis of mixtures data**, 2nd Ed., Wiley, New York.1990.
- CORRÊA, T.R.A; FERNANDES, C.P; SCRAMIN, J.A; FILHO, R.B. Análise de rigidez de pêras e maçãs revestidas com filmes de zeína e nanofibras de celulose. Anais da IV Jornada Científica – EMBRAPA – São Carlos. Dezembro, 2012.
- DIAMANTINO, R.V. **Efeito da adição de amido de milho ceroso em queijo minas frescal com teor reduzido de gordura**. 2013. 92f . Dissertação (Mestrado em engenharia e ciência de alimentos) – Instituto de biociência, letras e ciências exatas ,Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, SP. 2013.
- HORN, M.M. **Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: Estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 2012. 147f. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2012.
- MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes de plástico biodegradáveis a base de amido de cará**. 2002. 150f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.2002
- MARQUES, T.P. **Propriedades térmicas, mecânicas, reológicas, de filmes de amido de mandioca: Efeito da adição de plastificante e de agentes reticulantes**. 2005. 120f. Dissertação (Doutorado em ciências na área de concentração: Físico-Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Pós-graduação em Química. Florianópolis. SC. 2005.
- SILVA, E.M. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 2011. 37 f. Tese (Diplomação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, n.219-231, 2003.
- VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A. da; SANTOS, L. O. dos; BEPPU, M.M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 254–263, 2011
- WANG, Z-X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B.A. Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 201–223, 2001
- WEBER, H.F; QUEIROZ; C.P.F; CHANG, K.Y. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, 748-753p, out-dez, 2009.