

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos**



**DISSERTAÇÃO**

**Modificação ácida e oxidação de amido de sorgo e sua aplicação em filmes  
biodegradáveis**

**Bárbara Biduski**  
**Engenheira de Alimentos**

Pelotas, 2015

**Bárbara Biduski**

**Modificação ácida e oxidação de amido de sorgo e sua aplicação em filmes  
biodegradáveis**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Comitê de Orientação:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elessandra da Rosa Zavareze

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias

Dr<sup>a</sup>. Shanise Lisie Mello El Halal

Dr<sup>a</sup>. Vania Zanella Pinto

Pelotas, 2015

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação:  
Bibliotecária Daiane Schramm – CRB-10/1881**

B584m Biduski, Bárbara

Modificação ácida e oxidação de amido de sorgo e sua aplicação em filmes biodegradáveis. / Bárbara Biduski; Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elessandra da Rosa Zavareze. – Pelotas, 2015.

70f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas.

1. Amido de sorgo. 2. Oxidação. 3. Modificação ácida. 4. Filmes biodegradáveis. I. Zavareze, Elessandra da

**Banca examinadora:**

Profª. Drª. Elessandra da Rosa Zavareze – FAEM/UFPEL

Prof. Dr. Álvaro Renato Guerra Dias – FAEM/UFPEL

Profª. Drª. Daniela Bianchini – CCQFA/UFPeI

Dr. Nathan Levien Vanier - FAEM/UFPeI

## **Agradecimentos**

À Deus, por se fazer presente em minha vida, guiando meu caminho e minhas escolhas.

Aos meus pais (Renato e Jones), aos meus avós (José e Ivone), aos meus irmãos (Guilherme e Sylvio) e aos meus tios por estarem ao meu lado, sempre me incentivando e apoiando meus estudos e escolhas, por todo amor e cuidado, minha razão de seguir em frente. Não tenho palavras pra descrever a importância de vocês na minha vida. Obrigada por tudo.

Ao meu namorado Augusto Goulart Casagrande, por compreender minhas escolhas, pela paciência e carinho, principalmente nas semanas finais ao desenvolvimento da dissertação. Obrigada pelo apoio.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elessandra da Rosa Zavareze, pela orientação, incentivo, confiança e compreensão nos momentos difíceis. Por estar sempre disposta a ajudar e ensinar, por ser uma pessoa alegre, feliz, transmitindo apenas coisas boas para as pessoas que estão ao seu redor.

A minha amiga Rosana Colussi, pela amizade, por ter me apresentado o “mundo do amido”, por me contagiar com sua alegria, pelos momentos de diversão, pelas palavras amigas nos momentos difíceis, me ajudando a seguir firme nas minhas escolhas.

A minha amiga Shanise Lisie de Mello El Halal, sou imensamente grata por sua amizade, carinho, pela disposição em transmitir seus conhecimentos, ensinando e ajudando durante as análises, me ajudou muito na minha trajetória durante todo o mestrado, muito obrigada!

A minha amiga Vania Zanella Pinto, não tenho palavras pra descrever o quanto foi importante nesses anos de mestrado, e minha admiração por ser uma pessoa que se preocupa com o bem estar de todos à sua volta, não medindo esforços para ajudar e ensinar. Muito obrigada pelas palavras de carinho, pelo incentivo e por contribuir para o meu crescimento profissional e pessoal.

Aos colegas da Universidade de Passo Fundo, ao Prof. Dr. Luiz Carlos Gutkoski, por incentivar a vida acadêmica, às amigas Tania Soster Santetti e a Gabriela Soster Santetti pelo carinho, palavras de incentivo e auxílio nas análises.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelos ensinamentos durante o desenvolvimento do Mestrado.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Grãos, por terem me recebido de maneira tão acolhedora, auxiliando no desenvolvimento do trabalho, principalmente ao Wyller Max, pela convivência diária e por toda ajuda no decorrer do trabalho.

Aos alunos de iniciação científica do Laboratório de grãos do DCTA e de Cerais da UPF pelo auxílio no desenvolvimento desse projeto. Em especial à Francine Tavares da Silva, que teve uma grande participação no desenvolvimento do projeto. Muito obrigada Fran pela dedicação e amizade.

À FAPERGS (Fundação de amparo a pesquisa do estado do Rio Grande do Sul) pelo financiamento do projeto, à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa de mestrado, ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à SCT-RS (Secretaria da Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul) e ao Pólo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul.

## RESUMO

BIDUSKI, B. **Modificação ácida e oxidação de amido de sorgo e sua aplicação em filmes biodegradáveis**. 2015. 70 pag. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

A produção de filmes biodegradáveis a base de amido vem sendo utilizado, por se tratar de uma matéria prima de baixo custo, grande disponibilidade, inócuo ao meio ambiente. O objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos da modificação ácida e da oxidação de amido de sorgo, bem como o efeito da combinação destas sobre as propriedades físico-químicas, de cor, mecânicas e de barreira de filmes biodegradáveis. A modificação ácida foi realizada com 3% ácido láctico e a oxidação foi realizada utilizando hipoclorito de sódio com 1,5% de cloro ativo. Para a modificação combinada foi realizada primeiramente a modificação ácida seguida da oxidação, nas mesmas condições. Os amidos foram avaliados quanto ao teor de carboidratos solúveis, teor de carbonila e carboxila, teor de amilose, propriedades de pasta, cristalinidade relativa, poder de inchamento e solubilidade. Os filmes foram elaborados pelo método *casting* e avaliados quanto à cor, opacidade, permeabilidade ao vapor da água, propriedades mecânicas e térmicas. Os filmes elaborados com amido nativo e amido modificado com ácido mostraram menor luminosidade e maior opacidade em comparação aos filmes elaborados com amido oxidado e com amido modificado pela combinação dos métodos. A oxidação do amido, tanto isolada quanto combinada com o método de modificação ácida proporcionou filmes transparentes, rígidos e com maior resistência à tração quando comparados aos filmes de amido nativo e de amido modificado com ácido. Os filmes preparados com amidos modificados por ácido e por oxidação na concentração de 3 g de amido.100g<sup>-1</sup> de água destilada apresentaram melhor propriedade de barreira ao vapor d'água, em relação aos demais filmes elaborados. Os filmes elaborados com amido oxidado na concentração de 3 g de amido.100 g<sup>-1</sup> de água destilada apresentaram a maior temperatura de fusão, menor opacidade, coloração amarelada e elevada luminosidade.

**Palavras chave:** amido de sorgo, oxidação, modificação ácida, filmes biodegradáveis.

## ABSTRACT

BIDUSKI, B. **Acid and oxidation modifications on sorghum starch and application in biodegradable films.** 2015. 70 pag. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The production of biodegradable films based-starch has been used, since it is a raw material of inexpensive, high availability, harmless to the environment. This study aims was to evaluate the effects of acid and oxidation modifications on sorghum starch and the effect of the combination of these on physico-chemical, color, mechanical and barrier biodegradable films properties. The acid modification was carried out with 3% lactic acid and the oxidation was performed using sodium hypochlorite at 1.5% active chlorine. For the combined modification was firstly performed acid modification followed by oxidation under the same conditions. The starches were evaluated for soluble carbohydrates content, carbonyl and carboxyl content, amylose content, pasting properties, relative crystallinity, swelling power and solubility. The films were prepared by casting and evaluated for color, opacity, permeability to water vapor, mechanical and thermal properties. The films elaborated with native starch and acid modified starch showed lower brightness and higher opacity in comparison to the films elaborated with oxidized starch and starch combined modification. The oxidation of the starch, both isolated as combined provided transparent, rigid and most tensile strength films when compared to films of native and acid modified starch. The films prepared with starches modified by acid and oxidation at a concentration of 3 g amido.100 g<sup>-1</sup> distilled water showed better barrier property to water vapor than the other elaborate films. The films elaborated with oxidized starch in a concentration of 3 g amido.100 g<sup>-1</sup> distilled water showed the highest melting temperature lower opacity, high brightness and yellowish color

**Keywords:** sorghum starch, oxidation, acid modification, biodegradable film



## Lista de figuras

### Revisão bibliográfica

- Figura 1. Estrutura da amilose e respectiva conformação helicoidal (a) e estrutura da amilopectina e suas ramificações (b). .....31
- Figura 2. Reação do amido com o hipoclorito de sódio formando grupos carbonila e carboxila. ....34

### Artigo

- Figura 1. Difratoograma de raio-X e cristalinidade relativa (CR) dos amidos de sorgo nativo e modificados. ....51
- Figura 2. Poder de inchamento (a) e solubilidade (b) dos amidos de sorgo nativo e modificados. ....55
- Figura 3. Avaliação macroscópica dos filmes de amido nativo (a, b, c), modificação ácida (d, e, f), por oxidação (g, h, i) e modificação combinada (j, l, m) com 3,0; 4,0 e 5,0 g.100g<sup>-1</sup> de amido em água destilada, respectivamente. ....57

## Lista de tabelas

### Projeto de pesquisa

Tabela 1. Delineamento experimental para a modificação do amido de sorgo .....	16
Tabela 2. Delineamento experimental para a obtenção dos filmes de amidos nativo e modificados. ....	17

### Artigo

Tabela 1 Conteúdos de carbonilas, carboxilas, carboidratos totais solúveis, e amilose dos amidos de sorgo nativo e modificados.....	50
Tabela 2. Propriedades de pasta e dureza dos géis dos amidos de sorgo nativo e modificados. ....	52
Tabela 3. Propriedades térmicas dos amidos de sorgo nativo e modificados. ....	54
Tabela 4. Parâmetros de cor ( $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ ) e opacidade dos filmes de amidos nativo e modificados, elaborados com diferentes concentrações de amido na solução filmogênica. ....	59
Tabela 5. Propriedades mecânicas dos filmes de amidos nativo e modificados, elaborados com diferentes concentrações de amido na solução filmogênica. ....	61
Tabela 6. Propriedades térmicas dos filmes de amidos nativo e modificados, elaborados com diferentes concentrações de amido na solução filmogênica. ....	63
Tabela 7. Espessura, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amidos nativo e modificados, elaborados com diferentes concentrações de amido na solução filmogênica. ....	65

## Sumário

1. PROJETO DE PESQUISA.....	13
1.1. Título.....	13
1.2. Introdução.....	13
1.3. Hipóteses.....	15
1.4. Objetivos.....	15
1.4.1. Objetivo geral.....	15
1.4.2. Objetivos Específicos.....	15
1.5. Material e Métodos.....	16
1.5.1. Material.....	16
1.5.2. Métodos.....	16
1.5.2.1. Delineamento experimental.....	16
1.5.2.1.1. Delineamento experimental para a modificação do amido de sorgo.....	16
1.5.2.1.2. Delineamento experimental para a obtenção dos filmes de amidos nativo e modificados.....	17
1.5.2.2. Extração do amido de sorgo.....	17
1.5.2.3. Modificação ácida.....	18
1.5.2.4. Modificação por oxidação.....	18
1.5.2.5. Modificação combinada.....	18
1.5.2.6. Caracterização dos amidos nativo e modificados.....	18
1.5.2.6.1. Carboidratos totais dos amidos.....	18
1.5.2.6.2. Teor de amilose dos amidos.....	19
1.5.2.6.3. Conteúdo de carbonila e carboxila dos amidos.....	19
1.5.2.6.4. Cristalinidade relativa dos amidos.....	20
1.5.2.6.5. Propriedades de pasta dos amidos.....	21
1.5.2.6.6. Textura dos géis de amido.....	21
1.5.2.6.7. Poder de inchamento e solubilidade dos amidos.....	21
1.5.2.7. Elaboração dos filmes.....	22
1.5.2.8. Avaliação dos filmes.....	22
1.5.2.8.1. Avaliação macroscópica dos filmes.....	22
1.5.2.8.2. Cor e opacidade dos filmes.....	22
1.5.2.8.3. Espessura dos filmes.....	22
1.5.2.8.4. Propriedades mecânicas dos filmes.....	23
1.5.2.8.5. Propriedades térmicas dos filmes.....	23
1.5.2.8.6. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes.....	23

1.5.3. Estatística .....	24
1.6. Referências bibliográficas .....	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	28
2.1. A cultura do sorgo .....	28
2.2. Composição química do sorgo .....	29
2.2.1. Amido .....	30
2.2.2. Amido modificado .....	32
2.2.2.1. Modificação ácida .....	32
2.2.2.2. Modificação por oxidação .....	33
2.3. Filmes biodegradáveis .....	35
2.4. Referencias bibliográficas .....	37
ARTIGO.....	41
Efeito da modificação combinada em amido de sorgo sobre as propriedades do amido e de filmes biodegradáveis .....	41
1. Introdução .....	42
2. Material e métodos.....	43
2.1. Material .....	43
2.2. Métodos .....	43
2.2.1. Extração do amido de sorgo .....	43
2.2.2. Modificação ácida .....	44
2.2.3. Modificação por oxidação .....	44
2.2.4. Modificação combinada .....	45
2.2.5. Caracterização dos amidos nativo e modificado.....	45
2.2.5.1. Conteúdo de carbonila e carboxila dos amidos .....	45
2.2.5.2. Carboidratos solúveis totais.....	45
2.2.5.3. Teor de amilose dos amidos.....	45
2.2.5.4. Cristalinidade relativa dos amidos .....	45
2.2.5.5. Propriedades de pasta dos amidos .....	46
2.2.5.6. Propriedades térmicas dos amidos .....	46
2.2.5.7. Textura dos géis .....	46
2.2.5.8. Poder de inchamento e solubilidade dos amidos .....	46
2.2.6. Elaboração dos filmes .....	46
2.2.6.1. Avaliações dos filmes .....	47
2.2.6.1.1. Avaliação macroscópica dos filmes .....	47
2.2.6.1.2. Cor e opacidade dos filmes .....	47

2.2.6.1.3. Propriedades mecânicas dos filmes .....	47
2.2.6.1.4. Propriedades térmicas dos filmes.....	48
2.2.6.1.5. Solubilidade dos filmes em água .....	48
2.2.6.1.6. Espessura dos filmes .....	48
2.2.6.1.7. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes.....	48
2.2.7. Estatística .....	49
2.3. Resultados e discussão .....	49
2.3.1. Caracterização química dos amidos de sorgo nativo e modificados .....	49
2.3.1.1. Cristalinidade relativa dos amidos .....	50
2.3.1.2. Propriedades de pasta e dureza de gel.....	51
2.3.1.3. Propriedades térmicas dos amidos .....	53
2.3.1.4. Poder de inchamento e solubilidade dos amidos .....	54
2.3.2. Elaboração dos filmes com amidos de sorgo nativo e modificados.....	55
2.3.3. Caracterização dos filmes elaborados com amidos nativo e modificados ....	56
2.3.3.1. Avaliação macroscópica dos filmes.....	56
2.3.3.2. Cor e opacidade dos filmes .....	58
2.3.3.3. Propriedades mecânicas dos filmes .....	60
2.3.3.4. Propriedades térmicas dos filmes.....	62
2.3.3.5. Espessura, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes.....	64
2.4. Conclusão .....	66
2.5. Agradecimentos .....	66
2.6. Referencias bibliográficas.....	66

## 1. PROJETO DE PESQUISA

### 1.1. Título

Modificação ácida e oxidação de amido de sorgo e sua aplicação em filmes biodegradáveis

### 1.2. Introdução

O sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) é um grão originário da África, da família das *Poaceae*. Atualmente, ocupa entre os cereais, o quinto lugar em área cultivada no mundo, atrás do trigo, do arroz, do milho e da cevada (SINGH et al., 2011). A produção de sorgo na América do Sul destina-se principalmente à alimentação animal, ao passo que em outros países, como os da Ásia, da África, da Rússia, da China e da América Central, destina-se, também, a alimentação humana (DUARTE, 2006).

A cultura se apresenta tolerante à seca e requer baixos teores de nutrientes durante o crescimento, ao contrário de outras culturas produtoras de grãos. Além disso, o grão de sorgo possui um alto teor de amido, entre 70 a 80%, que pode ser utilizado em diversas aplicações industriais, como ingredientes para alimentos, acabamentos nas indústrias de papel e têxtil, matéria-prima para a produção de álcool e para a produção de embalagens biodegradáveis.

O crescente interesse por filmes comestíveis e biodegradáveis deve-se principalmente, ao seu potencial para substituir as embalagens convencionais em algumas aplicações. As embalagens produzidas com polímeros sintéticos convencionais são consideradas inertes ao ataque imediato de microrganismos, implicando em tempos de degradação superior a 100 anos, o que causa sérios problemas ambientais (ROSA et al., 2001). Os filmes biodegradáveis normalmente são produzidos a partir de matérias primas renováveis de origem agrícola (amido, celulose, gomas, proteínas e lipídios), marinha (gomas, proteínas e lipídios), microbiológica (gomas e outros) e animal (proteínas e lipídios).

A alta hidrofiliabilidade, as propriedades mecânicas deficientes e dificuldades no processamento, como a alta viscosidade, do amido não modificado (nativo) limitam as suas aplicações em embalagens de alimentos (ARVANITOYANNISA, NAKAYAMAB; AIBA, 1998; GARCIA et al, 2000; MARRON et al, 2000; THARANATHAN, 2003; DAVIS; SONG, 2006; ZHANG; LIU 2009). Os filmes de amido nativo são frágeis em comparação aos polímeros sintéticos, como polietileno,

e geralmente precisam de plastificantes e outros aditivos. Os filmes tendem a absorver grandes quantidades de água na presença de elevada umidade relativa do ar, o que ocorre devido à suas propriedades de natureza hidrofílica.

Alguns estudos têm sido realizados com o objetivo de modificar as propriedades físicas, químicas, morfológicas, térmicas e reológicas do amido de diferentes fontes. A estrutura química do amido pode ser alterada por métodos químicos, físicos, enzimáticos ou pela combinação destes, com a formação de produtos com propriedades diferentes do amido nativo (VILPOUX; AVEROUS, 2003). Dependendo da intensidade da modificação vários produtos podem ser obtidos.

A oxidação é um tipo de modificação química que ocorre com a adição de um agente oxidante, em determinado pH e temperatura. Os agentes oxidantes mais utilizados são peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio (DIAS et al., 2011). A oxidação transforma parte dos grupos hidroxila dos monômeros de glicose em grupos carbonila e carboxila. Também provoca a despolimerização, alterando a estrutura molecular do amido e permitindo a obtenção de um material termoplástico mais resistente à umidade, além de promover alterações das propriedades funcionais tais como a capacidade de formação de pastas fluídas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação, assim como a diminuição de absorção de água pelo amido (SANDHU; LIM, 2008; HU et al., 2009). Zamudio-Flores et al. (2006) encontraram maior resistência à tração em filmes de amido de banana oxidado quando comparados ao filme de amido nativo. Os autores relataram que a presença de grupos carboxílicos e carbonílicos do amido oxidado podem produzir ligações de hidrogênio com os grupos hidroxílicos das moléculas de amilose e amilopectina, e estas ligações atribuem maior integridade estrutural da matriz polimérica, aumentando a resistência à tração do filme.

Pesquisas envolvendo a modificação por ácidos orgânicos (principalmente ácido láctico) referem-se apenas as propriedades de expansão dos produtos desenvolvidos com farinhas e amidos modificados. Estas pesquisas demonstraram que ocorre maior expansão nos produtos à medida que a concentração de ácido é aumentada durante a modificação, e que este efeito depende da fonte de amido ou da farinha utilizada (GARCIA; LEONEL 2005). A modificação via hidrólise ácida diminui a massa molar do polissacarídeo, aumentando o número de aldeídos livres. Desta forma, este processo pode potencializar modificações posteriores, devido a

disponibilidade das moléculas de glicose das cadeias de amilose e amilopectina do amido, fazendo com que ocorra maior grau de substituição das hidroxilas.

Além disso, são escassos os trabalhos referentes à utilização da modificação ácida combinadas com a oxidação, bem como o uso de amido de sorgo, nativo ou modificado, como polímero no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis.

### **1.3. Hipóteses**

- A substituição das hidroxilas das moléculas de glicose por grupo carbonila e carboxila altera as propriedades do amido, diminuindo a capacidade de absorção de água e assim melhorando as propriedades dos filmes;
- A presença de grupos carboxílicos e carbonílicos no amido oxidado podem produzir ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas, das moléculas de amilose e amilopectina, e estas ligações podem aumentar a integridade estrutural dos filmes biodegradáveis, aumentando a resistência à tração do filme e a barreira ao vapor d'água.
- A combinação das técnicas de modificações (modificação ácida e oxidação) potencializa as melhorias atribuídas por seu emprego isolado, e o uso dos amidos modificados para a elaboração de filmes biodegradáveis gera um produto com potencial tecnológico na produção de embalagens.
- Maior conteúdo de grupos carboxila e carbonila no amido ocasiona o enfraquecimento da estrutura interna dos grânulos de amido devido a despolimerização das macromoléculas, influenciando nas propriedades térmica e de barreira ao vapor d'água dos filmes.

### **1.4. Objetivos**

#### **1.4.1. Objetivo geral**

Avaliar os efeitos da modificação ácida e da oxidação, bem como o uso das modificações combinadas em amido de sorgo, nas propriedades do amido e na elaboração de filmes biodegradáveis.

#### **1.4.2. Objetivos específicos**

- Extrair amido de sorgo;
- Modificar amido de sorgo com ácido láctico;
- Oxidar o amido de sorgo com hipoclorito de sódio;



- Avaliar as propriedades físico-químicas, de pasta e térmicas dos amidos nativo e modificados;
- Produzir filmes biodegradáveis com os amidos de sorgo nativo e modificados, com diferentes concentrações de amido;
- Avaliar as propriedades físicas, térmicas, de barreira e resistência dos filmes.

## 1.5. Material e métodos

### 1.5.1. Material

Os grãos de sorgo forrageiro vermelho serão fornecidos pela empresa Embrapa Clima Temperado de Pelotas do estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

### 1.5.2. Métodos

#### 1.5.2.1. Delineamento experimental

O trabalho será composto de 2 (dois) experimentos: 1) Modificação dos amidos; e 2) Elaboração dos filmes biodegradáveis.

##### 1.5.2.1.1. Delineamento experimental para a modificação do amido de sorgo

O experimento para a modificação do amido de sorgo constará de quatro tratamentos, provenientes de uma amostra controle (sem modificação), uma modificação ácida, uma modificação por oxidação e uma modificação combinada (ácida e oxidação), conforme Tabela 1.

Tabela 1. Delineamento experimental para a modificação do amido de sorgo

Tratamento	Variável independente	Variáveis dependentes
	Modificação	
1	Sem modificação	Carboidratos totais
2	Ácida	Teor de amilose
3	Oxidação	Conteúdo de carbonila
4	Combinada	Conteúdo de carboxila Cristalinidade relativa Propriedades térmicas Propriedades de pasta Poder de inchamento Solubilidade

### 1.5.2.1.2. Delineamento experimental para a obtenção dos filmes de amidos nativo e modificados

O experimento para a obtenção dos filmes de amidos nativo e modificados constará de doze tratamentos, provenientes de quatro amidos (sem modificação, modificação ácida, modificação por oxidação e modificação combinada) e de três concentrações de amido (3,0; 4,0 e 5,0 g de amido.100 mL<sup>-1</sup> de água destilada) (Tabela 2).

Tabela 2. Delineamento experimental para a obtenção dos filmes de amidos nativo e modificados.

Tratamentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Amidos	Amido (g.100 g <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	
1	Sem modificação	3,0	Avaliação macroscópica Cor e opacidade Espessura Propriedades mecânicas Permeabilidade ao vapor de água Propriedades térmicas
2		4,0	
3		5,0	
4	Modificação por ácido	3,0	
5		4,0	
6		5,0	
7	Modificação por oxidação	3,0	
8		4,0	
9		5,0	
10	Modificação Combinada	3,0	
11		4,0	
12		5,0	

<sup>1</sup> Amido (g.100 g<sup>-1</sup>): g de amido.100 mL<sup>-1</sup> de água destilada.

### 1.5.2.2. Extração do amido de sorgo

A extração do amido de sorgo será realizada segundo metodologia adaptada de Shandu et al. (2005), com algumas modificações. Os grãos de sorgo serão macerados em solução 0,16% de bissulfito de sódio a 40 °C por 24 h. A água de maceração será drenada, os grãos serão lavados e triturados com água destilada (1:4), em liquidificador doméstico, usando velocidade máxima por 3 minutos. Os grãos triturados serão passados por peneira de 270 µm, seguido de uma decantação por 2 h à temperatura ambiente. O sobrenadante será drenado e o material sedimentado será centrifugado a 8000 rpm por 20 min. A camada superior (lodo)

será removida e o material será ressuspensão em água destilada na mesma proporção e novamente centrifugado. O material resultante será seco a 40 °C em estufa com circulação forçada de ar por 18 h.

#### **1.5.2.3. Modificação ácida**

O amido de sorgo (300 g b.s.) será suspenso em água destilada (900 mL) utilizando um reator de vidro. A suspensão será mantida a 40 °C sob constante agitação. O ácido láctico será adicionado na proporção 3 g.100 g<sup>-1</sup> de amido e as condições serão mantidas por 1 h. Após a reação, a dispersão será neutralizada com NaOH (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), filtrada e lavada com água destilada. O amido será seco a 40 °C em estufa com circulação de ar durante 18 h (TAVAREZ et al., 2010).

#### **1.5.2.4. Modificação por oxidação**

A oxidação do amido será realizada de acordo com o método descrito por Wang e Wang (2003), com algumas modificações. Uma dispersão de amido (35 g, b.s) em água destilada (100 mL) será preparada em reator, aquecida a 40 °C e o pH será ajustado para 9,5 com NaOH (0,5 mol.L<sup>-1</sup>). O oxidante hipoclorito de sódio (NaOCl) na concentração de 1,5% de cloro ativo será lentamente adicionado à suspensão de amido durante 30 min, mantendo o pH a 9,5 com NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) e HCl (1 mol.L<sup>-1</sup>) por 50 min adicionais. Após a reação o pH será ajustado para 7,0 com HCl (1 mol.L<sup>-1</sup>) e a suspensão de amido será filtrada e lavada com água destilada. O amido será seco em estufa com circulação de ar a 40 °C durante 18 h.

#### **1.5.2.5. Modificação combinada**

Após a modificação ácida (item 1.5.2.3), a amostra de amido filtrada será ressuspensa em 900 mL de água destilada e será realizado o processo de oxidação conforme item 1.5.2.4.

#### **1.5.2.6. Caracterização dos amidos nativo e modificados**

##### **1.5.2.6.1. Carboidratos totais dos amidos**

Os carboidratos solúveis totais dos amidos serão determinados pelo método do fenol-ácido sulfúrico (DUBOIS et al., 1956). Serão coletadas alíquotas da solução de amido após a modificação, antes de realizar a filtragem dos amidos. Para a amostra modificada com a combinação dos métodos será utilizado o somatório dos carboidratos solúveis da amostra após a modificação ácida e após a oxidação.

### 1.5.2.6.2. Teor de amilose dos amidos

O teor de amilose dos amidos será determinado por método colorimétrico com iodo, conforme método descrito por McGrane; Cornell e Rix (1998). Aproximadamente 20 mg de amido desengordurado (b.s) e 8 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) à 90% será agitado e posteriormente condicionado em banho à 85 °C durante 2h. Após arrefecimento, o conteúdo será transferido para balão volumétrico de 25 mL, homogeneizado e o volume ajustado. Uma alíquota de 1 mL da solução será adicionada de 5 mL de solução de I<sub>2</sub>/KI (0,0025 mol.L<sup>-1</sup> de I<sub>2</sub> e 0,0065 mol.L<sup>-1</sup> de KI) e o volume completado para 50 mL. A solução resultante será homogeneizada e mantida em repouso por 15 min previamente a leitura da absorbância em 600 nm. Para a realização da curva padrão de amilose, será utilizado 20 mg de amilose de batata pura (Sigma) e submetida ao mesmo processo descrito para o amido de sorgo, sendo retirados alíquotas de 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mL para determinação da absorbância em espectrofotômetro (Jenway, modelo 6705, Reino Unido) e construção da curva padrão.

### 1.5.2.6.3. Conteúdo de carbonila e carboxila dos amidos

O conteúdo de carbonila dos amidos será determinado de acordo com método descrito por Smith (1967). Serão dispersos 3 g de amido em 100 mL de água destilada. As dispersões serão aquecidas em banho de água fervente durante 1 h com agitação constante para a completa gelatinização do amido. As amostras gelatinizadas serão resfriadas a 40 °C, o pH será ajustado para 3,2 com HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e será adicionado as amostras 15 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina às amostras. A seguir, as amostras serão seladas com parafilme e levadas ao banho a 40 °C. Após 4 h, será realizada a titulação com HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> até pH 3,2. O teor de carbonila será expresso em quantidade de grupos carbonilas por 100 unidades de glicose (CO/100GU) e calculado através da Equação 1.

$$\text{CO/100GU} = \frac{(V_{pb} - V_{am}) \times F \times 0,028 \times 100}{\text{massa da amostra (g)}} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

$V_{pb}$  = volume de HCl gasto na titulação da prova em branco (mL);

$V_{am}$  = volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL);

F = molaridade do HCl (0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

A solução de hidroxilamina será preparada no dia da avaliação, mediante a dissolução de 25 g de cloreto de hidroxilamina em 100 mL de hidróxido de sódio 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e completando-se o volume do balão de 500 mL com água destilada.

O teor de carboxila será determinado segundo método descrito por Chattopadhyay, Singhal e Kulkarni (1997). Serão dispersos 3 g de amido em 25 mL de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, com posterior agitação por 1 h. Na sequência, a dispersão será filtrada em funil de Büchner em bomba a vácuo com papel filtro. O resíduo será lavado com 400 mL de água destilada e transferido para um béquer. A seguir, serão adicionados 300 mL de água destilada e a dispersão será aquecida em banho de água fervente com agitação contínua por 1 h até a completa gelatinização do amido. Com as amostras ainda quentes e sob agitação será realizada a titulação utilizando o hidróxido de sódio 0,01 mol.L<sup>-1</sup> até pH 8,2. O teste em branco será realizado com o amido nativo. O teor de carboxila é expresso em quantidade de grupos carboxila em relação a 100 unidades de glicose (COOH.100GU<sup>-1</sup>) e calculado através da Equação 2.

$$\text{COOH}/100\text{GU} = \frac{[(V_{\text{am}} - V_{\text{pb}}) \times F \times 0,045 \times 100]}{\text{peso da amostra (g)}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

$V_{\text{pb}}$  = volume de NaOH gasto na titulação da prova em branco (mL);

$V_{\text{am}}$  = volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL);

F = normalidade do NaOH (0,01 mol.L<sup>-1</sup>).

#### 1.5.2.6.4. Cristalinidade relativa dos amidos

Os difratogramas de raios-X dos amidos serão obtidos com difratômetro de raios-X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil). A região de difração de varredura varia de 3° a 45°, com uma tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1°.min<sup>-1</sup>. A cristalinidade relativa (CR) dos grânulos de amido será calculada conforme descrito por Rabek (1980) pela Equação 3.

$$\text{CR (\%)} = \left( \frac{A_c}{A_c + A_a} \right) * 100 \quad \text{Eq (3)}$$

Onde

$A_c$ : Área cristalina

$A_a$ : Área amorfa

#### **1.5.2.6.5. Propriedades de pasta dos amidos**

As propriedades de pasta dos amidos serão avaliadas em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) (*Rapid Visco Analyser*, modelo RVA-4, Newport Scientific, Austrália), utilizando o perfil Standard Analysis 1. Uma amostra de 3,0 g de amido, corrigida para 14% de umidade adicionada de 25 mL de água destilada será utilizada para esta avaliação. As amostras serão aquecidas a 50 °C em 1 min e, posteriormente, a 95 °C em 3,5 min, sendo mantidas a 95 °C durante 2,5 min. A seguir, serão resfriadas para 50 °C em 3,8 min. e mantidas a 50 °C por 2 min. A velocidade de rotação será mantida a 960 rpm durante 10 s e então mantida a 160 rpm durante o restante do processo. Serão avaliadas a temperatura de início de formação de pasta, a viscosidade máxima, a quebra da viscosidade, a viscosidade final e a tendência à retrogradação.

#### **1.5.2.6.6. Textura dos géis de amido**

A dureza dos géis de amido serão avaliadas através de Texturômetro (Texture Analyser TA.XTplus, Stable Micro Systems) segundo metodologia citada por Yoenyongbuddhagal e Noohorn (2002). Após a análise de RVA (item 1.5.2.6.5) os *canister* contendo as amostras serão seladas com parafilme e armazenadas a temperatura ambiente por 24 h. Os géis serão perfurados a 1,0 mm.s<sup>-1</sup> a uma distância de 10 mm usando uma sonda cilíndrica de aço inoxidável de 20 mm de diâmetro (P/20). A força máxima será reportada como a dureza de gel (altura do primeiro pico).

#### **1.5.2.6.7. Poder de inchamento e solubilidade dos amidos**

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos serão determinados conforme método descrito por Leach, Mcoowen e Schoch (1959). A determinação envolve a suspensão em tubos de centrifuga de 1 g de amido em 50 mL de água (50 °C). Após 1 h de aquecimento em banho de água (90 °C), os tubos serão resfriados à temperatura ambiente e centrifugados a 1000 g por 20 min. O sobrenadante será coletado e seco em estufa (105 °C) até massa constante para a quantificação da fração solúvel. Os tubos, previamente tarados, contendo os grânulos de amido intumescidos, serão pesados para determinar o poder de inchamento. A solubilidade é calculada pela razão da massa solúvel e a massa inicial de amido, expressa em porcentagem, enquanto o poder de inchamento é obtido pela relação da massa final

intumescida pela massa inicial de amido, sendo descontada a quantidade de amido solúvel.

#### **1.5.2.7. Elaboração dos filmes**

Os filmes serão elaborados pelo método *casting*. Para preparação da solução filmogênica, serão utilizados 3,0; 4,0 ou 5,0 g de amido.100 mL<sup>-1</sup> de água destilada, 30 g de glicerol.100 g<sup>-1</sup> de amido seco. A solução será aquecida a 90 °C por 1 h e posteriormente homogeneizadas em ultraturrax a 15.500 rpm por 10 min em temperatura ambiente. A solução será novamente aquecida a 90 °C por 30 min e 20 g de cada solução filmogênica será espalhada em placas de acrílico de 8 cm de diâmetro e secas em estufa com circulação de ar a 35 °C por 24 h. Antes das avaliações para sua caracterização, os filmes serão condicionados por 72 horas a 25 °C ± 3 °C com umidade relativa de 55% ± 3 (solução saturada de nitrato de magnésio).

#### **1.5.2.8. Avaliação dos filmes**

##### **1.5.2.8.1. Avaliação macroscópica dos filmes**

Os filmes serão avaliados macroscopicamente através da aparência global, seguindo-se os parâmetros descritos por Gontard (1991) para selecionar os filmes homogêneos (ausência de partículas insolúveis e de bolhas, coloração uniforme) que apresentem continuidade (sem a presença de rupturas ou zonas quebradiças) e que possibilitem o manuseio (facilidade em retirar os filmes do suporte).

##### **1.5.2.8.2. Cor e opacidade dos filmes**

A cor e a opacidade dos filmes serão obtidas através da média de quatro determinações sendo uma no centro e as outras no perímetro, utilizando colorímetro (MINOLTA, CR 400, Japão). Os parâmetros de cor obtidos são L\* (preto/branco), e as coordenadas de cromaticidade a\* (verde/vermelho) e b\* (azul/amarelo) (Sobral, 1999). A opacidade dos filmes é calculada como a relação entre a opacidade do filme sobreposto ao padrão preto ( $P_{\text{preto}}$ ) e ao padrão branco ( $P_{\text{branco}}$ ) (Hunterlab, 1997).

##### **1.5.2.8.3. Espessura dos filmes**

A espessura dos filmes será avaliada de acordo com o método ASTM F2251 - 13 (2013) através da média aritmética de oito medidas aleatórias sobre sua

superfície, utilizando um micrômetro digital (Insize, modelo IP-54) e os resultados serão expressos em mm.

#### **1.5.2.8.4. Propriedades mecânicas dos filmes**

As propriedades mecânicas (resistência à tração e porcentagem de alongação) dos filmes serão determinadas em texturômetro (TA.TX Plus, *Texture Analyzer*). Serão avaliadas oito amostras de filme de cada tratamento com 85 mm de comprimento e 25 mm de largura, operando de acordo com o método ATM D 882 - 12 (ASTM, 2012), com separação inicial das garras de 40 mm e velocidade do teste de  $0,8 \text{ mm.s}^{-1}$ .

A resistência à tração será calculada dividindo-se a força máxima no rompimento do filme, pela área de secção transversal. O modulo de Young é definido como a inclinação da curva de tensão (Mpa) por alongação (mm). A alongação será determinada dividindo-se a distância final de separação da “probe” pela distância inicial de separação (40 mm), multiplicada por 100 (JANGCHUD; CHINNAN, 1999).

#### **1.5.2.8.5. Propriedades térmicas dos filmes**

As propriedades térmicas dos filmes de amido nativo e modificados serão avaliadas em calorímetro diferencial de varredura (DSC, TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). Aproximadamente 5 mg de filme serão pesados em cadinhos de alumínio e hermeticamente fechados. Os cadinhos contendo as amostras serão aquecidas, juntamente com um cadinho vazio como referência, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ °C.min}^{-1}$ , variando de 30 a 250 °C Serão obtidas as temperaturas de início, temperatura do pico e temperatura final de fusão dos filmes, bem como a entalpia de fusão. A variação de temperatura será calculada pela subtração das temperaturas final e início da fusão.

#### **1.5.2.8.6. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes**

A permeabilidade ao vapor de água será determinada pelo método E96 da ASTM (ASTM, 2014) a 25 °C. As amostras de filmes serão seladas com parafina em células de permeação de alumínio, contendo cloreto de cálcio (0% de umidade relativa). As células de permeação serão acondicionadas em dessecadores contendo solução salina saturada de cloreto de sódio em temperatura ambiente e



75% de umidade relativa. O ganho de massa do sistema será medido no tempo de 2 dias e calculada através da Equação 4.

$$PVA = \frac{\Delta W}{t} \times \frac{X}{A \Delta P} \quad \text{Eq (4)}$$

Onde:

PVA= Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/kPa.dia.m<sup>2</sup>);

$\Delta W$ = Ganho de massa (g);

X= espessura do filme (mm);

t= tempo (dias);

A= Área exposta (0,005420 m<sup>2</sup>);

$\Delta P$ = Diferença de pressão parcial (3,166 kPa).

### 1.5.3. Estatística

Os resultados serão analisados quanto à variância (ANOVA), e a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de significância.

## 1.6. Referências bibliográficas

ALBERT, S.; MITTAL, G. S. Comparative evaluation of edible coatings to reduce fat uptake in a deep-fried cereal product. **Food Research International**, v. 35, n. 5, p. 445–458, jan. 2002.

ARVANITOYANNISA, I.; NAKAYAMAB, A.; AIBA, S. A. Carbohydrate Polymers Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 105–119, 1998.

ASTM F2251-13, Standard Test Method for Thickness Measurement of Flexible Packaging Material, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2013, [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM D882-12, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2012, [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM E96 / E96M-14, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2014, [www.astm.org](http://www.astm.org)

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 17–25, 2007.

CHATTOPADHYAY, S.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Optimisation of conditions of synthesis of oxidised starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, p. 203–212, 1998.

CORREIA, I., NUNES, A., BARROS, S. A., DELGADILLO, I. Comparison of the effects induced by different processing methods on sorghum proteins. **Journal of cereal**, v. 51, n. 0733-5210, p. 146–151, 2010.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 147–161, mar. 2006.

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, n. 1, p. 185–191, 2011.

DUARTE, J. O. **Produção de sorgo granífero no Brasil**. Disponível em: <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Sorgo/CultivodoSorgo\\_2ed/mercado.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Sorgo/CultivodoSorgo_2ed/mercado.htm)>. 2006. Acesso em: 01 de junho de 2015

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, n. 28, p. 350-356, 1956.

GARCIA, A. C. D. B.; LEONEL, M. Efeito da concentração de ácido láctico sobre a propriedade de expansão em amidos modificados fotoquimicamente. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 3, p. 1–6, 2005.

GARCIA, M. A. et al. Edible coatings from cellulose derivatives to reduce oil uptake in fried products. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 3, p. 391–397, 2002.

HU, G.; CHEN, J.; GAO, J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 291–298, mar. 2009.

HUNTERLAB. The color management company. **Universal software**, version 3.2. Reston, 1997.

JANGCHUD, A.; CHINNAN, M. S. Peanut protein film as affected by drying temperature and ph of film forming solution. **Journal of Food Science**, v. 64, p. 153–157, (1999)

LEACH, H. W., MCCOWEN, L. D., SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, p. 534-544, 1959.

LIU, D., WU, Q., CHEN, H.,; CHANG, P. R. Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from microto nanometer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, n.1, p. 117–124, (2009)

LOREVICE, M. V., MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Nanocomposite of papaya puree and chitosan nanoparticles for application in packaging. **Química Nova** v. 37, n. 6, p. 931-936 (2014)

MARRON, V. J. J.; BLOCK, C.; DEGLI-INNOCENTI, F. The market of biobased packaging materials. In: WEBER, C. J. (Ed.). **Biobased Packaging Materials for the Food Industry**. [s.l: s.n.]. p. 124 – 131.

MCGRANE, S. J.; CORNELL, H.J.; RIX, C.J. A simple and rapid colourimetric method for determination of amylose in starch products. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 158-163, (1998).

MUJICA PAZ, H., GUILLARD, V., REYNES, M., GONTARD, N. Ethylene permeability of wheat gluten film as a function of temperature and relative humidity. **Journal of Membrane Science**, v. 256, p. 108–115, 2005.

SANDHU, K. S. et al. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 1000–1010, jul. 2008.

SANDHU, K. S.; SINGH, N.; MALHI, N. S. Physicochemical and thermal properties of starches separated from corn produced from crosses of two germ pools. **Food Chemistry**, v. 89, n. 4, p. 541–548, 2005.

SINGH, H. et al. Influence of heat–moisture treatment and annealing on functional properties of sorghum starch. **Food Research International**, v. 44, p. 2949–2954, 2011

SMITH, R. J. Characterization and analysis of starches. In R. L. Whistler, E. F. Paschall (Eds.), **Starch: Chemistry, technology**. New York: Academic Press, 1997.

TAVARES, A. C. K. et al. The effects of acid and oxidative modification on the expansion properties of rice flours with varying levels of amylose. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 1213–1219, 2010.

THARANATHAN, R. . Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, n. 3, p. 71–78,. 2003.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. In: Cereda, M. P.; Vilpoux, O. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Cargill, v.3. p. 500-530, 2003.

WANG, Y.-J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 3, p. 207–217, maio 2003.

WURZBURG, O. B. **Modified Starches: Properties and Uses**, Florida: CRC-Press, Inc., 1986.

YOENYONGBUDDHGAI, S.; NOOMHORM, A., Effect of physico- chemical properties of high-amylose Thai rice flours on vermicelli quality. **Cereal Cheminstry**, v. 79, p. 481–485, 2002.

ZAMUDIO-FLORES, P. B., VARGAS-TORRES, A., PÉRE-GONZÁLEA, J., BOSQUEZ-MOLINA, E., BELLO-PÉREZ, L. A. Films prepared with oxidized banana

starch: Mechanical and barrier properties. **Starch/Stärke**, v. 58, n.6, p. 274–282, 2006

ZAVAREZE, E. D. R., PINTO, V. Z., KLEIN, B., HALAL, S. L. M. EL, ELIAS, M. C., PRENTICE-HERNÁNDEZ, C., DIAS, A. R. G. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344–350, maio 2012.

ZHANG, Y., LIU, Z. Starch-based edible films. In: Chiellini E, editor. **Environmentally compatible food packaging**. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd. p. 108–36, 2009.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A cultura do sorgo

O sorgo [*Sorghum bicolor* (L.)] destaca-se como o quinto cereal de maior produção no mundo e o quinto no *ranking* de produção brasileira (BEVILAQUA et al., 2014), registrando produção de 61.560 milhões de toneladas em 2013, 7,4% superior em relação ao ano anterior. A produção brasileira representou 3,4% do total produzido, com 2.100 milhões de toneladas (USDA, 2014). A estimativa para 2014/15 é de que a produção nacional apresente um crescimento entre 9,3% e 9,6%, chegando a cerca de 2.300 milhões de toneladas.

Por sua versatilidade e facilidade de produção, tem sido utilizado como base alimentar de milhões de pessoas, principalmente na África e na Ásia, chegando a suprir cerca de 70% da ingestão calórica diária, exercendo importante papel na segurança alimentar dessas populações (DICKO et al., 2006; TAYLOR et al., 2006). Nos demais países, o cereal tem sido utilizado basicamente na alimentação animal, com potencial a ser explorado também na alimentação humana.

O sorgo apresenta-se como uma cultura alternativa ao consumo dos cereais de maior produção, como arroz, milho, trigo e cevada. O cultivo desse cereal tem maior expressão em regiões tropicais e subtropicais do mundo, como Ásia, África, Oriente Médio e América Central (SANCHEZ, 2003). Essas regiões apresentam deficiência hídrica, irregularidade de chuvas, calor excessivo ou baixa fertilidade do solo, onde plantações de trigo e milho não apresentam boa produtividade (SILVA et al., 2009; MOKRANE et al., 2010).

Embora largamente utilizado na alimentação animal (ÍTAVO et al., 2009; MENEZES et al., 2009), o sorgo é utilizado na elaboração de mingaus, bebidas alcoólicas e produtos de panificação (ANGLANI, 1998; SANCHEZ, 2003; MÉNDEZ-ALBORES et al., 2009), apresentando, dessa forma, excelente potencial no processamento e desenvolvimento de novos produtos.

Na América Latina, a produção desse cereal apresenta algumas vantagens em relação a outros cereais, como, por exemplo, sua adaptação às condições agrícolas variadas, permitindo o seu cultivo tanto em climas úmidos quanto em climas áridos, além do baixo custo de produção (MARTÍNEZ; PAU, 1992; SANCHEZ, 2003). No Brasil, a cultura compreende uma alternativa de plantio para diversas regiões. Na região Nordeste do Brasil, por exemplo, o uso do sorgo na alimentação humana tem

grandes potencialidades e pode contribuir consideravelmente para a economia de divisas, com a diminuição da importação do trigo (SOUZA et al., 2005).

## **2.2. Composição química do sorgo**

Os carboidratos correspondem ao principal macronutriente do sorgo, constituindo aproximadamente 75% do cereal (USDA, 2010). O carboidrato deste cereal está presente, principalmente, na forma de amido. Em trabalho sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido de duas cultivares de sorgo, encontrou-se para a cultivar branca um teor de 66,8% e, para a cultivar vermelha, 65,3% (BOUDRIES et al., 2009). Evidenciou-se, também, significativa diferença no teor de amilose e amilopectina entre as cultivares. O teor de amilose e amilopectina foi de 27,1 e 72,9%, respectivamente, para a cultivar de coloração branca, e de 24,8 e 75,2%, na cultivar vermelha, destacando-se a influência genética e do ambiente no teor e na qualidade desse nutriente (BOUDRIES et al., 2009). O teor de fibra alimentar compreende mais de 6% (USDA, 2010). Os lipídios correspondem a cerca de 3% do cereal (USDA, 2010). Mehmood et al. (2008) reportaram teor de lipídio de 5,0 a 8,4%, em dez cultivares.

O teor de proteínas do sorgo corresponde a 11,3% (USDA, 2010). No entanto, esse teor e o perfil de aminoácidos podem variar em função da característica genética e do local de plantio. Proteínas do sorgo são deficientes em arginina, lisina, glicina, tirosina e metionina. Esse desequilíbrio de aminoácidos pode ocasionar efeitos negativos ao aproveitamento da proteína (MACLEAN et al., 1981).

A baixa qualidade proteica do sorgo também pode ser associada aos compostos fenólicos como os taninos condensados. Esses compostos complexam-se com as proteínas, impedindo sua digestão e subsequente absorção (DYKES; ROONEY, 2006). No entanto, outros componentes do cereal também são associados ao baixo aproveitamento das proteínas. Estudos demonstraram que a kafirina, principal proteína de reserva, torna-se menos solúveis e indigeríveis com a cocção úmida, em função da formação de ligações de dissulfeto (HAMAKER et al., 1986).

A composição química do sorgo é semelhante à do milho e à do trigo e as tecnologias de processamento para a obtenção de produtos alimentícios desses cereais são aplicáveis ao sorgo, com a finalidade de explorar seu potencial como matéria-prima para a elaboração de diversos produtos (QUEIROZ et al., 2011).

### 2.2.1. Amido

O amido é o produto final do processo fotossintético, sendo a principal reserva de carbono das plantas, além de constituir uma importante fonte energética para alimentação humana (SHANDHU; SINGH; KAUR, 2004). Este polissacarídeo encontra-se amplamente distribuído em diversas espécies vegetais como carboidratos de reserva e segundo Freitas et al. (2003), as fontes potenciais mais importantes de amido são os grãos de cereais (40 a 90% do seu peso seco), os legumes (30 a 70% do seu peso seco) e os tubérculos (65 a 85% do seu peso seco).

A funcionalidade do amido é atribuída às duas macromoléculas que o compõem, a amilose e a amilopectina (Figura 1), assim como a organização física destas dentro da estrutura granular (BELLO-PEREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006). A proporção destes dois polímeros e suas respectivas estruturas moleculares varia em função da origem botânica, do estado fisiológico da planta e do grau de maturação da semente (KITAHARA; COPELAND 2004). A proporção de amilose/amilopectina em amido de sorgo é influenciada por fatores genéticos, apresentando aproximadamente 30% de amilose (QUEIROZ et al., 2011)

A amilose e a amilopectina estão arranjadas no grânulo formando uma estrutura de camadas que se superpõem ao redor de um ponto denominado hilo, podendo este, apresentar-se no centro do grânulo ou deslocado lateralmente. Estas macromoléculas formam ligações de hidrogênio por estarem associadas paralelamente, resultando em uma estrutura semicristalina. Segundo Billiaderis (1991), as áreas cristalinas do amido mantém a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistente aos ataques químicos e enzimáticos.

A amilose é uma macromolécula essencialmente linear constituída de ligações  $\alpha$ -(1-4) D-glicose, com pequeno número de ramificações e no espaço apresenta conformação helicoidal. Esta molécula apresenta massa molecular da ordem de  $1 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup> (BEMILLER; HUBER, 2010, LI et al., 2011).

A amilopectina é uma macromolécula ramificada do amido que possui uma massa molar muito maior que a amilose com massa molar de  $1 \times 10^7$  a  $1 \times 10^9$  g.mol<sup>-1</sup>. Esta molécula é constituída por unidades de D-glicose unidas em  $\alpha$ -(1,4), ocorrendo também ligações  $\alpha$ -(1,6), as quais que conferem as ramificações à cadeia (BEMILLER; HUBER, 2010).

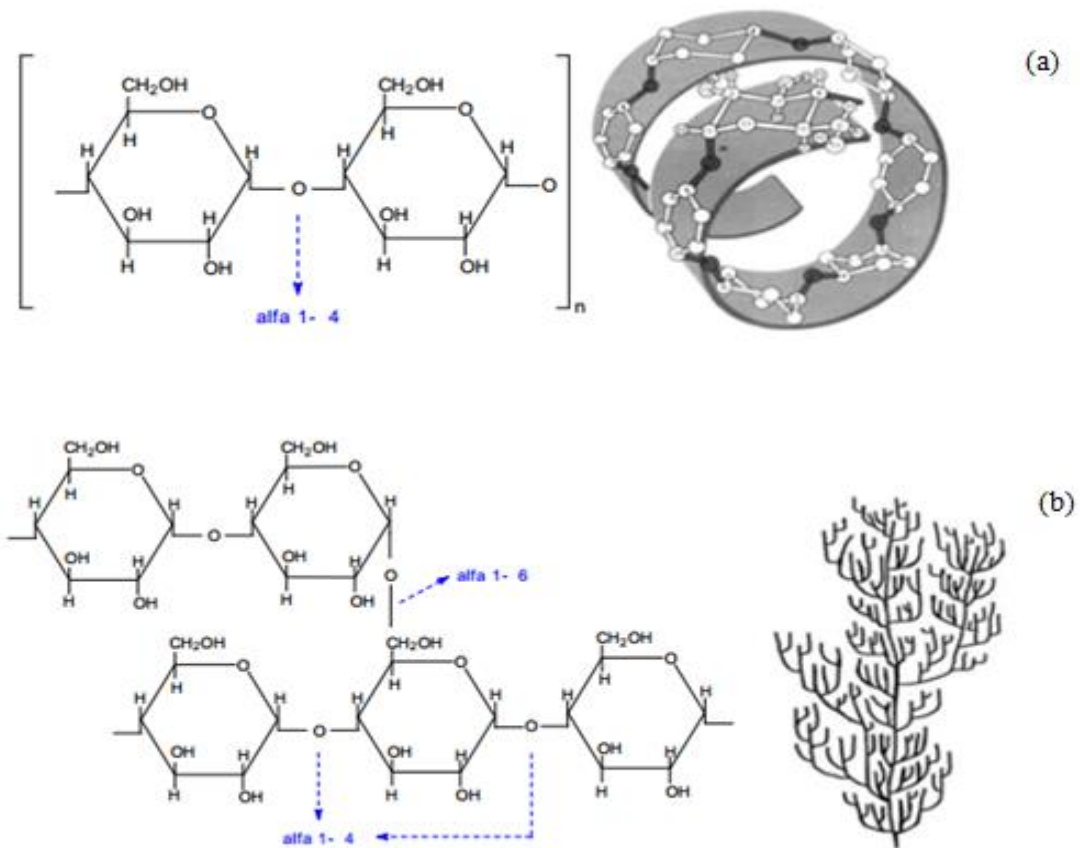


Figura 1. Estrutura da amilose e respectiva conformação helicoidal (a) e estrutura da amilopectina e suas ramificações (b).

Fonte: HORN (2012).

As moléculas de amilose maiores estão concentradas no centro do grânulo e, provavelmente, participam das duplas hélices com a amilopectina, enquanto as moléculas menores, presentes na periferia, podem ser lixiviadas para fora do grânulo. Apesar de seu limitado papel na formação dos domínios cristalinos, a amilose pode influenciar a organização das duplas hélices, interferindo no empacotamento das cadeias de amilopectina (OATES, 1997; TESTER et al., 2004). A amilopectina é estrutural e funcionalmente a mais importante das duas frações, pois sozinha é suficiente para formar o grânulo, como ocorre em mutantes que são desprovidos de amilose.

O baixo custo, a alta disponibilidade e a biodegradabilidade do amido fazem com que este polímero seja bastante estudado tanto para alimentação quanto para a indústria papelreira e mais recentemente para a elaboração de filmes biodegradáveis (ROSA et al., 2001; PRADELLA, 2006).

A formação de gel e pasta é um dos principais fatores que controla a textura e a qualidade dos alimentos contendo amido. Os grânulos de amido incham quando



aquecidos em excesso de água, o que promove a gelatinização, processo pelo qual a estrutura interna do grânulo é quebrada e a totalidade do grânulo desintegra liberando os polissacarídeos dentro do meio circundante (HOSENEY, 1991).

### **2.2.2. Amido modificado**

Os amidos nativos têm muitas desvantagens para aplicações industriais, tais como a insolubilidade em água fria, a perda de viscosidade e a retrogradação. Além disso, a retrogradação ocorre após a perda de estrutura ordenada na gelatinização do amido, o que resulta em sinérese ou separação de água em sistemas de alimentos ricos em amido. A funcionalidade do amido pode ser modificada através de meios biotecnológicos, físicos, químicos, enzimáticos ou combinando duas ou mais técnicas. Amidos são modificados quimicamente ou fisicamente, ou ambos para acentuar suas características positivas, diminuir suas qualidades indesejáveis, ou adicionar novos atributos, a fim de estabilizar os grânulos de amido durante o processamento e tornar o amido adequado para muitas aplicações industriais (BEMILLER et al., 2010).

As modificações químicas constituem o meio industrial mais comum para alterar e reforçar as propriedades de amido. Estas modificações implicam em reações ou tratamentos nos amidos com reagentes químicos para introduzir novos grupos funcionais, despolimerizar, oxidar ou promover rearranjos moleculares (WÜRZBURG, 1986b).

As modificações em amido podem ser quimicamente compreendidas no geral, em níveis granular (modificação dentro do grânulo) e molecular (reação em moléculas que constituem o polímero). Cada um destes níveis fornece informações para a compreensão sobre modificações no amido (BEMILLER et al., 2010).

#### **2.2.2.1. Modificação ácida**

A modificação via hidrólise ácida envolve a suspensão de amido em uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou um ácido orgânico, e mantendo a uma temperatura abaixo da temperatura de pasta para evitar a gelatinização. Quando a reação é finalizada, o ácido é neutralizado e o amido recuperado por filtração. A intensidade da modificação ácida é influenciada pelo ácido utilizado, pela temperatura e pelo tempo da reação, e, também, pelas características do amido (XIE, LIU; CUI 2005). As diferenças na taxa e no grau de hidrólise ácida dos grânulos de amido têm sido atribuídas diferenças no tamanho

granular, a extensão e o tipo de interações no interior do grânulo (ou seja, grau de cristalinidade) e a composição do amido (conteúdo de amilose e grau de fosforilação) (HOOVER, 2000).

Durante a modificação ácida, a degradação das moléculas de amido ocorre em duas etapas (JAYAKODY; HOOVER, 2002; WANG et al., 2012; KIM et al., 2012; WANG; COPELAND 2013). A etapa inicial ocorre de maneira rápida e preferencialmente nas regiões amorfas do grânulo de amido na macromolécula de amilopectina. A segunda etapa, mais lenta, é consequência da ação do ácido sobre a área mais organizada do grânulo do amido. A principal característica dos amidos ácido-modificados é a baixa viscosidade a quente, ou seja, pode-se obter pasta com baixa viscosidade durante a cocção e géis firmes durante o resfriamento (CEREDA et al., 2003).

O estudo da estrutura do amido após hidrólise ácida é uma maneira de melhorar o entendimento do arranjo da amilose e da amilopectina no interior do grânulo de amido. As estruturas dos resíduos resistentes ao ácido fornecem informações sobre a natureza da região cristalina do grânulo, o que corresponde ao modelo de *cluster* da amilopectina (SRICHUWONG et al., 2005).

Amido hidrolisado utilizando ácidos orgânicos promove a despolimerização do polissacarídeo, sendo utilizados com o objetivo de diminuir a massa molecular e assim alterar a viscosidade do produto final, aumentar o número de moléculas lineares menores que as moléculas de amilose de amido nativo, alterando suas propriedades físico-químicas, mas preservando a estrutura cristalina do grânulo. O resultado é o aumento da tendência de gelificação da solução de amido e de formar gel sob-resfriamento e repouso (SANDHU et al., 2008). Devido a diminuição viscosidade, eles podem ser preparados com uma concentração mais elevada de amido, além de absorver menos água. Desta forma, o filme de amido secará mais rápido e proporcionará maior resistência a tração (XIE, LIU; CUI 2005). Assim, amidos hidrolisados com uso de ácidos são, portando, adequados para a formação de filmes finos.

#### **2.2.2.2. Modificação por oxidação**

Os amidos oxidados são utilizados principalmente nas indústrias de papel e têxteis, pois formam filme e possuem propriedades de adesão. No entanto, a aplicação de amidos oxidados na indústria de alimentos também apresenta grande importância, visto que estes amidos apresentam baixa viscosidade, elevada

estabilidade e alta capacidade de formar géis claros. O amido oxidado normalmente é produzido pela reação do amido com um agente oxidante, como hipoclorito ou iodato de sódio, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio sob temperatura e pH controlados (WANG; WANG, 2003; SANDHU et al., 2007; SILVA et al., 2008, ZAVAREZE; DIAS, 2011, VANIER et al., 2012). Durante o processo de oxidação, grupos hidroxila das moléculas de amido são oxidados a grupos carbonilas e carboxilas (Figura 3), contribuindo para a melhoria da estabilidade de pasta de amido. O número de grupos carboxilas e carbonila em amido oxidado indica o nível de oxidação, a qual ocorre principalmente nos grupos hidroxila nas posições C2, C3 e C6, em uma unidade de D-glicopiranosil (KUAKPETOON; WANG, 2001).

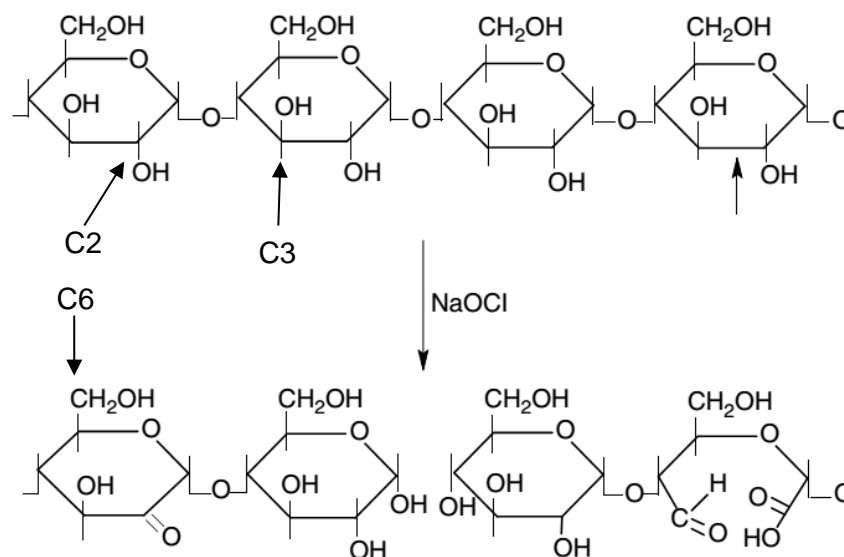


Figura 2. Reação do amido com o hipoclorito de sódio formando grupos carbonila e carboxila.

Fonte: XIE; LIU; CUI (2005).

A oxidação provoca várias alterações na estrutura molecular do amido, resultando em amidos modificados com características diferentes. A extensão das mudanças na estrutura e propriedades físico-químicas do amido oxidado dependem principalmente da origem botânica do amido nativo, do tipo de agente oxidante e das condições de reação. Os amidos de tubérculos são oxidados mais facilmente do que os amidos de cereais (KUAKPETOON; WANG, 2001).

O amido, quando submetido à modificação por oxidação, adquire propriedades funcionais de interesse industrial, tais como baixa viscosidade, alta estabilidade

térmica, capacidade de geração de pastas fluidas com alto teor de sólidos, elevada transparência, resistência à retrogradação e propriedades de ligação e formação de filmes (KUAKPETOON; WANG, 2008; VANIER et al., 2012).

Amidos oxidados apresentam o mesmo padrão de difração de raios-X que o do amido nativo, o que indica que a oxidação ocorre principalmente nas fases amorfas do grânulo (XIE, LIU; CUI 2005). Amidos oxidados são normalmente mais branco do que amidos não modificados, pois os pigmentos na superfície do grânulo são branqueados. A oxidação no amido provoca quebra das ligações glicosídicas, e, conseqüentemente, resulta na despolimerização das moléculas de amilose e amilopectina resultando na redução da viscosidade no amido modificado (WURZBURG, 1986).

No entanto, o tratamento com baixos níveis de hipoclorito pode aumentar a viscosidade da pasta. A formação de grupos carbonila e carboxila descontinuamente ao longo das cadeias reduz a temperatura de gelatinização e aumenta a solubilidade do amido. Além disso, diminui a retrogradação do amido devido aos grupos carboxila e carbonila interferirem na reassociação da amilose.

### **2.3. Filmes biodegradáveis**

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intramoleculares e intermoleculares. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os polímeros são definidos como “substância composta de moléculas caracterizadas por uma repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos, ligadas umas nas outras em quantidades suficientes, fornecendo um conjunto de propriedades que não variam com a adição ou remoção de uma ou algumas das unidades constitucionais”.

Alguns polímeros ocorrem normalmente na natureza e são chamados de naturais, outros podem ser obtidos por síntese a partir do petróleo, sendo chamados de polímeros sintéticos. Os produtos elaborados a partir de polímeros sintéticos convencionais são considerados inertes ao ataque imediato de microrganismos. Essa propriedade faz com que esses materiais apresentem um longo tempo de vida, o que atribui vários problemas ambientais, visto que, após o descarte, estes materiais demoram centenas de anos para se decompor totalmente, aumentando, assim, a quantidade de lixo plástico descartado no ambiente (ROSA et al., 2001).

Uma solução paliativa usada nas últimas décadas tem sido a reciclagem de alguns materiais após a sua utilização, onde ocorre o reaproveitamento das

embalagens já usadas que depois de trituradas, são utilizadas como matérias primas para novos produtos. Entretanto, o material reciclado é restrito a alguns segmentos, como sacos para lixo, devido à qualidade inferior deste material.

O mercado de embalagens para alimentos é um grande consumidor destes polímeros sintéticos. Estes não podem ser reutilizados para os mesmos fins, pelas possibilidades de contaminação (LEITE et al., 1999). Como solução para estes problemas surgem os polímeros biodegradáveis, os quais são materiais que se degradam completamente ao ataque dos microrganismos do meio ambiente.

Os polímeros biodegradáveis são definidos como aqueles que passam por uma quebra da cadeia polimérica por microrganismos, levando à mineralização. Os filmes biodegradáveis são materiais finos e flexíveis, e, geralmente são produzidos com materiais biológicos. Os componentes dos filmes estão divididos em três categorias: hidrocolóides, lipídeos e compósitos. Os hidrocolóides incluem proteínas (da soja, do soro do leite, do milho, do amendoim, glúten do trigo e colágeno, entre outras) e polissacarídeos (amido, alginatos, celulose e derivados, quitosana e agár, entre outros). Os lipídeos englobam ceras, acilgliceróis e ácidos graxos. Os compósitos contêm tanto hidrocolóides como lipídeos (CHA; CHINNAM, 2004).

A obtenção dos filmes biodegradáveis está baseada na dispersão ou solubilização dos polímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) e acréscimo de aditivos (plastificantes ou agentes de liga), obtendo-se uma solução ou dispersão filmogênica. Após o preparo, a solução filmogênica pode ser adicionada em placas para posterior secagem em estufa, com condições controladas, até que todo o solvente evapore e o filme seco possa ser retirado da placa, sendo este processo chamado de *casting* (PRADELLA, 2006).

A formação dos filmes ocorre na presença de macromoléculas, para formar uma rede polimérica, solvente e plastificante. A formação dos filmes geralmente envolve associações inter e intramoleculares ou ligações cruzadas de cadeias de polímeros formando uma rede tridimensional semi-rígida que retém o solvente (MEIRA, 2012).

A produção de filmes biodegradáveis e/ou comestíveis de carboidratos é uma maneira de agregar valor às matérias-primas de baixo custo, de grande disponibilidade e inócuo ao meio ambiente, já que uma vez descartado é rapidamente metabolizado por organismos presentes no solo (DIAS et al, 2011; ROSA et al., 2001).

O uso de filmes é condicionado por características como custo, disponibilidade, atributos funcionais da macromolécula, propriedades de barreira, mecânicas e sensoriais dos filmes (BALDWIN; CARRIEDO, 1994). Apesar dos vários estudos realizados com o objetivo de melhorar as características de filmes de amido, algumas propriedades dos filmes ainda não são adequadas, como a permeabilidade ao vapor d'água e as propriedades mecânicas.

#### 2.4. Referencias bibliográficas

ANGLANI, C. Sorghum for human food - A review. **Qualitas Plantarum - Plant Foods for Human Nutrition**, The Hague, v. 52, n. 1, p. 85-95, 1998.

AVÉROUS, Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review, **Journal of Macromolecular Science: Part C— Polymer Reviews**, v. C44, n. 3, p. 231–274, 2004.

BALDWIN, E. A.; CARRIEDO, M. O. (Ed.). **Edible coatings and films to improve food quality**. Lancaster (USA): Technomic Publishing Co., 1994, p.1-25.

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.

BILIADERIS CG. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**. V. 69, p. 60-78, 1991.

BOUDRIES, N.; BELHANECHÉ, N.; NADJEMI, B.; DEROANNE, C.; MATHLOUTHI, M.; ROGER, B.; SINDIC, M. Physicochemical and functional properties of starches from sorghum cultivated in the Sahara of Algeria. **Carbohydrate Polymers**. Barking, v. 78, n. 3, p. 475-480, 2009.

CHA, D. S. E CHINNAN, M. S. Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging: A review. **Food Science and Nutrition**, v. 44, p. 223-237, 2004.

DICKO, M. H.; GRUPPEN, H.; TRAORÉ, A. S.; VORAGEN, A. G. J.; BERKEL, W. J. H. Sorghum grain as human food in Africa: relevance of content of starch and amylase activities. **African Journal of Biotechnology**, Nairobi, v. 5, n. 5, p. 384-395, 2006

DYKES, L.; ROONEY, L. W. Sorghum and millet phenols and antioxidants. **Journal of Cereal Science**, London, v. 44, n. 3, p. 236-251, 2006

HAMAKER, B. R.; KIRLEIS, A. W.; MERTZ, E. T.; AXTELL, J. D. Effect of cooking on the protein profiles and in vitro digestibility of sorghum and maize. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 34, n. 4, p. 647-649, 1986

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.** 147p. Tese (Doutorado em Química. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

HOSENEY, R. C. **Principios de Ciencia y Tecnologia de los Cereales.** 1 ed. Zaragoza (España): Acribia, 1991. 321 p

HUBER, K. C.; BEMILLER, J. N. Modified starch: Chemistry and properties. In A. C. Bertolini (Ed.), **Starches: Characterization, Properties, and Applications.** p. 145–204, 2010.

ÍTAVO, C. C. B. F.; MORAIS, M. G.; ÍTAVO, L. C. V.; SOUZA, A. R. D. L.; DAVY, F. C. A.; BIBERG, F. A.; ALVES, W. B.; Santos, M. V. Consumo e digestibilidade de nutrientes de dietas com silagens de grãos amidos de milho ou sorgo, em ovinos. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 61, p. 452-459, 2009.

KUAKPEETON, D., WANG, Y. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 211-218, 2001.

KUAKPETOON, D., WANG, Y.J. Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate research**, v. 343, p. 90–100, 2008.

LEITE, P. J. F.; LIMA, A. A. G.; NASCIMENTO, F, R, Poliestireno Biodegradável para Embalagens Descartáveis: Desenvolvimento de Blenda pela Incorporação de Amido de Mandioca. **Revista Baiana de Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 126-130, 1999.

LI, M., LIU, P., ZOU, W., YU, L., XIE, F., PU, H., LIU, H., CHE, L. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. **Journal of Food Engineering**, v. 106, p. 95 -101, 2011.

MACLEAN, W. C.; ROMAÑA, G. L. D.; PLACKO, R. P.; GRAHAM, G. G. Protein quality and digestibility of sorghum in preschool children: balance studies and plasma free amino acids. **Journal of Nutrition, Tarrytown**, v. 111, n. 11, p. 1928-1936, 1981.

MARTÍNEZ, B. F.; PAU, C. L. Extrusión de sorgo integral y decorticado. **Agronomía Mesoamericana**, Alajuela, v. 3, p. 40-44, 1992.

MEIRA, V. C. R. S. **Preparação e caracterização de filmes de amido modificado por reticulação, acetilação e com adição de lipídio e celulose bacteriana.** 199p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MÉNDEZ-ALBORES, A.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; VÉLES-MEDINA, J. J.; MORENO-RAMOS, C.; RÍO-GARCÍA, J. C. D.; MORENO-MARTÍNEZ, E. Efecto de la adición de ácido cítrico sobre la degradación de las aflatoxinas y las propiedades funcionales de productos extrudidos de sorgo. **Interciencia**, Caracas, v. 34, n. 4, p. 252-258, 2009.

MENEZES, L. F. G.; SEGABINAZZI, L. R.; BRONDANI, I. L.; RESTLE, J.; ARBOITTE, M. Z.; KUSS, F.; PACHECO, P. S.; ROSA, J. R. P. Silagem de milho e grão de sorgo como suplementos para vacas de descarte terminadas em pastagem

cultivada de estação fria. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 61, p. 182-189, 2009.

MOKRANE, H.; AMOURA, H.; BELHANECHÉ- BENSEMRA, N.; COURTIN, C. M.; DELCOUR, J. A.; NADJEMI, B. Assessment of Algerian sorghum protein quality [Sorghum bicolor (L.) Moench] using amino acid analysis and in vitro pepsin digestibility. **Food Chemistry**, Barking, v. 121, n. 3, p. 719-723, 2010.

OATES, C. G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, p. 375-382, 1997.

PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e intermediários químicos. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos.** Laboratório de Biotecnologia Industrial - LBI/CTPP. Março, 2006. Disponível em : <[http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06\\_biopolimeros.pdf](http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf)>. Acesso em: 01/06/2015

QUEIROZ, V. A. V., MORAES, É. A., SCHAFFERT, R. E., MOREIRA, A. V., RIBEIRO, S. M. R.,; MARTINO, H. S. D. Potencial Funcional E Tecnologia De Processamento Do Sorgo [Sorghum bicolor (L.) Moench], Para Alimentação Humana. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 10, p. 180–195, 2011.

ROSA, D.S., FRANCO, B.L.M., CALIL, M.R.; Biodegradabilidade e propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2; p. 82-88; 2001.

SANCHEZ, D. A. **White food-type sorghum in direct- expansion extrusion applications master of science.** 2003. 132 f. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Texas A & M University, Texas.

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.

SRICHUWONG, S., ISONO, N., MISHIMA, T., HISAMATSU, M. Structure of lintnerized starch is related to X-ray diffraction pattern and susceptibility to acid and enzyme hydrolysis of starch granules. **International Journal of Biological Macromolecules**. V. 37 p. 115-12, 2005.

SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 66-77, 2008.

SILVA, R., HARAGUCHI, K.S., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n.3, p. 661-671, 2009.

SOUZA, C. C. D.; DANTAS, J. P.; SILVA, S. D. M.; SOUZA, V. C. D.; ALMEIDA, F. A. D.; SILVA, L. E. D. Produtividade do sorgo granífero cv. sacarino e qualidade de produtos formulados isoladamente ou combinados ao caldo de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, p. 512-517, 2005



TAYLOR, J. R. N.; SCHOBER, T. J.; BEAN, S. R. Novel food and non-food uses for sorghum and millets. **Journal of Cereal Science**, London, v. 44, n. 3, p. 252-271, 2006.

TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-165, 2004.

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 oxidised 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.

ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 317-328, 2011.

## Artigo

### Efeito da modificação combinada em amido de sorgo sobre as propriedades do amido e de filmes biodegradáveis

**Resumo:** A produção de filmes biodegradáveis a base de amido vem sendo utilizado por se tratar de uma matéria prima de baixo custo, grande disponibilidade e inócuo ao meio ambiente. O objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos da modificação ácida e da oxidação de amido de sorgo, bem como o efeito da combinação destas sobre as propriedades físico-químicas, de cor, mecânicas e de barreira de filmes biodegradáveis. A modificação ácida foi realizada com 3% ácido láctico e a oxidação foi realizada utilizando hipoclorito de sódio com 1,5% de cloro ativo. Para a modificação combinada foi realizada primeiramente a modificação ácida seguida da oxidação, nas mesmas condições. Os amidos foram avaliados quanto ao teor de carboidratos solúveis, teor de carbonila e carboxila, teor de amilose, propriedades de pasta, cristalinidade relativa, poder de inchamento e solubilidade. Os filmes foram elaborados pelo método *casting* e avaliados quanto à cor, opacidade, permeabilidade ao vapor da água, propriedades mecânicas e térmicas. Os filmes elaborados com amido nativo e amido modificado com ácido mostraram menor luminosidade e maior opacidade em comparação aos filmes elaborados com amido oxidado e com amido modificado pela combinação dos métodos. A oxidação do amido, tanto isolada quanto combinada com o método de modificação ácida proporcionou filmes transparentes, rígidos e com maior resistência à tração quando comparados aos filmes de amido nativo e de amido modificado com ácido. Os filmes preparados com amidos modificados por ácido e por oxidação na concentração de 3 g de amido.100g<sup>-1</sup> de água destilada apresentaram melhor propriedade de barreira ao vapor d'água, em relação aos demais filmes elaborados. Os filmes elaborados com amido oxidado na concentração de 3 g de amido.100 g<sup>-1</sup> de água destilada apresentaram a maior temperatura de fusão, menor opacidade, coloração amarelada e elevada luminosidade.

**Palavras chave:** amido de sorgo, oxidação, modificação ácida, filmes biodegradáveis.

## 1. Introdução

O crescente interesse por filmes biodegradáveis deve-se principalmente ao seu potencial para substituir parcialmente as embalagens convencionais em algumas aplicações e por serem produzidos a partir de matérias primas renováveis (Albert & Mittal, 2002; Garcia et al., 2002; Mujica Paz et al., 2005). Porém, a alta hidrofiliabilidade, baixa resistência à tração e dificuldades no processamento do amido não modificado limitam as suas aplicações em embalagens de alimentos, por se tratar de um produto frágil (Arvanitoyannisa, Nakayamab & Aiba, 1998; Garcia et al., 2000; Marron, Block & Degli-Innocenti, 2000; Tharanathan, 2003; Davis & Song, 2006; Zhang & Liu 2009). A fim de melhorar essas propriedades, o amido pode ser submetido a modificações físicas e/ou químicas (Sandhu et al., 2008; Zavareze et al., 2012).

A modificação via hidrólise ácida consiste na adição controlada de ácido, principalmente ácido láctico, em uma suspensão aquosa de amido, com temperatura variando de ambiente a poucos graus abaixo da temperatura de gelatinização, por um determinado tempo. A hidrólise ácida é uma modificação química que pode alterar as propriedades estruturais e funcionais, e se realizada em baixa intensidade não altera a morfologia do grânulo do amido. Pesquisas envolvendo modificação ácida referem-se apenas ao desenvolvimento de propriedades de expansão dos produtos de panificação desenvolvidos com farinhas e amidos modificados (Tavares et al., 2010; Garcia & Leonel, 2005). Estas pesquisas demonstram que ocorre maior expansão nos produtos à medida que a concentração de ácido é utilizada durante a modificação, e que este efeito depende da fonte de amido ou farinha utilizada, bem como do teor de amilose (Garcia & Leonel, 2005). A hidrólise ácida diminui a massa molar do polissacarídeo, aumentando o número de aldeídos livres (Hoover 2000). Desta forma, este processo pode potencializar modificações posteriores, devido a disponibilidades das moléculas de glicose das cadeias de amilose e amilopectina do amido, fazendo com que ocorra maior grau de substituição das hidroxilas.

A oxidação de amido é um tipo de modificação química que ocorre com a adição de um agente oxidante, em determinado pH e temperatura. Dentre os agentes oxidantes mais utilizados estão o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito de sódio (Dias et al., 2011). Como resultado do grau de oxidação, os grupamentos hidroxílicos das cadeias de amido são substituídos por grupamentos carbonílicos e carboxílicos, alterando a estrutura molecular do amido e suas propriedades.

Com isso, o uso de modificações de amido, de forma isolada e combinada, podem melhorar as propriedades de filmes elaborados com estes amidos. Além disso, são escassos os trabalhos referentes à utilização da modificação ácida combinada com a oxidação, bem como o uso de amido de sorgo nativo ou modificado, como polímero no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ainda é deficiente.

O sorgo ocupa entre os cereais, o quinto lugar em área cultivada no mundo (Singh et al.; 2011). Destaca-se por ser uma cultura tolerante à seca e por ser considerado como uma cultura alternativa ao consumo dos cereais de maior produção, como arroz, milho, trigo e cevada (Queiroz et al., 2011). Com o aumento da população mundial e diminuição dos recursos hídricos disponíveis, o sorgo representa uma cultura alternativa importante para diversos usos (ICRISAT/FAO, 1996). Além disso, o amido representa o principal macronutriente do grão, entre 70% a 80%, que pode ser utilizado em diversas aplicações industriais (USDA, 2010). O uso de amido tem sido estudado como material constituinte de embalagens devido à sua total biodegradabilidade, ao seu baixo custo e sua disponibilidade em todo o mundo (Zhong & Song, 2011). Desta forma, o trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos da modificação com ácido e por oxidação de amido de sorgo, bem como o efeito da combinação destas nas propriedades de filmes biodegradáveis

## **2. Material e métodos**

### **2.1. Material**

Foram utilizados grãos de sorgo vermelho (*Sorghum Bicolor*) fornecidos pela empresa Embrapa Clima Temperado de Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil. Todos os reagentes e produtos químicos utilizados foram de grau analítico ou superior.

### **2.2. Métodos**

#### **2.2.1. Extração do amido de sorgo**

A extração do amido de sorgo foi realizada de acordo com método descrito por Sandhu, Singh e Malhi (2005), com algumas modificações. Grãos de sorgo (200 g) foram macerados em solução 0,16% de bissulfito de sódio (500 mL) a 40 °C por 24 h. A água de maceração foi drenada, os grãos foram lavados e em seguida triturados com água destilada (1:4), em liquidificador doméstico (Oster, Brasil), usando velocidade máxima por 3 min. A massa dos grãos triturados foi passada por peneira de 270 µm, seguida de uma decantação por 3 h à temperatura ambiente. O

sobrenadante foi drenado e o material sedimentado foi centrifugado (Modelo RC-5C plus, Sorvall Instrumental) a 8000 rpm por 20 min. A camada superior (lodo) foi removida e o material foi ressuspenso em água destilada (1:1) e novamente centrifugado, este processo foi repetido 3 vezes. O material resultante foi seco a 40 °C em estufa com circulação forçada de ar (406, Nova ética, Brasil) por 18 h, moído em moinho laboratorial (Marca Perten, modelo LM 3100, Suécia) e armazenado em frascos plásticos até a sua utilização. 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).

### **2.2.2. Modificação ácida**

O amido de sorgo (300 g b.s.) foi suspenso em água destilada (900 mL) em um reator de vidro e a suspensão foi mantida a 40 °C sob agitação constante. O ácido láctico ( $C_3H_6O_3$ ) foi adicionado na proporção 3 g.100 g<sup>-1</sup> de amido e as condições reacionais foram mantidas por 1 h. Após a reação, a dispersão foi neutralizada com NaOH (0,1 mol.L<sup>-1</sup>). A suspensão de amido foi filtrada e lavada com água destilada (1:2) em funil de büncher com papel filtro de média porosidade. O amido foi seco a 40 °C em estufa com circulação forçada de ar (Modelo 406, Nova Ética, Brasil) durante 18 h (Tavares et al., 2010).

### **2.2.3. Modificação por oxidação**

A oxidação do amido foi realizada de acordo com o método descrito por Wang e Wang (2003), com algumas modificações. Testes preliminares foram realizados para determinar a concentração de cloro ativo a ser utilizada para a modificação do amido. Uma dispersão de amido (35 g b.s.) em água destilada (100 mL) foi preparada em reator de vidro, aquecida a 40 °C e o pH foi ajustado para 9,5 com NaOH (0,5 mol.L<sup>-1</sup>). O oxidante hipoclorito de sódio (NaOCl) na concentração de 1,5% de cloro ativo, em relação a massa de amido seco, foi lentamente adicionado à suspensão durante 30 min, mantendo o pH a 9,5 com NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) e HCl (1 mol.L<sup>-1</sup>) por 50 min adicionais. Após a reação o pH foi ajustado para 7,0 com HCl (1 mol.L<sup>-1</sup>) e a suspensão de amido foi filtrada e lavada com água destilada. O amido foi seco em estufa com circulação de ar a 40 °C durante 18 h.

#### **2.2.4. Modificação combinada**

Foi realizada a modificação ácida conforme item 2.2.2, a amostra de amido filtrada foi ressuspensa em 900 mL de água destilada e foi realizado o processo de oxidação conforme o item 2.2.3.

#### **2.2.5. Caracterização dos amidos nativo e modificado**

##### **2.2.5.1. Conteúdo de carbonila e carboxila dos amidos**

O conteúdo de carbonilas foi determinado de acordo com método descrito por Smith (1967). O conteúdo de carboxilas dos amidos de sorgo foi determinado de acordo com Chattopadhyay, Singhal, e Kulkarni (1998).

##### **2.2.5.2. Carboidratos solúveis totais**

O teor de carboidratos solúveis totais foi avaliado nas soluções dos amidos modificados após a modificação e neutralização. Antes da etapa de filtragem e lavagem dos amidos, alíquotas de 2 mL foram retiradas da suspensão de amido e centrifugadas à 5000 g por 5 min. O sobrenadante foi utilizado na determinação do conteúdo de carboidratos totais solúveis, pelo método do fenol-ácido sulfúrico (Dubois et al., 1956). O teor de carboidratos solúveis totais do amido modificado com a combinação dos métodos foi determinado pela soma dos carboidratos após a modificação ácida e após a oxidação.

##### **2.2.5.3. Teor de amilose dos amidos**

O teor de amilose dos amidos foi determinado por método colorimétrico com iodo, conforme método descrito por McGrane; Cornell e Rix (1998).

##### **2.2.5.4. Cristalinidade relativa dos amidos**

Os difratogramas de raios-X dos amidos foram obtidos com difratômetro de raios-X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil). A região de difração variou de 3° a 45°, com uma tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1°.min<sup>-1</sup>. A cristalinidade relativa (CR) dos grânulos de amido foi calculada conforme descrito por Rabek (1980) pela seguinte equação  $CR (\%) = ((Ac/Ac+Aa)*100)$ , onde CR é a cristalinidade relativa dos amidos; Ac é a área cristalina, Aa é área amorfa do difratograma de raio-x.

#### **2.2.5.5. Propriedades de pasta dos amidos**

As propriedades de pasta dos amidos foram avaliadas em Analisador Rápido de Viscosidade (Rapid Visco Analyser, modelo RVA-4, Newport Scientific, Austrália), utilizando o perfil *Standard Analysis 1*. Amostras de 3,0 g de amido, corrigida para 14% de umidade foram homogeneizadas com 25 mL de água destilada. Foram avaliadas a temperatura de início de formação de pasta, o pico de viscosidade, a quebra da viscosidade, a viscosidade final e a tendência à retrogradação.

#### **2.2.5.6. Propriedades térmicas dos amidos**

As propriedades térmicas dos amidos foram avaliadas em calorímetro diferencial de varredura (DSC, TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). Aproximadamente 2,5 mg de amido foram pesados em cadinhos de alumínio e foi adicionada água destilada (1:3 m.m<sup>-1</sup>). Após, os cadinhos foram hermeticamente fechados e deixados estabilizar por 72 h antes do procedimento. Os cadinhos contendo as amostras foram aquecidos, juntamente com um cadinho vazio como referência, sob atmosfera de nitrogênio de 30 a 120 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. As temperaturas de início, pico e final de gelatinização foram obtidos automaticamente e a variação de temperatura calculada pela subtração das temperaturas final pelas temperaturas de início.

#### **2.2.5.7. Textura dos géis**

O perfil de textura dos géis foram analisados em texturômetro (TA.XTplus, *Stable Micro Systems*) de acordo com Horndok e Noomhorm (2007), com modificações sugeridas por Halal et al. (2015).

#### **2.2.5.8. Poder de inchamento e solubilidade dos amidos**

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados conforme método descrito por Leach, Mcoowen e Schoch (1959), nas temperaturas de 60 °C, 70 °C, 80 °C e 90 °C.

#### **2.2.6. Elaboração dos filmes**

Os filmes foram elaborados pelo método de *casting*. A solução filmogênica foi preparada utilizando 3,0; 4,0 ou 5,0 g de amido.100 g<sup>-1</sup> de solução filmogênica, 30 g de glicerol 100 g<sup>-1</sup> de amido seco e água como solvente. A suspensão de amido, água e glicerol foi aquecida a 90 °C por 1 h e posteriormente 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, Brasil) a 35 °C por 24 h. Antes das avaliações para sua caracterização, os filmes foram condicionados segundo a norma ASTM E - 171 (2011) por 72 h a 25 °C  $\pm$  3 °C com umidade relativa de 55%  $\pm$  3 (solução saturada de nitrato de magnésio).

### **2.2.6.1. Avaliações dos filmes**

#### **2.2.6.1.1. Avaliação macroscópica dos filmes**

Os filmes foram avaliados através da aparência global, seguindo-se os parâmetros descritos por Gontard (1991) para selecionar os filmes homogêneos (ausência de partículas insolúveis e de bolhas, além de coloração uniforme) que apresentem continuidade (sem a presença de rupturas ou zonas quebradiças) e que possibilitem o manuseio (facilidade em retirar os filmes do suporte).

#### **2.2.6.1.2. Cor e opacidade dos filmes**

A cor e a opacidade dos filmes foram determinadas através da média de quatro avaliações sendo uma no centro e as outras no perímetro, utilizando colorímetro (Minolta, CR 300, Japão). Os parâmetros de cor obtidos foram L\* (preto/branco) e as coordenadas de cromaticidade a\* (verde/vermelho) e b\* (azul/amarelo). A opacidade dos filmes foi calculada como a relação entre a opacidade do filme sobreposto ao padrão preto ( $P_{\text{preto}}$ ) e ao padrão branco ( $P_{\text{branco}}$ ) (Hunterlab, 1997).

#### **2.2.6.1.3. Propriedades mecânicas dos filmes**

A resistência à tração, a porcentagem de alongação e o módulo de Young dos filmes de amido de sorgo foram avaliadas em texturômetro (TA.TX Plus, *Texture Analyzer*) operado de acordo com o método ATM D 882 - 12 (ASTM, 2012). Oito amostras de filme de cada tratamento, com 80 mm de comprimento e 25 mm de largura, foram avaliadas, com separação inicial das garras de 40 mm e velocidade do teste de 0,8 mm.s<sup>-1</sup>. A resistência à tração foi calculada dividindo-se a força máxima no rompimento dos filmes pela área de secção transversal. A alongação foi determinada dividindo-se a distância final atingida com o rompimento do filme pela distância inicial de separação (40 mm), multiplicada por 100 (Jangchud & Chinnan,



1999). O módulo de Young foi calculado através da inclinação da porção inicial linear da curva de tensão-deformação.

#### **2.2.6.1.4. Propriedades térmicas dos filmes**

As propriedades térmicas dos filmes elaborados com amido nativo e modificados foram avaliadas em calorímetro diferencial de varredura (DSC, TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). Aproximadamente 5 mg de filme foram pesados em cadinhos de alumínio e hermeticamente fechados. Os cadinhos, contendo as amostras, foram aquecidos, juntamente com um cadinho vazio como referência, sob atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de 30 a 250 °C, com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Foram obtidas as temperaturas de início, temperatura do pico e temperatura final de fusão dos filmes, bem como a entalpia de fusão. A variação de temperatura foi obtida pela subtração das temperaturas e de início de fusão.

#### **2.2.6.1.5. Solubilidade dos filmes em água**

A solubilidade dos filmes em água foi determinada de acordo o método proposto por Gontard et al. (1994), com adaptações. As amostras foram cortadas na forma de disco com 2,5 cm de diâmetro, secas em estufa a 105 °C por 24 h. Em seguida, foram imersas em 50 mL de água destilada em tubos Falcon e mantidas sob agitação (200 rpm) por 24 h a 25 °C. Após este período, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 105 °C por 24 h para se determinar a massa seca final do material não solubilizado. A solubilidade foi avaliada em triplicata e expressa em massa de amostra solubilizada por massa de filme.

#### **2.2.6.1.6. Espessura dos filmes**

A espessura dos filmes foi avaliada de acordo com o método ASTM F2251 - 13 (2013), através da média aritmética de oito medidas aleatórias sobre sua superfície, utilizando um micrômetro digital (modelo Insize, IP-54). Os resultados foram expressos em mm.

#### **2.2.6.1.7. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes**

A permeabilidade ao vapor de 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). O ganho de massa do sistema foi medido no tempo de 2 dias e a permeabilidade ao vapor de água foi calculada através da Equação 1.

$$PVA = \frac{\Delta W}{t} \times \frac{X}{A \Delta P} \quad \text{Eq (1)}$$

Onde:

PVA= Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/kPa.dia.m<sup>2</sup>);

$\Delta W$ = Ganho de massa (g);

X= espessura do filme (mm);

t= tempo (dias);

A= Área exposta (0,005024 m<sup>2</sup>);

$\Delta P$ = Diferença de pressão parcial (3,166 kPa).

### 2.2.7. Estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de significância.

## 2.3. Resultados e discussão

### 2.3.1. Caracterização química dos amidos de sorgo nativo e modificados

Na Tabela 1 estão apresentados os conteúdos de carbonila e carboxila, carboidratos solúveis totais e de amilose dos amidos de sorgo nativo e modificados. A oxidação e a modificação combinada aumentou aproximadamente 3 vezes o conteúdo de carbonila dos amidos quando comparados aos amidos nativo e modificado com ácido.

A maior concentração de carboxila foi verificada no amido submetido à modificação combinada, sendo esta quase 2 vezes superior ao conteúdo de carboxila do amido oxidado. A quantidade de grupos carboxila no amido modificado pela combinação das técnicas pode ser relacionado com a despolimerização tanto durante o processo de modificação ácida, como à oxidação (Tavares et al., 2010; Halal et al., 2015), fazendo com que o número de carbonos disponíveis para a reação e inclusão destes grupos funcionais fosse maior.

O conteúdo de carboidratos solúveis totais dos amidos de sorgo nativo e modificados variou de 0,15% (amido oxidado) a 0,30% (amido com modificação combinada). A quantificação destes carboidratos após a modificação ácida dos amidos é indicativo da despolimerização no amido (Wang & Copeland, 2013). O grau de hidrólise de amidos é altamente dependente do ácido empregado e da sua

concentração, bem como do tempo de reação e da origem botânica do amido, e ocorre mais intensamente na fração de amilose (Hoover, 2000).

Tabela 1 Conteúdos de carbonilas, carboxilas, carboidratos totais solúveis, e amilose dos amidos de sorgo nativo e modificados.

Modificações <sup>1</sup>	Carbonilas (CO/100 UG)	Carboxilas (COOH/100 UG)	Carboidratos solúveis totais (%)	Amilose (%)
Nativo	0,013 ± 0,004 <sup>b</sup>	-	-	37,20 ± 1,87 <sup>a</sup>
Ácida	0,011 ± 0,012 <sup>b</sup>	0,024 ± 0,029 <sup>c</sup>	0,20 ± 0,00 <sup>b</sup>	34,02 ± 0,41 <sup>a</sup>
Oxidação	0,030 ± 0,004 <sup>a</sup>	0,060 ± 0,003 <sup>b</sup>	0,15 ± 0,00 <sup>c</sup>	25,22 ± 1,24 <sup>b</sup>
Combinada	0,037 ± 0,000 <sup>a</sup>	0,113 ± 0,019 <sup>a</sup>	0,30 ± 0,00 <sup>a</sup>	26,99 ± 1,34 <sup>b</sup>

<sup>1</sup> Letras minúsculas distintas na mesma coluna representam diferença significativa entre as médias submetidas ao teste de Tukey a 5% de significância. UG: unidades de glicose

A combinação dos métodos para a modificação do amido de sorgo forneceu a maior concentração de carboidratos totais solúveis em relação aos demais tratamentos. Segundo Sandhu et al. (2008), a oxidação pode ocasionar o enfraquecimento da estrutura interna dos grânulos de amido e a despolimerização de amilose. A leve despolimerização do amido oxidado também pode ser confirmada pela redução no teor de amilose (Tabela 1). Halal et al. (2015) também reportaram que a oxidação em amido de cevada com 1,0%, 1,5% e 2,0% de cloro ativo ocasiona uma hidrólise parcial do amido, e que esta alteração é dependente da concentração do oxidante e do tempo de reação.

A diminuição das cadeias do amido produzidas pela despolimerização devido à modificação ácida e também pela oxidação faz com que não ocorra complexação com iodo, desta forma estas moléculas não são detectadas como moléculas de amilose (Chávez-Murillo, Wang, & Bello-Pérez, 2008). O complexo de amilose-iodo é formado quando o comprimento da cadeia for maior do que 100 unidades de glicose (Bertoft, 2005). Segundo Kuakpetoon e Wang (2006), a amilose é mais suscetível a despolimerização oxidativa do que amilopectina.

### 2.3.1.1. Cristalinidade relativa dos amidos

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raio-X e os valores de cristalinidade relativa dos amidos nativo e modificados. Os amidos de sorgo nativo e tratados com modificação combinada não apresentaram diferenças no padrão de difração de raio-X, mas apresentaram uma leve alteração na cristalinidade relativa.

De acordo com Xie, Liu, e Cui (2005), os amidos nativo e oxidado apresentaram os mesmos padrões de difração de raios-X, indicando que a oxidação ocorre principalmente nas fases amorfas do grânulo.

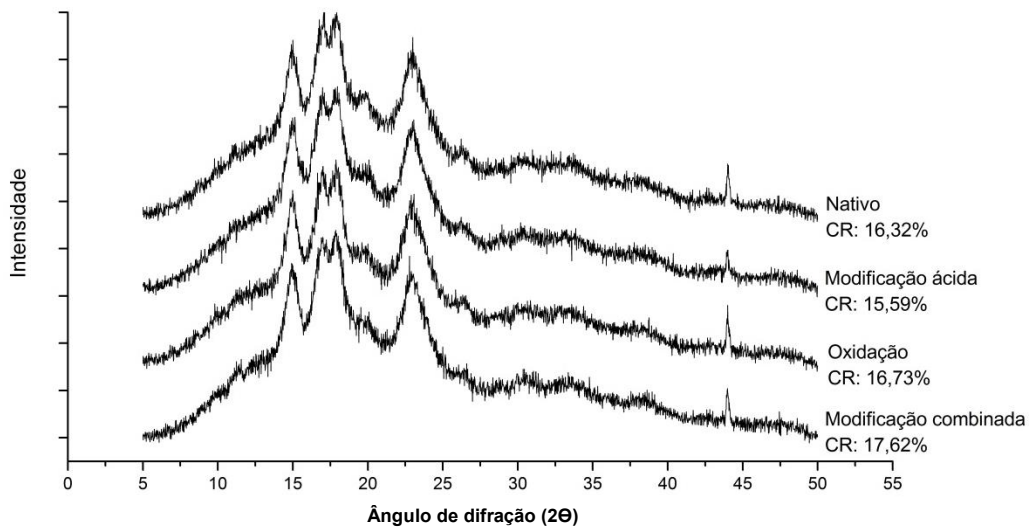


Figura 1. Difratograma de raio-X e cristalinidade relativa (CR) dos amidos de sorgo nativo e modificados.

A modificação combinada ocasionou um pequeno aumento na cristalinidade relativa do amido de sorgo em relação aos demais amidos. Vanier et al. (2012) reportaram um aumento na cristalinidade relativa de amido de feijão oxidado, com 1,5% de cloro ativo, quando comparado ao amido nativo de feijão, e também relataram que a oxidação ocorre principalmente na região amorfa do grânulo. Esses autores também reportaram que a degradação das moléculas de amilose pode provocar um aumento na cristalinidade relativa do amido, dependendo do nível de oxidação. Isto é um indicativo de que o uso da modificação combinada potencializa o efeito da oxidação do amido de sorgo.

### 2.3.1.2. Propriedades de pasta e dureza de gel

O efeito das modificações nas propriedades de pasta e na dureza dos géis dos amidos pode ser verificado na Tabela 2. A redução da temperatura de pasta dos amidos de sorgo modificados em relação ao amido nativo também sugere a despolimerização do amido, devido às modificações ácida e oxidação (Tabela 2).

Tabela 2. Propriedades de pasta e dureza dos géis dos amidos de sorgo nativo e modificados.

Parâmetros	Tratamentos			
	Nativo	Modificação ácida	Oxidação	Modificação Combinada
Temperatura de pasta (°C)	83,12 ± 0,08 <sup>a</sup>	74,23 ± 0,10 <sup>b</sup>	74,28 ± 0,03 <sup>b</sup>	73,48 ± 0,10 <sup>c</sup>
Pico de viscosidade (RVU)	239,22 ± 0,75 <sup>d</sup>	308,58 ± 3,59 <sup>b</sup>	334,75 ± 1,97 <sup>a</sup>	296,08 ± 4,71 <sup>c</sup>
Quebra (RVU)	63,72 ± 0,24 <sup>c</sup>	175,14 ± 4,09 <sup>a</sup>	163,03 ± 4,51 <sup>b</sup>	163,72 ± 4,98 <sup>b</sup>
Viscosidade final (RVU)	276,61 ± 0,57 <sup>a</sup>	249,83 ± 1,44 <sup>a</sup>	273,94 ± 3,79 <sup>a</sup>	242,97 ± 6,92 <sup>a</sup>
Retrogradação (RVU)	101,11 ± 0,96 <sup>b</sup>	119,72 ± 2,49 <sup>a</sup>	101,39 ± 3,76 <sup>b</sup>	99,78 ± 4,82 <sup>b</sup>
Dureza dos géis (N)	5,93 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,26 ± 0,03 <sup>b</sup>	3,64 ± 0,11 <sup>b</sup>	2,78 ± 0,27 <sup>c</sup>

1 Letras minúsculas distintas, na mesma linha, representam diferença significativa entre as médias submetidas ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

As modificações promoveram aumento do pico de viscosidade dos amidos de sorgo (Tabela 2). Kuakpetoon e Wang (2001) avaliaram a oxidação de amido de batata, milho e arroz e verificaram comportamentos distintos em cada amido. Esses autores reportaram que os amidos oxidados com elevada grau de oxidação (2% de NaOCl) apresentaram menor viscosidade comparados com amidos com menor grau de oxidação. De acordo com estes autores, a redução da temperatura de pasta e o aumento do pico de viscosidade sugerem que os grânulos de amido oxidado incham mais facilmente, porque as forças de associação entre as moléculas de amido são enfraquecidas por repulsão com os grupos carboxila, assim, permitindo a entrada de mais água nos grânulos de amido, quando comparados ao amido nativo. Spier et al. (2013) também reportaram um aumento no pico de viscosidade de amido de milho submetido à oxidação, e atribuíram ao baixo grau de oxidação, promovendo apenas uma despolimerização parcial do amido e facilitando seu poder de inchamento. Xie et al. (2005) também reportaram que em baixos níveis de oxidação com hipoclorito de sódio ocorre um aumento na viscosidade de pasta.

Chong et al. (2013), em estudo com a oxidação de amido de milho em concentração de cloro ativo de 2 g.100 g<sup>-1</sup>, reportaram uma redução no pico de viscosidade no amido oxidado em comparação ao amido nativo. Enquanto que em maiores concentrações de cloro ativo (4 g.100 g<sup>-1</sup>) estes autores verificaram aumento no pico de viscosidade. Os autores atribuíram este aumento no pico de viscosidade ao elevado conteúdo de grupos carbonila e carboxila formados durante a reação que favorecem o afastamento das cadeias dos grânulos de amido.

A oxidação do amido de sorgo não afetou a retrogradação do amido (Tabela 2). No entanto, Spier et al. (2013) ao estudar oxidação amido de milho com diferentes concentrações de cloro ativo, observou que a oxidação em baixa concentração de cloro ativo (1%) aumenta a retrogradação. Porém, quando o amido de milho foi oxidado com 2% de cloro ativo houve uma redução da tendência a retrogradação em relação ao amido nativo. Segundo Sangseethong et al. (2009) a extensão na oxidação é mais pronunciada nos amidos oxidados com menor tempo de reação, indicando que o amido com baixo grau de oxidação apresenta maior tendência a retrogradação. Esses autores também reportaram que a redução no tamanho molecular e o aumento do teor de carboxilas provavelmente são responsáveis pela menor tendência para a re-associação molecular nas amostras com maior grau de oxidação.

Os radicais carbonílicos e carboxílicos são maiores do que a hidroxila, portanto eles podem aumentar o espaço entre as cadeias de amilose, evitando a aproximação das moléculas e diminuindo a retrogradação. No entanto, neste estudo apenas a modificação ácida afetou a retrogradação, ocorrendo um leve aumento, sugerindo que houve uma maior aproximação das moléculas de amilose durante o resfriamento do gel de amido modificado por ácido. Jacobs et al. (1995) mostraram que a capacidade de retrogradação é influenciada pela quantidade de amilose lixiviada, pelo tamanho dos grânulos e pela presença de grânulos inchados desfragmentados e rígidos na rede de amilose lixiviada.

De acordo com Thys et al. (2013), a modificação ácida reduz o peso molecular do amido. Conseqüentemente, há um aumento no conteúdo de grupos aldeídos livres, fazendo com que a viscosidade diminua e a solubilidade dos grânulos aumente. É possível verificar este comportamento quando o amido de sorgo foi modificado pela combinação dos métodos (Tabela 2).

As modificações via hidrólise ácida, por oxidação e combinada reduziram a dureza dos géis do amido de sorgo, sendo a maior alteração verificada no amido submetido à modificação combinada. Isto pode se atribuído ao enfraquecimento da estrutura interna dos grânulos de amido quando submetido a hidrólise ácida em conjunto com a oxidação (Sandhu et al., 2008).

### **2.3.1.3. Propriedades térmicas dos amidos**

O efeito das modificações nas propriedades térmicas dos amidos pode ser verificado na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades térmicas dos amidos de sorgo nativo e modificados.

Parâmetros	Tratamentos			
	Nativo	Modificação ácida	Oxidação	Modificação Combinada
Temperatura inicial (°C)	66,06	67,17	67,93	68,19
Temperatura de pico (°C)	69,68	70,58	71,03	71,72
Temperatura final (°C)	74,38	75,08	75,50	76,05
$\Delta T (T_f - T_0)$ (°C)	8,32	7,91	7,57	7,86
Variação de entalpia (J.g <sup>-1</sup> )	8,12	9,42	9,47	8,32

As temperaturas de gelatinização e a entalpia dos amidos de sorgo apresentaram um pequeno aumento nos amidos modificados em comparação ao amido nativo. Chávez-Murillo, Wang e Bello-Pérez (2008) observaram um pequeno aumento na temperatura de gelatinização e na variação de entalpia de amidos de milho a medida que aumentou o nível de oxidação. Segundo Wang e Wang (2003), o aumento da temperatura de gelatinização é devido à hidrólise da região amorfa do amido, o qual desestabiliza a região cristalina através do aumento da hidratação e inchamento dos cristais.

#### 2.3.1.4. Poder de inchamento e solubilidade dos amidos

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos de sorgo nativo e modificados estão apresentados na Figura 2. Os amidos modificados apresentaram maior poder de inchamento e solubilidade comparados ao amido nativo (Figura 2). A modificação combinada apresentou efeito mais pronunciado no poder de inchamento e na solubilidade dos amidos, indicando que o processo foi intensificado pela associação dos métodos.

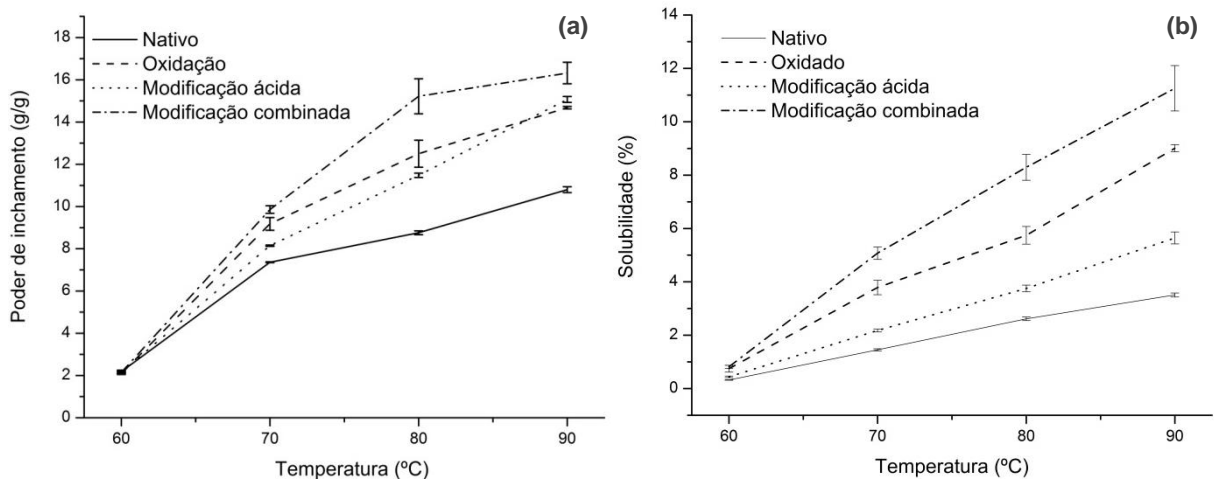


Figura 2. Poder de inchamento (a) e solubilidade (b) dos amidos de sorgo nativo e modificados.

A modificação ácida promove primeiramente a hidrólise da região amorfa, seguida do ataque à região cristalina (Hoover, 2000; Wang & Wang 2001), mas ambas são hidrolisadas simultaneamente à moléculas de menor massa molecular (Wang & Wang, 2001). Este comportamento favorece a absorção de água bem como a solubilidade dos amidos (Wang & Copeland, 2013)

O elevado poder de inchamento no amido oxidado pode ser devido à quebra das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares permitindo a formação de ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila disponíveis (Chong et al., 2013). Além disso, a despolimerização das moléculas de amilose e amilopectina favorecem a formação de grupos hidroxila (Halal et al., 2015). Em geral a solubilidade dos amidos aumenta com a oxidação, provavelmente pela lixiviação da amilose das regiões amorfas e os fragmentos da despolimerização (Chong et al., 2013). Por consequência a combinação dos métodos promoveu o maior poder de inchamento e solubilidade do amido de sorgo (Figura 2).

### 2.3.2. Elaboração dos filmes com amidos de sorgo nativo e modificados

Após as caracterizações dos amidos foram elaborados filmes à base de amidos nativo, amido submetido a modificação ácida, amido oxidado e amido submetido a modificação combinada, utilizando diferentes concentrações (3,0; 4,0 e 5,0 g.100 g<sup>-1</sup>) na solução filmogênica.



### **2.3.3. Caracterização dos filmes elaborados com amidos nativo e modificados**

#### **2.3.3.1. Avaliação macroscópica dos filmes**

A Figura 3 mostra que os filmes de amido de sorgo nativo e modificados apresentaram-se homogêneos, sem presença de bolhas e com diferentes transparências. Os filmes elaborados com o amido nativo (Figura 3a) e com o amido modificado por ácido (Figura 3f) apresentaram coloração mais escura (cor amarelada) em relação aos filmes obtidos com amido oxidado (Figura 3g) e com amido obtido por modificação combinada (Figura 3m).

Os filmes elaborados com  $3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  de amido nativo e com amido modificado por ácido apresentaram alta fragilidade, elevada aderência e fácil rompimento quando retirados do suporte/molde. Os filmes elaborados com maiores concentração de amido ( $4,0$  e  $5,0 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ) apresentaram coloração mais escura quando comparados a concentração de  $3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ . Os filmes com  $5 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ , independente do amido empregado, apresentaram algumas bolhas em função da maior concentração de amido, o que pode ser atribuído a maior viscosidade da solução e conseqüentemente maior incidência de bolhas no filme. No entanto, esta característica não impediu que estes filmes apresentassem boa aparência e impressão global.

A oxidação favoreceu a formação de filmes mais claros, em relação aos demais tratamentos, independente da concentração de amido na solução filmogênica (Figura 3g, 3h, 3i). A aparência e impressão global das embalagens é um fator importante para sua aplicação, sendo que a decisão dos consumidores pela escolha de uma ou outra marca, bem como de um ou outro produto, geralmente é influenciada pela aparência da embalagem. Os filmes elaborados com o amido obtido por modificação combinada (Figura 3j, 3l, 3m) e os filmes de amido oxidado (Figura 3g, 3h, 3i) apresentaram características semelhantes, tais como elevada transparência e brilho.

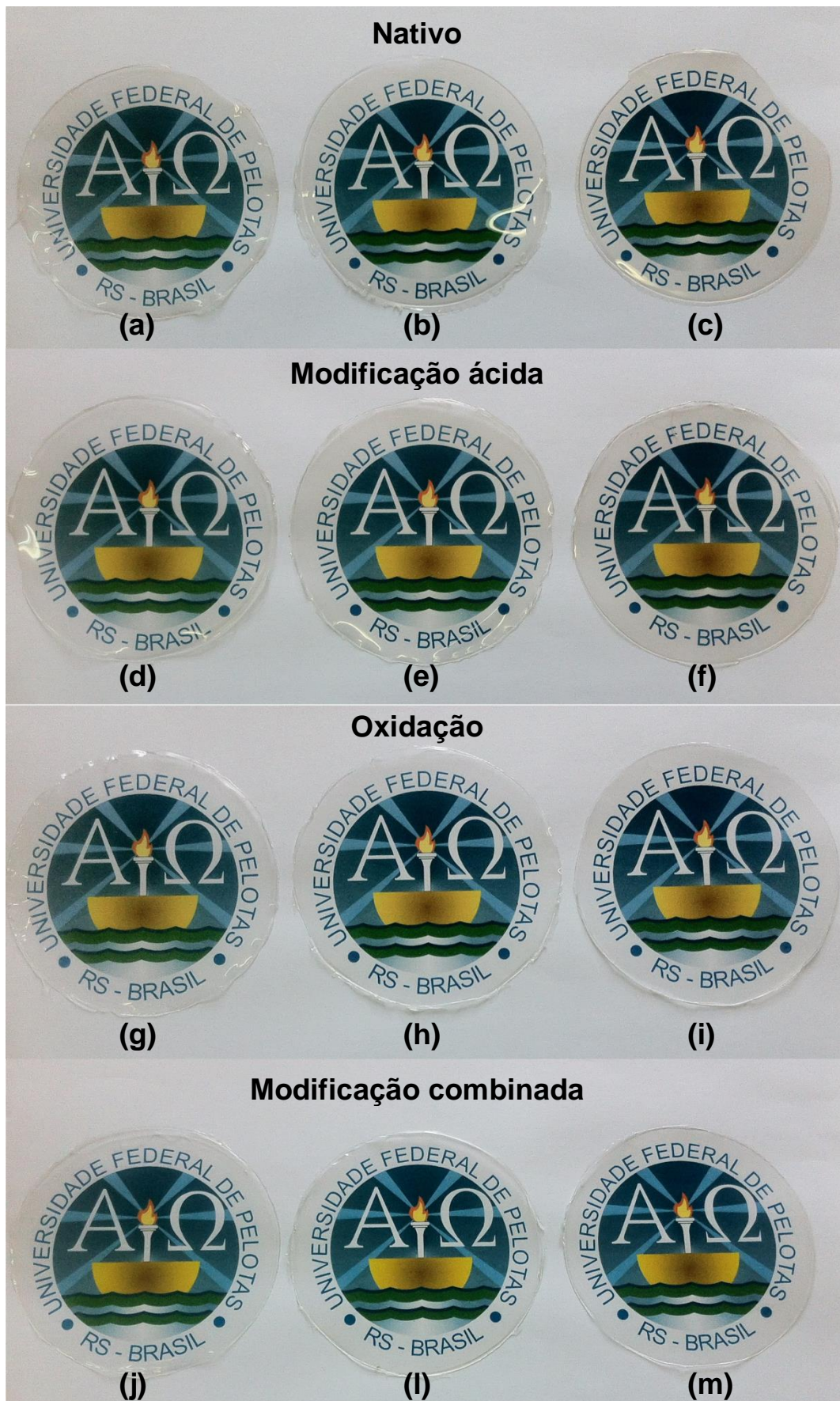


Figura 3. Avaliação macroscópica dos filmes de amido nativo (a, b, c), modificação ácida (d, e, f), por oxidação (g, h, i) e modificação combinada (j, l, m) com 3,0; 4,0 e 5,0 g.100g<sup>-1</sup> de amido em água destilada, respectivamente.

### 2.3.3.2. Cor e opacidade dos filmes

A análise colorimétrica ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) mostra que as modificações no amido de sorgo promoveram alterações na cor dos filmes (Tabela 4). Os filmes elaborados com amido nativo e modificados via hidrólise ácida apresentaram menor luminosidade ( $L^*$ ) e maior valor no parâmetro  $b^*$ , principalmente nas amostras com maiores concentrações de amido, indicando que os filmes apresentaram coloração amarelada quando comparados aos filmes elaborados com os amidos oxidados e modificação combinada (Tabela 4).

De uma maneira geral os filmes apresentaram-se mais opacos à medida que aumentou a concentração de amido nas soluções filmogênica (Tabela 4). Chen (1995) reportou que a opacidade das embalagens é o resultado da morfologia e da estrutura química relacionada com a composição do material empregado. A opacidade pode variar em função do teor de amilose dos amidos, pois essas moléculas em solução tendem a se orientar paralelamente, devido à sua linearidade, aproximando-se o suficiente para se formar ligações de hidrogênio entre hidroxilas de cadeias adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas mais opacas (Wurzburg, 1986) afetando assim as características dos amidos nativos e modificados via hidrólise ácida, os quais apresentaram maiores teores de amilose. Além disso, o amido de sorgo apresenta residual de pigmentos devido à cor vermelha do pericarpo (Park et al., 2006; Xie et al., 2005), o que interfere nas características dos filmes, devendo o amido ser branqueado após a extração para a remoção destes pigmentos (Rooney 2000). 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 4. Parâmetros de cor (L\*, a\* e \*b) e opacidade dos filmes de amidos nativo e modificados, elaborados com diferentes concentrações de amido na solução filmogênica.

Parâmetros	Amido (g/100g)	Nativo	Modificação ácida	Oxidação	Modificação Combinada
L*	3,0	94,08 ± 0,19 <sup>aA</sup>	94,63 ± 0,19 <sup>aA</sup>	95,93 ± 0,10 <sup>aA</sup>	95,50 ± 0,51 <sup>aA</sup>
	4,0	94,12 ± 0,17 <sup>aB</sup>	94,12 ± 0,19 <sup>bB</sup>	95,97 ± 0,11 <sup>aA</sup>	95,70 ± 0,20 <sup>aA</sup>
	5,0	93,62 ± 0,12 <sup>bC</sup>	93,68 ± 0,06 <sup>cC</sup>	96,01 ± 0,03 <sup>aA</sup>	95,66 ± 0,09 <sup>aB</sup>
a*	3,0	1,31 ± 0,03 <sup>Aa</sup>	0,37 ± 0,10 <sup>aA</sup>	0,21 ± 0,08 <sup>cB</sup>	0,20 ± 0,12 <sup>aB</sup>
	4,0	1,56 ± 0,05 <sup>aA</sup>	0,38 ± 0,13 <sup>aC</sup>	1,36 ± 0,04 <sup>aB</sup>	0,04 ± 0,05 <sup>bD</sup>
	5,0	1,61 ± 0,08 <sup>aA</sup>	0,35 ± 0,04 <sup>aC</sup>	1,27 ± 0,03 <sup>aB</sup>	0,23 ± 0,03 <sup>aD</sup>
b*	3,0	3,38 ± 0,14 <sup>cA</sup>	3,24 ± 0,03 <sup>cA</sup>	2,34 ± 0,02 <sup>cB</sup>	2,37 ± 0,01 <sup>abB</sup>
	4,0	3,94 ± 0,02 <sup>bA</sup>	3,75 ± 0,02 <sup>bB</sup>	2,68 ± 0,05 <sup>bC</sup>	2,45 ± 0,03 <sup>aD</sup>
	5,0	4,35 ± 0,04 <sup>aA</sup>	4,04 ± 0,02 <sup>abB</sup>	2,80 ± 0,03 <sup>aC</sup>	2,29 ± 0,02 <sup>bD</sup>
Opacidade	3,0	10,25 ± 0,23 <sup>aA</sup>	9,18 ± 0,21 <sup>bC</sup>	9,42 ± 0,58 <sup>aBC</sup>	10,06 ± 0,36 <sup>aAB</sup>
	4,0	9,58 ± 0,39 <sup>bB</sup>	10,08 ± 0,21 <sup>aA</sup>	9,42 ± 0,50 <sup>aB</sup>	10,16 ± 0,07 <sup>aA</sup>
	5,0	9,92 ± 0,29 <sup>abAB</sup>	10,07 ± 0,18 <sup>abA</sup>	9,63 ± 0,06 <sup>aAB</sup>	9,48 ± 0,28 <sup>bC</sup>

<sup>†</sup> Letras minúsculas distintas na mesma coluna (para cada parâmetro) e letras maiúsculas na mesma linha representam diferença significativa entre as médias submetidas ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

### 2.3.3.3. Propriedades mecânicas dos filmes

A resistência à tração, o percentual de alongação e módulo Young dos filmes elaborados com amidos nativo e modificados estão apresentados na Tabela 5. A maior resistência à tração foi observada nos filmes elaborados com o amido obtido por modificação combinada (Tabela 5). De acordo com Zhang et al. (2013), a presença dos grupos carbonila e carboxila no amido oxidado podem produzir ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila das moléculas de amilose e amilopectina, e estas ligações podem proporcionar maior integridade estrutural na matriz polimérica e conseqüentemente aumentar a resistência à tração dos polímeros. Estes autores verificaram maior resistência à tração em filmes de amido de banana oxidado quando comparado aos filmes elaborados com amido de banana nativo.

As propriedades desejadas de uma embalagem dependem de sua aplicação. Em geral, as embalagens que não necessitam de elevada alongação, precisam apresentar maior resistência à tração, para proporcionar ao produto embalado uma integridade estrutural. Em outras aplicações, tais como de recobrimento de alimentos uma embalagem com maior flexibilidade é desejável (Gontard et al., 1994).

Os maiores níveis de alongação foram observados nos filmes elaborados com  $5 \text{ g} \cdot 100^{-1} \text{ g}$  de amido oxidado (Tabela 5). Segundo Zhang et al. (2013), a adição de amido oxidado reduz a resistência à tração e módulo de Young, agindo como um plastificante para amidos termoplásticos, e resulta num aumento no alongamento até a ruptura.

O módulo de Young é a razão entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo corpo, sendo um indicador da rigidez dos materiais. Quanto maior o módulo, maior será a rigidez dos filmes, neste caso. A oxidação, tanto de maneira isolada quanto combinada com a modificação ácida, promoveu maior rigidez aos filmes (Tabela 5). No entanto, a diferença na concentração de amido não teve efeito sobre a rigidez do material. Zavareze et al. (2012) ao estudar filmes elaborados com amido de batata, observaram que filmes elaborados com amido oxidado são menos flexíveis e mais rígidos quando comparados aos filmes elaborados com amido nativo.

Tabela 5. Propriedades mecânicas dos filmes de amidos nativo e modificados, elaborados com diferentes concentrações de amido na solução filmogênica.

Parâmetros	Amido (g/100g)	Nativo	Modificação ácida	Oxidação	Modificação Combinada
Resistência à tração (MPa)	3,0	1,31 ± 0,05 <sup>bC</sup>	2,44 ± 0,05 <sup>aB</sup>	2,77 ± 0,02 <sup>aA</sup>	2,97 ± 0,09 <sup>aA</sup>
	4,0	1,26 ± 0,01 <sup>bD</sup>	1,39 ± 0,03 <sup>cC</sup>	2,13 ± 0,02 <sup>cB</sup>	2,57 ± 0,00 <sup>bA</sup>
	5,0	1,68 ± 0,02 <sup>aD</sup>	1,88 ± 0,02 <sup>bC</sup>	2,62 ± 0,03 <sup>bB</sup>	2,94 ± 0,08 <sup>aA</sup>
Elongação (%)	3,0	73,83 ± 4,55 <sup>bA</sup>	58,45 ± 2,38 <sup>bB</sup>	35,26 ± 1,10 <sup>cC</sup>	35,22 ± 4,06 <sup>bC</sup>
	4,0	88,12 ± 3,78 <sup>abA</sup>	74,66 ± 3,82 <sup>aAB</sup>	57,50 ± 3,01 <sup>bBC</sup>	59,70 ± 4,53 <sup>aC</sup>
	5,0	107,31 ± 8,68 <sup>aA</sup>	83,89 ± 4,38 <sup>aB</sup>	82,35 ± 3,04 <sup>aB</sup>	66,41 ± 0,04 <sup>aB</sup>
Modulo de Young (MPa)	3,0	21,67 ± 1,82 <sup>aC</sup>	43,88 ± 4,83 <sup>aAB</sup>	31,76 ± 9,96 <sup>aAB</sup>	49,34 ± 6,06 <sup>aA</sup>
	4,0	11,94 ± 0,62 <sup>bB</sup>	12,13 ± 0,70 <sup>cB</sup>	40,41 ± 1,37 <sup>aA</sup>	43,79 ± 3,18 <sup>aA</sup>
	5,0	22,21 ± 0,60 <sup>aB</sup>	26,25 ± 0,19 <sup>bB</sup>	54,31 ± 3,62 <sup>aA</sup>	47,67 ± 0,81 <sup>aA</sup>

<sup>†</sup> Letras minúsculas distintas na mesma coluna (para cada parâmetro) e letras maiúsculas na mesma linha representam diferença significativa entre as médias submetidas ao teste de Tukey a 5% de significância.

#### **2.3.3.4. Propriedades térmicas dos filmes**

As temperaturas de fusão e variação de entalpia dos filmes nativo e modificados estão apresentadas na Tabela 6. O aquecimento além da temperatura de cristalização do material resulta no surgimento de um pico endotérmico correspondente a temperatura de fusão do material analisado, o qual está relacionado a um movimento das cadeias moleculares devido à destruição das regiões cristalinas pelo aumento da temperatura (Lucas, Soares & Monteiro, 2001).

A oxidação no amido de sorgo de maneira isolada promoveu aumento nas temperaturas de fusão dos filmes, em relação aos demais filmes elaborados (Tabela 6). Os filmes elaborados com amido oxidado, os quais apresentaram menor conteúdo de carboxila em relação ao amido modificado com a combinação das técnicas (Tabela 1), são mais estáveis do que os filmes com maior conteúdo de carboxila, sugerindo que maior intensidade de oxidação no amido enfraquece as ligações de hidrogênio, o que facilita a transferência de calor ao filme.

A modificação ácida e a modificação combinada apresentaram menores valores de temperatura de fusão em relação ao amido nativo e oxidado, indicando menor estabilidade a altas temperaturas (Tabela 6).

Os filmes de amido modificado com a combinação dos métodos apresentaram maior variação de temperatura de fusão quando comparado aos demais filmes (Tabela 6). A maior variação das temperaturas de fusão dos filmes elaborados com amido da modificação combinada pode ser devido à heterogeneidade da amostra.

Tabela 6. Propriedades térmicas dos filmes de amidos nativo e modificados, elaborados com diferentes concentrações de amido na solução filmogênica.

Parâmetros	Tratamentos				
	Amido (g/100g)	Nativo	Modificação ácida	Oxidação	Modificação Combinada
Temperatura inicial (°C)	3,0	118,99	115,88	155,03	63,33
	4,0	142,89	117,2	116,32	108,42
	5,0	116,41	135,04	119,35	67,97
Temperatura de pico (°C)	3,0	134,7	128,32	157,42	94,45
	4,0	164,12	126,33	132,63	127,65
	5,0	130,94	157,19	140,44	95,64
Temperatura final (°C)	3,0	157,37	147,45	168,93	139,49
	4,0	184,22	146,34	155,82	155,86
	5,0	154,98	180,92	167,74	139,58
$\Delta T$ (Tf-T0) (°C)	3,0	38,38	31,57	13,9	76,16
	4,0	41,33	29,14	39,5	47,44
	5,0	38,57	45,88	48,39	71,61
Variação de entalpia ( $\Delta H$ )	3,0	151,89	207,44	212,38	164,8
	4,0	263,76	162,43	147,01	190,15
	5,0	143,48	151,32	162,74	99,02



### **2.3.3.5. Espessura, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes**

Os valores de espessura, solubilidade em água e de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amidos nativo e modificados estão apresentados na Tabela 7. Os filmes apresentaram incremento na espessura à medida que aumentou a concentração de amido, devido a maior concentração de sólidos na solução filmogênica (Tabela 7). A espessura do filme é uma característica física importante, pois ao utilizá-lo como embalagem deve-se considerar o tipo, o volume e o peso do objeto a ser armazenado.

Não houve diferença na solubilidade em água dos filmes de amidos nativo e modificados assim como entre as diferentes concentrações de amido na solução filmogênica, com exceção dos filmes elaborados com amido modificado por ácido que apresentou menor solubilidade quando se utilizou a menor concentração de amido. A solubilidade em água de filmes biodegradáveis é um parâmetro dependente da sua aplicação, uma vez que filmes utilizados em produtos úmidos devem apresentar baixa solubilidade, enquanto que filmes comestíveis devem apresentar alta solubilidade em água.

A permeabilidade ao vapor de água é a medida da facilidade com que o vapor de água pode permear o material em estudo. Os filmes elaborados com o amido nativo e com o amido modificado via hidrólise ácida apresentaram maior PVA nas maiores concentrações de amido na solução filmogênica (Tabela 7).

O filme elaborado com o amido submetido à modificação combinada apresentou maior PVA quando comparado aos demais filmes, independente da concentração de amido utilizada na elaboração dos filmes (Tabela 7). Este resultado pode ser devido ao maior teor de grupos carboxílicos e carbonílicos presente no amido submetido a modificação combinada quando comparado aos demais amidos (Tabela 1). A inclusão de grupos carboxílicos e carbonílicos pela oxidação promove forças de repulsão entre as cadeias do polímero de amido (Vanier et al., 2012), permitindo maior mobilidade de água e, conseqüentemente, tornando o filme mais permeável à água.

Os filmes elaborados com 3 g.100 g<sup>-1</sup> de amido oxidado e modificado por hidrólise ácida apresentaram os menores valores de permeabilidade ao vapor d'água.

Tabela 7. Espessura, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amidos nativo e modificados, elaborados com diferentes concentrações de amido na solução filmogênica.

Parâmetros	Amido (g/100g)	Nativo	Modificação ácida	Oxidação	Modificação Combinada
Espessura (mm)	3	0,118 ± 0,004 <sup>bAB</sup>	0,103 ± 0,003 <sup>cB</sup>	0,119 ± 0,006 <sup>cAB</sup>	0,123 ± 0,11 <sup>bA</sup>
	4	0,130 ± 0,006 <sup>bB</sup>	0,126 ± 0,009 <sup>bB</sup>	0,142 ± 0,004 <sup>bAB</sup>	0,156 ± 0,11 <sup>aA</sup>
	5	0,151 ± 0,050 <sup>aB</sup>	0,153 ± 0,003 <sup>aB</sup>	0,158 ± 0,001 <sup>aAB</sup>	0,163 ± 0,04 <sup>aA</sup>
Solubilidade (g/g)	3	32,39 ± 0,68 <sup>bA</sup>	32,12 ± 0,58 <sup>bA</sup>	32,81 ± 0,81 <sup>aA</sup>	34,29 ± 0,19 <sup>aA</sup>
	4	36,93 ± 0,52 <sup>aA</sup>	35,16 ± 0,21 <sup>aA</sup>	34,98 ± 0,54 <sup>aA</sup>	33,80 ± 2,06 <sup>aA</sup>
	5	34,22 ± 0,07 <sup>bA</sup>	35,77 ± 0,74 <sup>aA</sup>	34,61 ± 0,30 <sup>aA</sup>	35,66 ± 0,07 <sup>aA</sup>
PVA (g.mm/m <sup>2</sup> .dia.kPa)	3	3,94 ± 0,60 <sup>bB</sup>	2,41 ± 0,06 <sup>bC</sup>	2,94 ± 0,12 <sup>bC</sup>	5,48 ± 0,88 <sup>aA</sup>
	4	4,99 ± 0,42 <sup>abA</sup>	4,66 ± 1,05 <sup>aA</sup>	4,03 ± 0,51 <sup>aA</sup>	5,70 ± 0,36 <sup>aA</sup>
	5	5,31 ± 0,53 <sup>aA</sup>	5,07 ± 0,74 <sup>aA</sup>	3,60 ± 0,42 <sup>abB</sup>	5,97 ± 0,72 <sup>aA</sup>

<sup>†</sup> Letras minúsculas distintas na mesma coluna (para cada parâmetro) e letras maiúsculas na mesma linha, representam diferença significativa entre as médias submetidas ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

## 2.4. Conclusão

A combinação da modificação ácida e da oxidação promoveu a maior inclusão dos grupos carbonilas e carboxilas no amido de sorgo, ocasionando alterações mais intensas nas suas propriedades quando comparado ao amido modificado somente por oxidação. As temperaturas de gelatinização dos amidos modificados por ácido e por oxidação foram superiores à temperatura de gelatinização do amido nativo e do amido submetido à modificação combinada. Foi observada uma alta variação das temperaturas de gelatinização do amido modificado pela combinação dos métodos.

Os filmes elaborados com amido oxidado e modificação combinada apresentaram as melhores propriedades mecânicas, sendo que o amido submetido a modificação combinada apresentou a maior resistência a tração. Os filmes elaborados com amido modificado por ácido e por oxidação, ambas de maneira isolada, apresentaram a menor barreira ao vapor d'água. Os filmes de amido oxidado na concentração de  $3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  de amido obtiveram a maior temperatura de início de fusão, indicando que estes são mais estáveis em relação aos demais filmes elaborados. Além disso, os filmes de amido oxidado (independente da concentração de amido) apresentaram a menor opacidade e coloração amarelada com elevada luminosidade.

## 2.5. Agradecimentos

À FAPERGS (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul) pelo financiamento do projeto, à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à SCT-RS (Secretaria da Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul) e ao Pólo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul.

## 2.6. Referencias bibliográficas

- Albert, S., & Mittal, G. S. (2002). Comparative evaluation of edible coatings to reduce fat uptake in a deep-fried cereal product. *Food Research International*, 35, 445–458.
- Arvanitoyannisa, I., Nakayamab, A., & Aiba, S. A. (1998). Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydrate Polymers*, 36, 105–119.

- ASTM F2251-13, *Standard Test Method for Thickness Measurement of Flexible Packaging Material*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- ASTM D882-12, *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- ASTM E96 / E96M-14, *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- Bertoft E. On the nature of categories of chains in amylo-pectin and their connection to the super helix model. (2005). *Carbohydrate. Polymers.*, 57, 211–224.
- Chattopadhyay, S., Singhal, R. S., & Kulkarni, P. R. (1998). Optimisation of conditions of synthesis of oxidised starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. *Carbohydrate Polymers*, 34, 203–212.
- Chen, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of Dairy Science*, 78, 2563-2583, 1995.
- Chong, W. T., Uthumporn, U., Karim, a. a., & Cheng, L. H. (2013). The influence of ultrasound on the degree of oxidation of hypochlorite-oxidized corn starch. *LWT - Food Science and Technology*, 50, 439–443.
- Davis, G., & Song, J. H. (2006). Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*, 23, 147–161.
- Dias, A. R. G., Zavareze, E. da R., Helbig, E., Moura, F. aline De, Vargas, C. G., & Ciacco, C. francisco. (2011). Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. *Carbohydrate Polymers*, 86, 185–191.
- Dubois, M.; Gilles, K. A.; Hamilton, j. K.; Rebers, P. A.; Smith, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28, 350-356, 1956.
- El Halal, S. L. M., Colussi, R., Pinto, V. Z., Bartz, J., Radunz, M., Carreño, N. L. V., Zavareze, E. R. (2015). Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. *Food Chemistry*, 168, 247–256.
- Garcia, A. C. D. B., & Leonel, M. (2005). Efeito da concentração de ácido láctico sobre a propriedade de expansão em amidos modificados fotoquimicamente. *Ciência e Agrotecnologia*, 29, 1–6.
- Garcia, M. A., Ferrero, C., Bértola, N., Martino, M., & Zaritzky, N. (2002). Edible coatings from cellulose derivatives to reduce oil uptake in fried products. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 3, 391–397.

- Garcia, M. A.; Martino, m. N.; Zaritzky, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of Food Science*, 65, 941–947, 2000.
- Gontard, N.; Duchez, C.; Cuq, J.L.; Guilbert, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 29, 39-50, 1994.
- Hoover, R. (2000). Acid treated starches. *Food Reviews International*. 16: 369-392
- Hunterlab. *The color management company*. Universal software, version 3.2. Reston, 1997.
- Jangchud, A., Mallikarjunan, P., Chinnan, M. S., & Hao, Y. Y. (1999). Sorbic acid migration in an intermediate moisture food coated with peanut protein film. Paper No. 996147. St. Joseph, MI: *American Society of Agricultural Engineers*.
- Kuakpeeton, D., Wang, Y. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Stärke*, 53, 211-218, 2001.
- Kuakpetoon, D.; Wang, Y.-J (2006). Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches vary- ing in amylose content. *Carbohydrate Research*, 341, 1896– 1915.
- Leach, H. W., Mccowen, L. D., Schoch, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, 36, 534-544, 1959.
- Lincoln, T.; Zeiger, E. Metabólitos secundários e defesa vegetal. In LINCOLN, T.; ZEIGER, E. *Fisiologia Vegetal*. Porto Alegre: Artmed, 2004; Cap.13, p.309-335.
- International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics (ICRISAT)/Food and Agriculture Organization (FAO). *The World Sorghum and Millet Economies*. ICRISAT, Patancheru, India/FAO, Rome, 1996.
- Marron, V. J. J., Block, C., & Degli-Innocenti, F. (2000). The market of biobased packaging materials. In C. J. Weber (Ed.), *Biobased Packaging Materials Biobased Packaging Materials for the Food Industry*, 124 – 131.
- MCGRANE, S. J.; CORNELL, H.J.; RIX, C.J. A simple and rapid colourimetric method for determination of amylose in starch products. *Starch/Stärke*, 50, 158-163, 1998.
- Park, S. H., Bean, S. R., Wilson, J. D., & Schober, T. J. (2006). Rapid Isolation of Sorghum and Other Cereal Starches Using Sonication. *Cereal Chemistry*, 83, 611–616.
- Mujica Paz, H., Guillard, V., Reynes, M., & Gontard, N. (2005). Ethylene permeability of wheat gluten film as a function of temperature and relative humidity. *Journal of Membrane Science*, 256, 108–115.

- Queiroz, V. A. V., Moraes, É. A., Schaffert, R. E., Moreira, A. V., Ribeiro, S. M. R., & Martino, H. S. D. (2011). Potencial funcional e tecnologia de processamento do sorgo [*Sorghum Bicolor (L.) Moench*], para alimentação humana. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, 10, 180–195.
- Sandhu, K. S., Singh, N., & Malhi, N. S. (2005). Physicochemical and thermal properties of starches separated from corn produced from crosses of two germ pools. *Food Chemistry*, 89, 541–548.
- Sandhu, K. S., Kaur, M., Singh, N., & Lim, S.-T. (2008). A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. *LWT - Food Science and Technology*, 41, 1000–1010.
- Singh, H. Influence of heat–moisture treatment and annealing on functional properties of sorghum starch. *Food Research International*, 44, 2949–2954, 2011
- Tavares, A. C. K., Zanatta, E., Zavareze, E. R., Helbig, E., & Dias, A. R. G. (2010). The effects of acid and oxidative modification on the expansion properties of rice flours with varying levels of amylose. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 1213–1219.
- Tharanathan, R. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14, 71–78.
- Thys, R. C. S., Aires, A. Go., Marczak, L. D. Ferreira, & Norena, C. P. Z. (2013). The effect of acid hydrolysis on the technological functional properties of pinhão (*Araucaria brasiliensis*). *Starch*, 33, 89–94.
- Vanier, N. L., da Rosa Zavareze, E., Pinto, V. Z., Klein, B., Botelho, F. T., Dias, A. R. G., & Elias, M. C. (2012). Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidized by different concentrations of sodium hypochlorite. *Food Chemistry*, 131, 1255–1262.
- Wang, L., & Wang, Y. (2001). Structures and Physicochemical Properties, Structures *Starch/Stärke*, 53, 570–576,
- Wang, S., & Copeland, L. (2013). Effect of Acid hydrolysis on starch structure and functionality: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 1079–95.
- Wang, Y.-J., & Wang, L. (2003). Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*, 52, 207–217.
- 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. (2005). Starch Modification and Applications. In S. W. Cui (Ed.), *Food carbohydrate: Chemistry, Physical Properties, and Applications* (pp. 357–405).
- Zavareze, E. R., Pinto, V. Z., Klein, B., Halal, S. L. M. El, Elias, M. C., Prentice-Hernández, C., & Dias, A. R. G. (2012). Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. *Food Chemistry*, 132, 344–350.
- Zhang, Y.-R., Wang, X.-L., Zhao, G.-M., & Wang, Y.-Z. (2013). Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 96(1), 358–64.
- ZHANG, Y., LIU, Z. Starch-based edible films. In: Chiellini E, editor. *Environmentally compatible food packaging*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd. p. 108–36, 2009.