

29.ABR » 02.MAI 2009
ANGRA DO HEROÍSMO

9^o

ENCONTRO
QUÍMICA DOS
ALIMENTOS

QUALIDADE E SUSTENTABILIDADE:
UMA ABORDAGEM INTEGRADA



EFEITO DE TRATAMENTOS DE ALTA PRESSÃO NA LIGAÇÃO DA ÁGUA E NAS ISOTÉRMICAS DE SORÇÃO DE AMIDO DE MILHO

*Cunha P., Saraiva J.A. **

Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

E-mail: jorgesaraiva@ua.pt

Palavras-chave: Amido, sorção de água, alta pressão, modelos BET e GAB

Resumo: A aplicação de alta pressão a biopolímeros como o amido pode provocar alterações nas suas propriedades com possíveis aplicações em diversas áreas. Um dos fenómenos interessantes é a ligação de água a “frio” ao amido, fenómeno que está ainda pouco estudado na literatura. Neste trabalho estudou-se a ligação de água a 20°C a amido de milho sujeito a tratamentos de alta pressão de 500 MPa, com diferentes tempos de pressurização. Foi possível ligar um máximo de cerca 3 g de água/g amido após 15 min de pressurização. Após a liofilização do amido processado, foi possível concluir ainda que a pressurização do amido causa alterações nas isotérmicas de sorção e desorção da água, por modelização das isotérmicas usando os modelos BET e GAB, tendo-se verificado uma diminuição da força de interacção da água ao amido, enquanto o conteúdo de água da monocamada não se altera significativamente.

1. INTRODUÇÃO

O amido é o polissacarídeo de reserva predominante em plantas e dele provêm 70 a 80 % das calorias consumidas pelos humanos a nível mundial. Amidos nativos e amidos modificados possuem uma ampla aplicabilidade na indústria alimentar, sendo usados em processos de fortalecimento de espumas, de formação de filmes, de promoção de adesão, de escurecimento, de retenção de humidade. Na indústria alimentar o amido é também usado como agente estabilizante, texturante e espessante. As indústrias de produção de papel e de bioetanol surgem como as duas áreas de maior importância para aplicações industriais de amido fora da área alimentar [1].

A tecnologia de alta pressão isostática é um das tecnologias de conservação de alimentos emergentes que surge como alternativa aos métodos tradicionais. Esta tecnologia é já usada na produção e conservação de inúmeros alimentos, sendo por isso indispensável o estudo dos seus efeitos em sistemas alimentares. É já descrito na literatura que os tratamentos de alta pressão podem modificar as propriedades de biopolímeros como o amido sendo que os efeitos descritos resumem-se a efeitos ligados à hidrólise enzimática e à gelatinização do amido. Em relação aos efeitos na hidrólise enzimática, depois de pressurizado a pressões próximas de 500 MPa o amido torna-se mais susceptível à hidrólise enzimática [2]. Quanto aos efeitos na gelatinização, é já possível gelatinizar amido por alta pressão a frio. Amidos do tipo A, como o amido de milho, são mais susceptíveis a sofrerem gelatinização por alta pressão sendo que a 600MPa a gelatinização é completa. Amidos do tipo B, como o amido batata, são mais resistentes à gelatinização por alta pressão e necessitam de pressões entre 800 e 1000MPa para que a sua gelatinização seja completa [3]. Amidos gelatinizados por alta pressão possuem características diferentes de amidos gelatinizados por temperatura, uma vez que os tratamentos por pressão mantêm a estrutura granular do amido intacta enquanto o tratamento pelo calor destrói os grânulos do amido [1]. Outro fenómeno verificado na pressurização de

amido é o da ligação de água ao amido a frio. Este fenómeno é ainda pouco descrito na literatura e pode ser importante no estudo do comportamento de alimentos pressurizados contendo amido, além de que a ligação de água pode também modificar as propriedades do amido, potenciando a sua aplicabilidade a novas áreas.

Neste trabalho estudou-se o efeito de tratamentos de alta pressão a 300 e a 500 MPa (20°C) no fenómeno de ligação de água a amido de milho. Estudou-se nomeadamente o efeito da proporção de água e de amido e do tempo de pressurização no valor máximo de água ligada. Estudou-se também o efeito destes tratamentos nas isotérmicas de adsorção e desorção de água de maneira a estudar o efeito dos tratamentos de alta pressão nas propriedades de interacção entre a água e o amido pressurizado. Procedeu-se ainda à modelização das isotérmicas recorrendo a dois modelos amplamente descritos na literatura, o modelo BET e o modelo GAB. O modelo BET (Brunauer, Emmet, Teller) tem sido usado extensivamente no passado, contudo é limitado a actividades de água abaixo de 0.4 - 0.5 [4]. O modelo GAB (Guggenheim, Anderson de Boer) é reconhecido como o melhor para o ajuste de isotérmicas de sorção para a maioria dos produtos alimentares, sendo muito útil na previsão de valores até actividades de água próximas de 0.95 [5].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Estudo da ligação de água

Para a pressurização a 300 MPa foram estudadas as proporções de amido e água de 1:1, 1:3, 1:5 e 1:7 ($g_{\text{amido}}/g_{\text{água}}$) enquanto para a pressurização a 500 MPa foram estudadas as proporções de água e amido de 1:3, 1:5, 1:7 e 1:10 ($g_{\text{amido}}/g_{\text{água}}$). As suspensões de amido e água foram agitadas por agitação magnética durante 1h e transferidas para sacos de plástico, estes foram selados sob vácuo e pressurizados a 20°C. Depois de pressurizados os sacos foram abertos, as amostras centrifugadas a 15000 g, 4°C durante 15 minutos e ambas as fracções foram liofilizadas. O estudo envolveu pressurizações durante 5, 15 e 30 minutos para cada uma das proporções de água e amido estudadas a 300 MPa e 500 MPa.

2.2 Estudo da sorção de água

A preparação das suspensões de água e amido foi realizada como descrito em 2.1. Neste estudo procedeu-se ao estudo do efeito da pressurização em amostras de proporção de amido e de água de 1:3 pressurizadas durante 15 minutos a 300 e a 500 MPa. Depois de pressurizadas as amostras foram liofilizadas e o amido pressurizado seco separado em duas porções, uma destinada à determinação da isotérmica de adsorção e uma outra destinada à determinação da isotérmica de desorção. A determinação das isotérmicas de adsorção e desorção diferiu no tratamento prévio da amostra, que no caso da isotérmica de desorção envolveu a sua humidificação a uma alta actividade de água ($a_w=0,98$). As isotérmicas de adsorção e desorção de água do amido pressurizado foram determinadas, obtendo-se os valores para o teor de água em função da actividade de água das amostras por gravimetria, usando soluções saturadas de sais preparadas para o efeito, com uma gama de actividade de água de 0,11 a 0,91. O peso das amostras foi monitorizado uma vez por dia até que permanecesse constante em duas medições consecutivas.

2.3 Modelização das isotérmicas

A modelização das isotérmicas foi realizada recorrendo aos modelos BET (1) e GAB (2). O modelo BET (1) foi usado para os valores obtidos até 0,44 por regressão linear e o modelo GAB (2) foi usado na previsão dos valores de teor de água na gama de actividade de água até

0.91 por regressão não linear, onde a_w é a actividade de água, M é o teor de água (g água / g peso seco), M_m é o valor da monocamada (g água/g peso seco) e por fim C_b , C_g e K são parâmetros dependentes da temperatura relacionados com a entalpia de sorção.

$$(1 - a_w)M = \frac{1}{M_m C_b} + \frac{(C_b - 1)}{M_m C_b} a_w \quad (1) \quad \frac{M}{M_m} = \frac{C_g K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_g K a_w)} \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo da ligação de água

Os resultados obtidos para o estudo da ligação de água são apresentados de seguida (Gráfico 1). A água ligada foi quantificada como a água ligada durante a pressurização e que não foi removida por centrifugação.

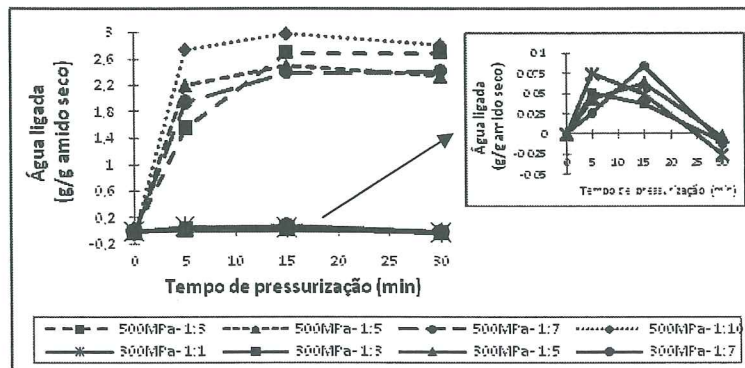


Gráfico 1 – Resultados obtidos no estudo da ligação de água em termos da água ligada em função do tempo de pressurização a 300 e a 500 MPa.

Da análise dos resultados conclui-se que a pressurização a 500 MPa causou um aumento acentuado dos valores de água ligada, sendo estes valores bastante superiores aos valores máximos obtidos para a pressurização a 300 MPa. Para a pressurização a 500 MPa verificou-se ainda um efeito cinético bastante rápido, sendo que grande parte de água foi ligada nos primeiros 5 minutos de pressurização. O valor máximo de água ligada verificou-se para a pressurização a 500 MPa durante 15 minutos da amostra com proporção de amido:água de 1:10 ($\text{g}_{\text{amido}}/\text{g}_{\text{água}}$) sendo cerca de 3 ($\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{amido}}$). Este valor é bastante elevado e indicador do possível efeito que a ligação da água poderá ter provocado na estrutura do amido.

Quanto às isotérmicas de adsorção e desorção de água obtidas no estudo do efeito das pressurizações a 300 e 500 MPa sobre o fenómeno de sorção de água, os resultados são apresentados de seguida (Gráficos 2 e 3). Para ambas as pressurizações verificou-se que as isotérmicas determinadas apresentavam a forma sigmoideal reflectindo as características de isotérmicas do tipo II de acordo com a classificação IUPAC. Da modelização das isotérmicas determinadas foi possível calcular os valores dos parâmetros C_b , C_g e M_m e o erro associado à modelização de cada isotérmica (Tabela 1). Seguindo a definição de Brunauer et al., (1938) uma diminuição no valor de C_b indica uma menor energia de interacção entre as moléculas de água e a matriz e vice-versa. O mesmo raciocínio se aplica a C_g . Quanto ao conteúdo de água da monocamada os valores obtidos pelo modelo BET são geralmente mais baixos do que os obtidos pelo modelo GAB, sendo que os valores dados pelo modelo GAB encontram-se mais próximos dos valores descritos na literatura para amido de milho (cerca de 11%) [7].

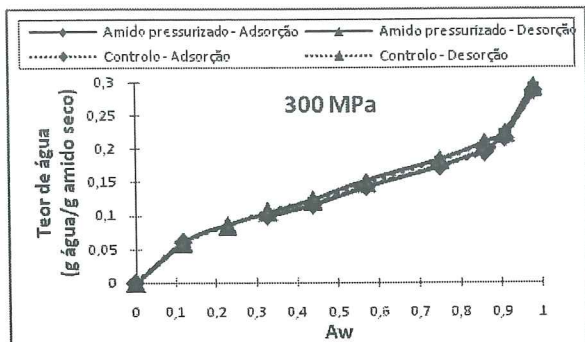


Gráfico 2 – Isotérmicas de sorção do amido pressurizado a 300 MPa e do respectivo controlo.

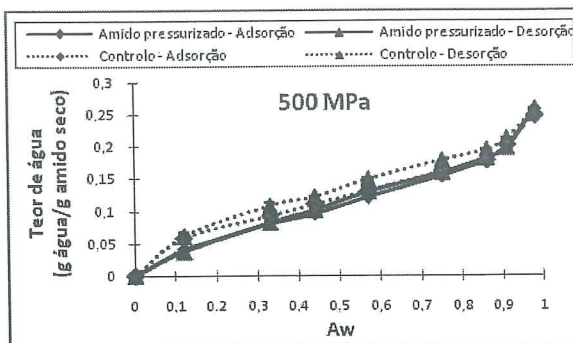


Gráfico 3 – Isotérmicas de sorção do amido pressurizado a 500 MPa e do respectivo controlo.

Uma vez que os valores dos erros associados à modelização são inferiores a 10% para o qual o ajuste é aceitável [7], conclui-se que os valores dos parâmetros calculados (C_b , C_g , M_m) possuem um baixo erro associado baixo. Os resultados indicam que o conteúdo de água na monocamada não foi afectado pelas pressurizações (valores de M_m sem diferenças), no entanto a energia de interacção entre a água e o amido pressurizado a 500 MPa diminuiu acentuadamente (diminuição acentuada dos valores de C_b e C_g).

Tabela 1 – Valores calculados para os parâmetros e erros associados à modelização das isotérmicas.

		Modelo BET			Modelo GAB			
		$C_b^{(a)}$	$M_m^{(b)}$ (%)	$E^{(c)}$ (%)	$C_g^{(d)}$	$M_m^{(b)}$ (%)	$E^{(c)}$ (%)	
300 MPa	Controlo	AdSORção	27,4	7,0	3,5	14,8	10,5	2,3
		DesORção	20,9	7,4	3,4	12,3	11,6	1,4
	Amostra	AdSORção	33,9	6,8	2,9	15,9	10,1	1,8
		DesORção	22,9	7,5	1,9	12,5	11,7	1,6
500 MPa	Controlo	AdSORção	27,1	6,5	4,2	16,0	9,60	3,0
		DesORção	23,4	7,4	4,4	13,5	12,3	2,2
	Amostra	AdSORção	12,6	6,0	2,9	9,11	9,00	1,7
		DesORção	7,22	6,8	2,6	5,88	12,8	1,5

(a), (d) – Constantes relacionadas com o calor de sorção da monocamada; (b) – Valor da monocamada;
(c) – Erro associado à modelização como a percentagem do módulo do desvio médio relativo.

Referências

- [1] Whistler, R. L.; BeMiller, J. N., 1997. *Carbohydrate Chemistry for Food Scientist*, 1ª Edição. American Association of Cereal Chemists, Inc. pp. 117-151.
- [2] Rahman, M. S.; 1998. *Handbook of Food Preservation*, 1ª Edição; USA; Marcel Dekker. pp. 533-569.
- [3] Oh, H. E.; Pinder, D. N.; Hemar, Y.; Anema, S. G.; Wong, M.; 2008. *Effects of high-pressure treatment on various starch-in-water suspensions*. Food Hydrocolloids, 22, 150-155.
- [4] Blahovec J.; Yanniotis, S.; 2007. *GAB Generalized Equation for Sorption Phenomena*. Food Bioprocess Technology, 1, 82-90.
- [5] Barbosa-Cánovas, G. V.; Veja-Mercado, H.; 1996. *Dehydration of Foods*, New York, International Thompson Publishing. pp. 29-100.
- [6] McMinn W. A. M.; Magee, T. R. A.; 1997. *Moisture sorption characteristics of starch materials*. Drying Technology, 15(5), 1527-1551.
- [7] Enrione, J. I.; Hill, S. E.; Mitchell, J. R.; 2007. *Sorption and Diffusional Studies of Extruded Waxy Maize Starch-Glycerol Systems*. Starch, 59, 1-9.