

EFEITO DO PROCESSAMENTO E DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE AVEIA

*Melicia Cintia Galdeano¹, Allan Eduardo Wilhelm¹, Maria Vitória Eiras Grossmann², Suzana Mali², Carlos Wanderlei Piler de Carvalho¹, Mariane Maria de Souza³

¹ Embrapa Agroindústria de Alimentos, EMBRAPA. ² Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias, UEL. ³ Departamento de Alimentos, UFRRJ
*melicia.galdeano@embrapa.br

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

Resumo

A característica hidrofílica dos biomateriais a base de amido resulta em alta instabilidade diante de diferentes condições ambientais. O amido de aveia, por possuir um conteúdo maior de lipídios, torna-se uma fonte interessante, uma vez que a hidrofobicidade aumentada pode atuar reduzindo sua capacidade de sorção de umidade. O objetivo do trabalho foi investigar as propriedades mecânicas de perfuração de filmes e laminados de amido de aveia, produzidos por *casting* e extrusão, respectivamente, plastificados com glicerol, sorbitol e ureia e armazenados em diferentes condições de umidade relativa. Mesmo com a presença do lipídio nativo, os materiais ainda mostraram instabilidade diante do aumento da umidade relativa, sendo observado um decréscimo na força e um aumento na deformação nos testes de perfuração.

Palavras-chave: *Extrusão; Casting; Plastificante; Perfuração.*

EFFECT OF PROCESSING AND ENVIRONMENTAL CONDITIONS IN THE MECHANICAL PROPERTIES OF OAT STARCH BIODEGRADABLE MATERIALS

Abstract

The hydrophilic character of starch-based biomaterials generates high instability under different environmental conditions. Oat starch shows an interesting alternative for starch films because it contains higher lipid content than other common starches. This increased hydrophobicity can act reducing the moisture sorption capacity. The objective of this study was to investigate the puncture mechanical properties of oat starch films and sheets produced by casting and extrusion, respectively, plasticized with glycerol, sorbitol and urea and stored at different relative humidity. Even with the presence of native lipid, the materials still showed instability upon increasing the relative humidity for storage. Under higher humidity, a decrease in strength and an increase in deformation in puncture tests were observed.

Keywords: *Extrusion; Casting; Plasticizer; Puncture.*

Publicações relacionadas:

GALDEANO, M.C.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F.; GARCÍA, M.A. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, v. 29, p. 532-538, 2009.

GALDEANO, M.C.; GROSSMANN, M.V.E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L.A.; GARCIA, M.A.; ZAMUDIO-FLORES, P.B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, v. 29, p. 492-498, 2009.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais plásticos convencionais produzidos a partir de polímeros sintéticos são inertes ao ataque de microrganismos. Esta propriedade faz com que esses materiais apresentem longa vida útil mas, por outro lado, ocasiona sérios problemas ambientais após o seu descarte. Essa realidade vem estimulando as pesquisas para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (MALI et al., 2010).

Entre os polímeros naturais, o amido tem sido bastante estudado. O amido apresenta comportamento termoplástico, mas, ao ser utilizado puro, forma filmes quebradiços e com baixa flexibilidade. Este problema pode ser resolvido pelo emprego de plastificantes (CHEN & LAI, 2008). O amido de

aveia é de particular interesse por possuir propriedades únicas como um teor lipídico até quatro vezes maior que outros amidos (GALDEANO et al., 2009). A presença deste material pode dificultar a sorção de umidade dos filmes e refletir em menor variação das propriedades mecânicas diante diferentes condições ambientais.

Dois processos tecnológicos são amplamente utilizados para produção de materiais biodegradáveis: um processo laboratorial úmido (*casting*), baseado na dispersão do amido em solução e, um processo a seco (extrusão), baseado nas propriedades termoplásticas do amido (SOUZA & ANDRADE, 2000). No processo de “*casting*” o polímero é dissolvido e aquecido e a solução resultante é transferida para um suporte, onde seca até total evaporação. Embora este processo apresente a vantagem de produzir filmes que podem ser submetidos a diversos testes, ele apresenta desvantagens em relação ao *scale up* industrial e ao alto custo de preparo das soluções (ZHAI et al., 2003).

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes por *casting* e laminados por extrusão de amido de aveia e investigar os efeitos do processamento e das condições ambientais nas propriedades mecânicas dos biomateriais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Extração do amido

A extração do amido de aveia foi realizada pela técnica proposta por Lim et al. (1992).

2.2 Produção dos filmes e laminados

Os filmes foram produzidos, segundo a técnica de *casting*, usando glicerol (20% p/p de amido), sorbitol (16% p/p de amido) e ureia (16% p/p de amido) como plastificantes. As dispersões de amido (2,7% sólidos) e o plastificante foram aquecidos até 80°C e mantidas por 10 minutos nesta temperatura, utilizando um viscoamílografo Brabender Pt 100 (Alemanha). As soluções filmogênicas foram espalhadas sobre a placa de acrílico e o material foi seco a 60 °C. A espessura dos filmes foi cerca de 100 µm. Os laminados foram produzidos através de duas passagens pelo extrusor. O amido e o plastificante (na mesma concentração usada para os filmes) foram condicionados a 20% de umidade e extrusados em equipamento monorosca (BEUTELSPACHER S.A., México) com canhão de 9 mm de diâmetro e matriz de 1 mm, L/D de 24,1, rotação do parafuso de 80 rpm e 4 zonas de temperaturas (50, 110, 110, 80 °C). Os peletes foram re-extrusados em extrusor monorosca (BEUTELSPACHER S.A.) com 30 mm de diâmetro, L/D 24,1 e matriz para filmes (200 mm × 1 mm). A temperatura de extrusão variou de acordo com o plastificante: glicerol (70, 125, 125, 125 °C), sorbitol (70, 110, 115, 110 °C) e ureia (80, 115, 115, 90 °C). A espessura dos laminados foi reduzida por uma calandra. Nos laminados com glicerol a espessura final foi 684 µm. Para os laminados com sorbitol e ureia, a espessura foi 1001 µm e 1216 µm, respectivamente. Esta diferença é inerente ao modo como os componentes são estruturados em cada matriz polimérica.

2.3 Caracterização dos materiais

2.3.1 Testes mecânicos de perfuração

Foram determinadas a força (N) e o deslocamento (mm) na perfuração utilizando um TA-TX2i Stable Micro Systems (Inglaterra). As amostras, equilibradas nas URs 11, 57, 76 e 90% por 48 h a 25 °C, foram perfuradas por um probe cilíndrico de 5 mm de diâmetro a uma velocidade de 0,8 mm/s.

2.3.2 Análise estatística

Realizou-se análise de variância (ANOVA) utilizando o programa STATISTICA 5.0 (Statsoft, Oklahoma). Diferenças significativas ($p \leq 0,05$) foram determinadas usando o teste de Tukey.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Força na perfuração

Os filmes e os laminados sofreram redução na força de perfuração com o aumento da UR, independente do tipo de plastificante utilizado (Figura 1). A presença de água ocasionou aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, resultando em decréscimo das interações intermoleculares e redução na força de perfuração (FORSSEL et al., 2009). O grau do decréscimo na força de perfuração foi dependente do tipo de plastificante. Massa molar, concentração, hidrofobicidade, configuração e número total de grupamentos hidroxilas dos plastificantes são fatores que podem afetar as interações entre os plastificantes e os polímeros, resultando nestas diferenças (CUQ et al., 1997).

Em geral não houve diferença entre os filmes plastificados com glicerol e sorbitol. Este comportamento pode ser atribuído às similaridades estruturais dos reagentes. Sob alta UR (90%), o efeito plastificante da água neutralizou o efeito dos reagentes, igualando as propriedades dos filmes. Filmes com ureia, em baixa UR (11%), apresentaram alta resistência de perfuração (31N), o que pode ser devido à formação de interações mais estáveis entre amido-ureia (CHUY & BELL, 2006).

Os laminados com ureia apresentaram-se frágeis sob 11% de UR. A presença de ureia não hidratada, em condição de baixa UR, pode explicar este comportamento. De acordo com Ma et al. (2005), cerca de 0,25 g de ureia ligam-se a 1 g de amido e, a ureia excedente agindo como um sólido enfraquece a estrutura, produzindo materiais quebradiços. Com o aumento do teor de água ocorre a dissolução da ureia, impedindo este efeito.

Os laminados foram mais resistentes à perfuração que os filmes, o que pode estar relacionado às espessuras dos materiais e não somente ao tipo de processo utilizado.

A técnica de *casting* evidenciou uma tendência diferenciada da observada para a extrusão em relação ao efeito de cada plastificante, indicando que os processos induzem respostas distintas.

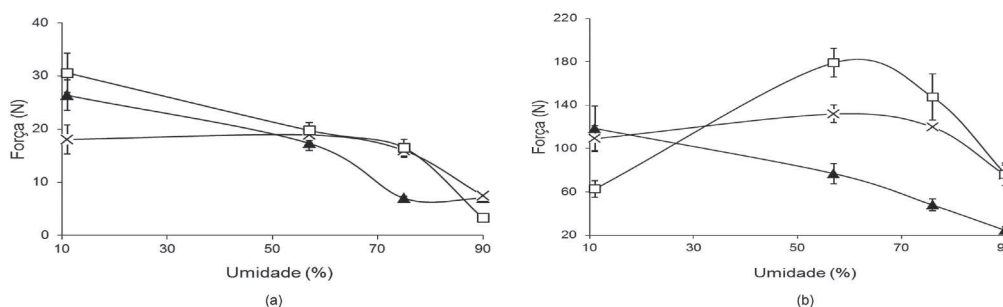


Figura 1. Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na força de perfuração em filmes (a) e laminados (b) de amido de aveia. ▲ glicerol, × sorbitol, □ ureia.

3.2 Deslocamento na perfuração

A deformação aumentou com o aumento da UR (Figura 2) devido à diminuição das interações intermoleculares. Os filmes mostraram baixa deformação (< 1,9 mm) em UR menor que 57%. A 76% de UR, os valores de deformação dos filmes encontraram-se entre 4,9 e 7,3 mm. Filmes com glicerol apresentaram os maiores valores, seguidos pelos filmes com ureia (sob UR de 90% a deformação foi 11,7 mm). Os laminados com glicerol apresentaram maior deformação. Sob 90% de UR, os laminados com ureia foram os mais deformáveis (10,1 mm), sendo nesta condição, a presença da água foi decisiva, como já discutido antes.

É possível evidenciar diferença na deformação dos materiais entre os processos de *casting* e extrusão. No primeiro, ocorreu uma estabilidade até alcançar 57% de UR, seguido de um aumento acentuado e, no segundo caso, o aumento obedeceu, em geral, a um comportamento linear.

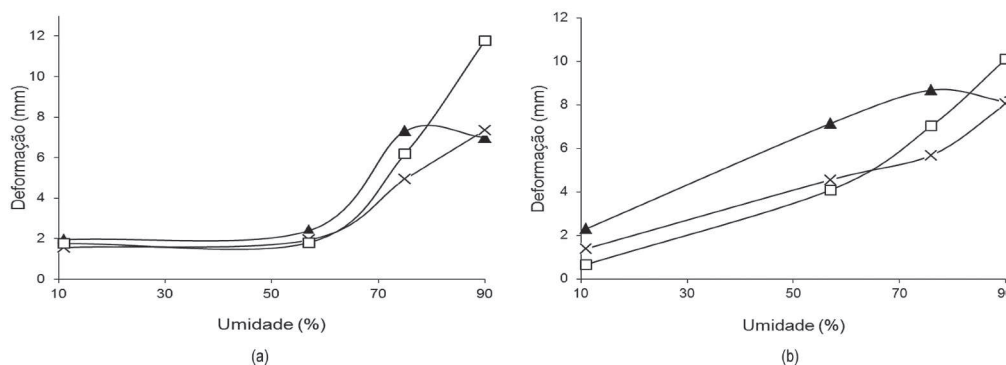


Figura 2. Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no deslocamento na perfuração em filmes (a) e laminados (b) de amido de aveia. ▲ glicerol, × sorbitol, □ ureia.

4 CONCLUSÃO

A presença dos lipídios nativos não foi suficiente para evitar as alterações nas propriedades mecânicas frente às diferentes condições ambientais. O sorbitol foi o plastificante mais efetivo, pois produziu materiais com propriedades mecânicas similares às dos outros plastificantes, embora tenha sido usado em menor concentração molar. Os processos utilizados apresentam diferenças nos parâmetros de funcionamento, como temperatura, esfriamento do material, tipo de fluxo, entre outros, o que poderia explicar as diferenças encontradas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à empresa SL Cereais e Alimentos pelo apoio na pesquisa.

REFERÊNCIAS

- CHUY, S.; BELL, L.N. Buffer pH and pK_a values as affected by added glycerol and sucrose. *Food Research International*, v.39, p.342-348, 2006.
- FORSSELL, P.M.; HULLEMAN, S.H.D.; MYLLARINEN, P.J.; MOATES, G.K.; PARKER, R. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers*, v.39, p.43-51, 1999.
- CHEN, C.H.; LAI, L.S. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocolloids*, v.22, p.15841-1595, 2008.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers thickness. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.45, n.3, p.622-626, 1997.
- GALDEANO, M.C.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F.; GARCÍA, M.A. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science & Engineering*, v.29, p.532-538, 2009.
- LIM, W.J.; LIANG, Y.T.; SEIB, P.A.; RAO, C.S. Isolation of oat starch from oat flour. *Cereal Chemistry*, v.69, n.3, p.233-236, 1992.
- MA, X.F.; YU, J.G.; MA, Y.B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. *Carbohydrate Polymers*, v.60, p.111-116, 2005.
- MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. ; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, p.137-156, 2010.

SOUZA, R.C.R.; ANDRADE, C.T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, n.1, p.24-30, 2000.

ZHAI, M.; YOSHII, F.; KUME, T. Radiation modification of starch-based plastic sheets. *Carbohydrate Polymers*, v.52, p.311-317, 2003.

EFEITO DO PROCESSAMENTO E DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS NA SORÇÃO DE UMIDADE DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE AVEIA

*Melicia Cintia Galdeano¹, Allan Eduardo Wilhelm¹, Maria Vitória Eiras Grossmann², Suzana Mali², Carlos Wanderlei Piler de Carvalho¹, Mariane Maria de Souza³

¹ Embrapa Agroindústria de Alimentos, EMBRAPA. ² Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias, UEL. ³ Departamento de Alimentos, UFRRJ
*melicia.galdeano@embrapa.br

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

Resumo

A principal desvantagem de materiais biodegradáveis a base de amido é sua característica hidrofílica, o qual resulta em baixa estabilidade sob diferentes condições ambientais. O maior teor de lipídio do amido de aveia poderia conferir característica mais hidrofóbica aos materiais, resultando em redução da capacidade de sorção de umidade. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de filmes e laminados de amido de aveia, produzidos por *casting* e extrusão, respectivamente, e plastificados com glicerol, sorbitol e ureia sob diferentes umidades relativas. Mesmo na presença de lipídio nativo, os materiais ainda mostraram instabilidade nas diferentes umidades de armazenagem. Os materiais plastificados com glicerol mostraram maior capacidade de sorção de água. Quando os dois processos (*casting* e extrusão) foram comparados foi observada tendência similar sobre o efeito final.

Palavras-chave: *Extrusão; Casting; Plastificante.*

EFFECT OF PROCESSING AND ENVIRONMENTAL CONDITIONS IN THE MOISTURE SORPTION OF OAT STARCH BIODEGRADABLE MATERIALS

Abstract

The main disadvantage of biodegradable starch-based materials is their hydrophilic character, which leads to low stability when these materials are submitted to different environmental conditions. The higher lipid content of oat starch could impart more hydrophobic characteristics to its materials, thereby could act reducing the moisture sorption capacity. The objective of this study was to investigate the behavior of oat starch films and sheets produced by casting and extrusion, respectively, plasticized with glycerol, sorbitol and urea and stored at different relative humidity. Even with the presence of native lipid, the materials still showed instability upon increasing the relative humidity for storage. Materials plasticized with glycerol showed higher water sorption capacity. When the two processes (casting and extrusion) were compared similar trends were observed on the final effects.

Keywords: *Extrusion; Casting; Plasticizer.*

Publicações relacionadas:

GALDEANO, M.C.; GROSSMANN, M.V.E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L.A.; GARCIA, M.A.; ZAMUDIO-FLORES, P.B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Materials Science & Engineering*, v.29, p.492-498, 2009.

1 INTRODUÇÃO

Apesar de fazerem parte de nosso dia-a-dia, os plásticos são parte significativa do volume de lixo presente em aterros. Esta realidade está estimulando o desenvolvimento de materiais alternativos para minimizar o impacto ambiental causado pelo seu uso excessivo (MALI et al. 2010).