Efeito do tempo e temperatura de armazenamento nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido de mandioca

Emanuelle Patrícia Costa Santos¹; Geany Peruch Camilloto²

1. Bolsista PIBIC/CNPq, Graduanda em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: emanuellepcs@gmail.com

2. Orientador, Departamento de Tecnologia, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: geanyperuch@yahoo.com.br

PALAVRAS-CHAVE: Bioplástico, amido, biopolímeros.

INTRODUÇÃO

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986).

Várias pesquisas vêm sendo realizadas para avaliar as propriedades funcionais de filmes de amido, destacando-se o amido de mandioca, no entanto, não foram encontrados estudos avaliando a influência do armazenamento nestas propriedades. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do tempo (0, 30 e 60 dias) e da temperatura (ambiente e refrigeração) de armazenamento de filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol sobre suas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor d'água.

MATERIAL E MÉTODOS

As soluções filmogênicas foram preparadas por meio da gelatinização da suspensão aquosa do amido de mandioca (8% m/v) e dos plastificantes glicerol e sorbitol (30% m/m) à temperatura de 70 a 72°C durante 3 min. Os filmes foram obtidos por processo *casting*, onde a solução filmogênica foi espalhada em placas de vidro e colocada para secar à temperatura ambiente.

Os filmes produzidos foram armazenados à temperatura ambiente e temperatura de refrigeração e submetidos à análise de espessura, propriedades mecânicas (ASTM, 2009) e permeabilidade ao vapor de água (ASTM, 2000) nos tempos 0, 30 e 60 dias.

Os resultados foram analisados por meio de Análise de Variância e comparação de médias por teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa Statistica 7.0.

RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO

Os filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol apresentaram-se, transparentes, incolores, homogêneos, contínuos e com bom aspecto após a secagem. Os filmes também se mostraram flexíveis e de fácil manuseio, o que se

deve ao efeito da adição dos plastificantes glicerol e sorbitol que atuam aumentando a mobilidade molecular e, consequentemente, a flexibilidade dos filmes.

A espessura média encontrada para os filmes plastificados com glicerol (FG) e sorbitol (FS) armazenados à temperatura de refrigeração (TR) e temperatura ambiente (TA) ao longo do tempo estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Espessura média dos filmes.

Filme/ Temperatura de armazenamento	Espessura (mm)		
	Tempo 0	Tempo 30	Tempo 60
FG_TA	0,095 ± 0,003	0,091 ± 0,009	0,087 ± 0,016
FS_TA	0,093 ± 0,010	0,085 ± 0,009	0,084 ± 0,002
FG_TR	0,095 ± 0,003	0,094 ± 0,005	0,086 ± 0,012
FS_TR	0,093 ± 0,010	0,090 ± 0,004	0,088 ± 0,010

O efeito do tempo e da temperatura de armazenamento sobre a espessura dos filmes não foi avaliado em função do processo de produção manual dos mesmos, o que impede o controle de erros experimentais.

Em relação as propriedades mecânicas dos filmes plastificados com glicerol (FG), a interação tempo*temperatura exerceu efeito significativo ($p < 0,05$) sobre a resistência máxima a tração (RMT) e porcentagem de alongamento na ruptura (AR) (Tabelas 2 e 3).

Tabela 2 - Efeito do tempo e da temperatura de armazenamento sobre a resistência máxima a tração (Mpa) dos filmes de amido plastificados com glicerol.

Tempo (dias)	Temperatura	
	Ambiente	Refrigeração
0	7,94 ± 2,76 ^{cA}	7,94 ± 2,76 ^{aA}
30	18,74 ± 2,47 ^{aA}	6,74 ± 1,98 ^{a,bB}
60	13,54 ± 1,22 ^{bA}	2,91 ± 1,43 ^{bB}

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e da mesma letra maiúscula nas linhas não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Tabela 3 - Efeito do tempo e da temperatura de armazenamento sobre a porcentagem de alongamento na ruptura dos filmes de amido plastificados com glicerol.

Tempo (dias)	Temperatura	
	Ambiente	Refrigeração
0	14,32 ± 2,61 ^{aA}	14,32 ± 2,61 ^{cA}
30	1,94 ± 0,49 ^{bB}	26,88 ± 7,44 ^{bA}
60	1,97 ± 1,05 ^{bB}	71,21 ± 19,59 ^{aA}

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e da mesma letra maiúscula nas linhas não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Para os FG armazenados à temperatura ambiente, a RMT foi maior e o AR foi menor ($p < 0,05$) nos tempos 30 e 60 dias, enquanto à temperatura de refrigeração a RMT foi diminuída e o AR foi aumentado ($p < 0,05$) com o tempo de armazenamento.

Ou seja, os filmes FG armazenados à temperatura ambiente mostraram-se mais resistentes com o tempo de armazenamento, enquanto aqueles armazenados à temperatura de refrigeração apresentaram-se mais flexíveis.

A temperatura e o tempo não influenciaram ($p > 0,05$) a resistência máxima à tração dos filmes de amido plastificados com sorbitol (FS), sendo a média da resistência de $11,85 \pm 3,76$ MPa. Apenas o tempo de armazenamento exerceu efeito significativo sobre a porcentagem de alongamento na ruptura dos FS's, os quais apresentaram menor flexibilidade ($p < 0,05$) nos tempos 30 e 60 dias quando comparados ao tempo 0 (Tabela 4).

Tabela 4 - Efeito do tempo de armazenamento sobre a porcentagem de alongamento na ruptura dos filmes de amido plastificados com sorbitol.

Tempo (dias)	Alongamento (%)
0	$37,40 \pm 5,14^a$
30	$25,49 \pm 3,74^b$
60	$14,37 \pm 5,49^b$

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

O aumento da resistência e redução do alongamento dos filmes com o tempo de armazenamento à temperatura ambiente, provavelmente ocorreu em função do processo de retrogradação do amido. Este efeito não foi observado nos filmes armazenados à temperatura de refrigeração.

Quando o amido gelatinizado é armazenado e resfriado, ele pode sofrer um fenômeno chamado retrogradação. A retrogradação é um processo no qual, acima da temperatura de transição vítrea, o amido amorfo ou o amido com baixo grau de ordenação, independente do teor de água, começa a se reassociar em um estado mais ordenado. O aumento gradual no teor de cristalinidade com o tempo vem acompanhado por mudanças no comportamento mecânico tais como aumento do módulo de tração, aumento da tensão máxima de ruptura e uma considerável diminuição do alongamento máximo do material (VAN SOEST et al, 1996; FORSSELL et al., 1999).

A Tabela 5 apresenta os resultados da permeabilidade ao vapor d'água (PVA) para FG e FS que foi influenciada apenas pelo tempo de armazenamento dos filmes.

Tabela 5 - Efeito do tempo de armazenamento sobre a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido plastificados com glicerol e sorbitol.

Tempo (dias)	PVA (g.mm/m ² .dia.KPa)	
	Filme com glicerol	Filme com sorbitol
0	$7,03 \pm 0,32^a$	$3,77 \pm 0,93^a$
30	$6,57 \pm 0,70^a$	$3,05 \pm 0,36^{a,b}$
60	$5,38 \pm 0,50^b$	$2,62 \pm 0,47^b$

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Observa-se que para ambos os filmes, a PVA foi menor ($p < 0,05$) no tempo 60 dias quando comparada do tempo 0. Este resultado pode ser explicado pelo fenômeno de retrogradação do amido, onde as moléculas de amido se reassociam através de ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada, que, sob condições favoráveis, pode formar uma estrutura novamente cristalina (VAN SOEST et al.; 1996), tornando os filmes menos permeáveis.

As alterações das propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de amido plastificados com glicerol e sorbitol durante o tempo de armazenamento em diferentes temperaturas, pode ter ocorrido em função das condições utilizadas no processo de obtenção dos filmes.

De acordo com Bader e Goritz (1994a, 1994b, 1994c), as condições de secagem influenciam as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de amido por modificar a estrutura cristalina dos mesmos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que as condições utilizadas no processo de produção dos filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol permitiram obter filmes contínuos e homogêneos, no entanto, os filmes produzidos têm suas propriedades mecânicas e de barreira alteradas com o tempo e temperatura de armazenamento.

REFERÊNCIAS

- ASTM - American Society for Testing and Materials. (2009). **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. D882-09. Philadelphia.
- ASTM – American Society Standard Testing and Materials. (2000). **Standard test method for water vapor transmission of materials**. E 96-00. Philadelphia.
- BADER, H. G.; GÖRITZ, D. Investigations on high amylose corn starch films. Part 1: Wide angle X-ray scattering (WAXS). **Starch/Stärke**, v. 46, n. 6, p. 229-232, 1994a.
- BADER, H. G.; GÖRITZ, D. Investigations on high amylose corn starch films. Part 2: Water vapor sorption. **Starch/Stärke**, v. 46, n. 7, p. 249-252, 1994b.
- BADER, H. G.; GÖRITZ, D. Investigations on high amylose corn starch films. Part 3: Stress strain behavior. **Starch/Stärke**, v. 46, n. 11, p. 435-439, 1994c.
- FORSSELL, P. M., HULLEMAN, S. H. D., MYLLÄRINEN, P. J., MOATES, G. K., PARKER, R. Ageing of Rubbery Thermoplastic Barley and Oat Starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 43-51, 1999.
- 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.
- VAN SOEST, J. J. G., BENES, K., De WIT, D., VLIEGENTHART, J.F.G. The Influence of Starch Molecular Mass on the Properties of Thermoplastic Starch. **Polymer**, v. 37, n. 16, p. 3543-3552, 1996.
- WURZBURG, O. B. Cross – linking starches. In: Wurzburg, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1986. p. 41-53.