

Efeito do Processamento e das Condições Ambientais nas Propriedades de Materiais Biodegradáveis de Amido de Aveia

Melicia Cintia Galdeano, Allan Eduardo Wilhelm
Embrapa Agroindústria de Alimentos, EMBRAPA

Maria Vitória Eiras Grossmann
Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias, UEL

Suzana Mali
Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Centro de Ciências Exatas, UEL

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 em relação a outros amidos, 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 o comportamento 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 de armazenagem, sendo observado um decréscimo na força e um aumento na deformação nos testes de perfuração. Em geral os biomateriais plastificados com glicerol apresentaram maior capacidade de sorção de água. O sorbitol foi o plastificante mais efetivo, pois produziu materiais com propriedades mecânicas similares aos outros plastificantes mesmo sendo usado em menor concentração molar. O processo de extrusão resultou em materiais finais com estruturas mais abertas e fragmentadas.

Palavras-chave: *Aveia, amido, plastificante.*

Effect of Processing and Environmental Conditions in the 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 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. Under higher humidity, a decrease in strength and an increase in deformation in puncture tests were observed. Biomaterials plasticized with glycerol showed higher water sorption capacity. Sorbitol was the most effective plasticizer because it led to materials with similar mechanical properties to other plasticizers even at lower molar concentrations. The extrusion process resulted in final materials with more open, fragmented structures.

Keywords: *Oat, starch, plasticizer.*

Introdução

Os materiais plásticos convencionais produzidos a partir de polímeros sintéticos são inertes ao ataque de microrganismos. Embora esta propriedade faça com que esses materiais apresentem um longo período de vida útil, por outro lado, ocasiona sérios problemas ambientais após o seu descarte, devido ao longo tempo necessário para a sua degradação. Essa realidade vem estimulando um grande número de pesquisas para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de fontes renováveis^[1].

Entre os polímeros naturais, o amido tem se tornado um dos candidatos mais promissores para produção de

biomateriais devido à combinação de preço atrativo, disponibilidade e renovabilidade^[2].

O amido apresenta comportamento termoplástico, no entanto, ao ser utilizado puro, forma filmes quebradiços e com baixa flexibilidade. Este problema pode ser parcialmente resolvido pelo emprego de plastificantes. O plastificante interfere na associação entre as cadeias resultando em aumento da flexibilidade, ocasionando, no entanto, um decréscimo da resistência mecânica devido as suas características hidrofílicas^[3].

Entre os amidos de cereais, o de aveia é de particular interesse, por possuir propriedades únicas, como um

teor lipídico até quatro vezes maior que o encontrado em amidos de cereais comuns^[4]. A presença do material hidrofóbico pode dificultar a sorção de umidade dos filmes e refletir em menor variação das propriedades mecânicas diante diferentes condições ambientais. Estudos já avaliaram a incorporação de lipídios em filmes de amido e de proteína^[5,6] com o objetivo de reduzir a hidrofobicidade dos materiais. No entanto, esta incorporação é difícil, uma vez que ocorre a incompatibilidade entre os compostos, tornando-se necessária a adição de agentes emulsificantes para que não ocorra a separação de fases. Como na aveia os lipídios estão complexados com a amilose, esta separação de fases tende a não ocorrer^[7].

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^[8,9].

No processo de “*casting*” o polímero é dissolvido em solvente e aquecido e a solução resultante é transferida para um suporte, onde seca até total evaporação^[10]. 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^[11].

A maior parte da produção de filmes sintéticos é feita por extrusão. Esta tecnologia é mais atrativa, pois oferece todas as vantagens associadas ao sistema contínuo de produção, incluindo versatilidade, baixo custo operacional e necessidade de menos espaço por unidade de operação^[12].

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 dos biomateriais.

Materiais e Métodos

Extração do amido

A farinha de aveia utilizada foi doada pela SL Cereais e Alimentos LTDA. A extração do amido de aveia foi realizada pela técnica de baixo cisalhamento, proposta por Lim et al.^[13].

Produção dos filmes e laminados

Filmes

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. Todos os plastificantes foram testados em ensaios preliminares para determinar o nível mínimo de adição necessário para formação de filmes homogêneos, flexíveis e sem rachaduras.

As dispersões de amido (2,7% sólidos) e o plastificante foram aquecidas até 80 °C (3 °C/min) e mantidas por 10 minutos nesta temperatura, utilizando um viscoamílografo Brabender Pt 100 (Alemanha). As soluções filmogênicas foram espalhadas sobre uma placa

de acrílico e o material foi seco em estufa com circulação de ar a 60 °C. A espessura final dos filmes foi cerca de 100 µm.

Laminados

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. de C.V., México) com canhão de 9 mm de diâmetro e matriz de 1 mm, razão L/D de 24,1, rotação do parafuso de 80 rpm e 4 zonas de temperaturas (50, 110, 110, 80 °C) para obtenção dos peletes. Estes foram cortados e re-extrusados, para obtenção dos laminados, em extrusor monorosca (BEUTELSPACHER S.A. de C.V.) com 30 mm de diâmetro, razão L/D 24,1 e matriz retangular para filmes de 200 mm de largura × 1 mm de espessura. A temperatura de extrusão variou de acordo com o plastificante (Quadro 1). A espessura dos laminados foi reduzida por uma calandra de 4 rolos. 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.

Caracterização dos biomateriais

Solubilidade em água

Os materiais cortados (2 × 3 cm) foram secos a 40 °C, por 7 dias, e armazenados em umidade relativa de 0% em dessecador com cloreto de cálcio anidro. Após 10 dias, as amostras foram pesadas e submergidas em água (25 °C) por 24 h. Depois de descartada a fase líquida, os pesa-filtros foram secos a 105 °C / 24 h. A solubilidade foi calculada como porcentagem de matéria seca solubilizada^[14].

Cinética de sorção

As curvas de cinética de sorção de umidade foram determinadas de acordo com Mali et al.^[15] Os materiais cortados (0,5 × 0,5 cm) foram deixados por 20 dias em dessecador com cloreto de cálcio anidro e depois condicionados nas umidades relativas (URs) de 11, 32, 57, 76 e 90% utilizando cloreto de lítio, cloreto de magnésio, brometo de sódio, cloreto de sódio e cloreto de bário, respectivamente. Os pesos foram anotados a cada hora e o conteúdo de umidade foi determinado pela secagem em estufa a 105 °C. Os dados de sorção de umidade foram ajustados de acordo com o modelo de Peleg: $M_{(t)} = m_0 + (t / (k_1 + k_2 t))^{[16]}$, onde M_t é a umidade após o tempo, m_0 é o conteúdo de umidade inicial, k_1 é a

Quadro 1. Temperaturas das zonas do extrusor para processamento dos laminados (°C).

Plastificante	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
Glicerol	70	125	125	125
Sorbitol	70	110	115	110
Ureia	80	115	115	90

constante de velocidade de Peleg ($h / (g \text{ água} / g \text{ sólidos})$) e k_2 é a constante de capacidade de Peleg ($g \text{ água} / g \text{ sólidos}$).

Testes mecânicos de perfuração

Foram determinadas a força (N) e o deslocamento (mm) na perfuração utilizando um analisador de textura TA-TX2i Stable Micro Systems (Inglaterra). As amostras, equilibradas nas URs 11, 57, 76 e 90% por 48 h a 25 °C, foram cortadas em formato quadrangular (40 × 40 mm) e fixadas sobre a base do equipamento com o auxílio de uma fita adesiva. Um probe cilíndrico (SMS P/5) de 5 mm de diâmetro foi usado para perfurar o material a uma velocidade de 0,8 mm/s. A força na ruptura e o deslocamento foram obtidos diretamente da curva força vs deslocamento. Os testes foram realizados com 25 corpos-de-prova para cada condição.

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.

Resultados e Discussão

Solubilidade em água

Os resultados de solubilidade em água dos filmes e laminados de amido de aveia estão apresentados na Tabela 1. Não foi verificada diferença significativa na solubilidade entre os filmes plastificados com glicerol, sorbitol e ureia, os quais mostraram valores entre 17,0 e 21,5%. Para os laminados, houve diferença ($p \leq 0,05$) entre os plastificantes estudados. O menor valor reportado, para os que continham ureia, pode estar relacionado à maior estabilidade das interações ocasionada pela presença dos grupamentos amino, como também à sua maior espessura (1216 μm). Hollo et al.^[17], investigando a interação entre amido e ureia, verificaram a ocorrência de um complexo amido-ureia, sendo que este apresentou características não higroscópicas, o que também pode explicar a menor solubilidade.

Comparando os processos de produção, verificou-se que os laminados plastificados com glicerol e com sorbitol, apesar de mais espessos, foram mais solúveis que os respectivos filmes. Isto pode estar relacionado à degradação parcial das cadeias poliméricas ocasionadas durante o processo de extrusão^[18].

Carvalho et al.^[19] verificaram por cromatografia de alta eficiência por exclusão de tamanho (HPSEC) que a degradação sofrida pela cadeia polimérica durante a

extrusão é influenciada pela umidade, temperatura e presença de plastificante; o aumento no teor de plastificante e a diminuição da temperatura reduzem a degradação. Provavelmente, este é o motivo pelo qual, neste trabalho, os laminados com ureia não apresentaram diferença de solubilidade em relação aos filmes. Sob base molar, o teor de ureia utilizado (0,267 mol/100 g de amido) foi maior que os dos demais plastificantes (0,137 mol/100 g de amido para o glicerol e 0,217 mol/100 g de amido para o sorbitol). Também, a temperatura de extrusão para a produção dos laminados plastificados com ureia foi menor que as utilizadas nos laminados com glicerol e com sorbitol (Quadro 1). Estes efeitos somados podem ter reduzido a degradação polimérica nos laminados com ureia.

Cinética de sorção de água

As curvas de sorção de umidade dos filmes e dos laminados de amido de aveia *versus* o tempo de exposição, em diferentes URs, estão apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente e os parâmetros do modelo de Peleg são mostrados no Quadro 2.

É possível diferenciar, claramente, duas zonas evidenciando as diferentes cinéticas de sorção; uma sorção de umidade mais rápida nos estágios iniciais (primeiras 10 horas) e uma menor quantidade de água sorvida durante o prolongamento do tempo.

Para os filmes (Figura 1) armazenados até 76% de UR, o teor de umidade alcançou um platô, indicando que eles se equilibraram com a UR de armazenagem. Este comportamento não foi verificado para os filmes armazenados a 90% de UR e para os laminados armazenados acima de 57% de UR (Figura 2), nos quais foi verificada ainda uma tendência de aumento do teor de água depois de 72 e 96 h, respectivamente.

O tempo de equilíbrio da umidade e o teor de água adsorvida foram influenciados pela UR de armazenagem e o tipo de plastificante; a Figura 1 mostra que filmes armazenados sob 90% de UR necessitam de maior tempo para alcançar o equilíbrio, como também apresentam maior teor de umidade.

Para melhorar a investigação sobre o comportamento de sorção de cada plastificante, os teores de umidade foram ajustados usando o modelo de Peleg. Neste modelo, o parâmetro k_1 é relacionado à transferência de massa, sendo que quanto menor k_1 , maior a velocidade inicial de sorção de umidade. k_2 é relacionado à capacidade de sorção de água e, quanto menor k_2 , maior a capacidade de sorção.

Em relação aos filmes (Quadro 2), observa-se que os materiais plastificados com glicerol apresentaram os menores valores para k_1 em menores URs (11 e 32%). Esta maior velocidade de sorção do glicerol pode estar relacionada ao seu menor tamanho facilitando sua incorporação na matriz polimérica em relação aos demais plastificantes. Em URs maiores que 57%, os filmes com glicerol continuaram apresentando valores baixos de k_1 . Em toda faixa de UR estudada (11% a 90%), os filmes com sorbitol foram os que adsorveram mais lentamente, apresentando o maior k_1 . Este comportamento pode ser explicado pelo provável efeito antiplastificante (forte

Tabela 1. Solubilidade em água dos filmes e dos laminados de amido de aveia.

Plastificante	Solubilidade (%)	
	Filmes	Laminados
Glicerol	17,0 ^a	23,4 ^a
Sorbitol	21,2 ^a	28,6 ^b
Ureia	21,5 ^a	20,4 ^c

Médias com letras diferentes na coluna indicam diferença em nível de $p \leq 0,05$ pelo teste de tukey.

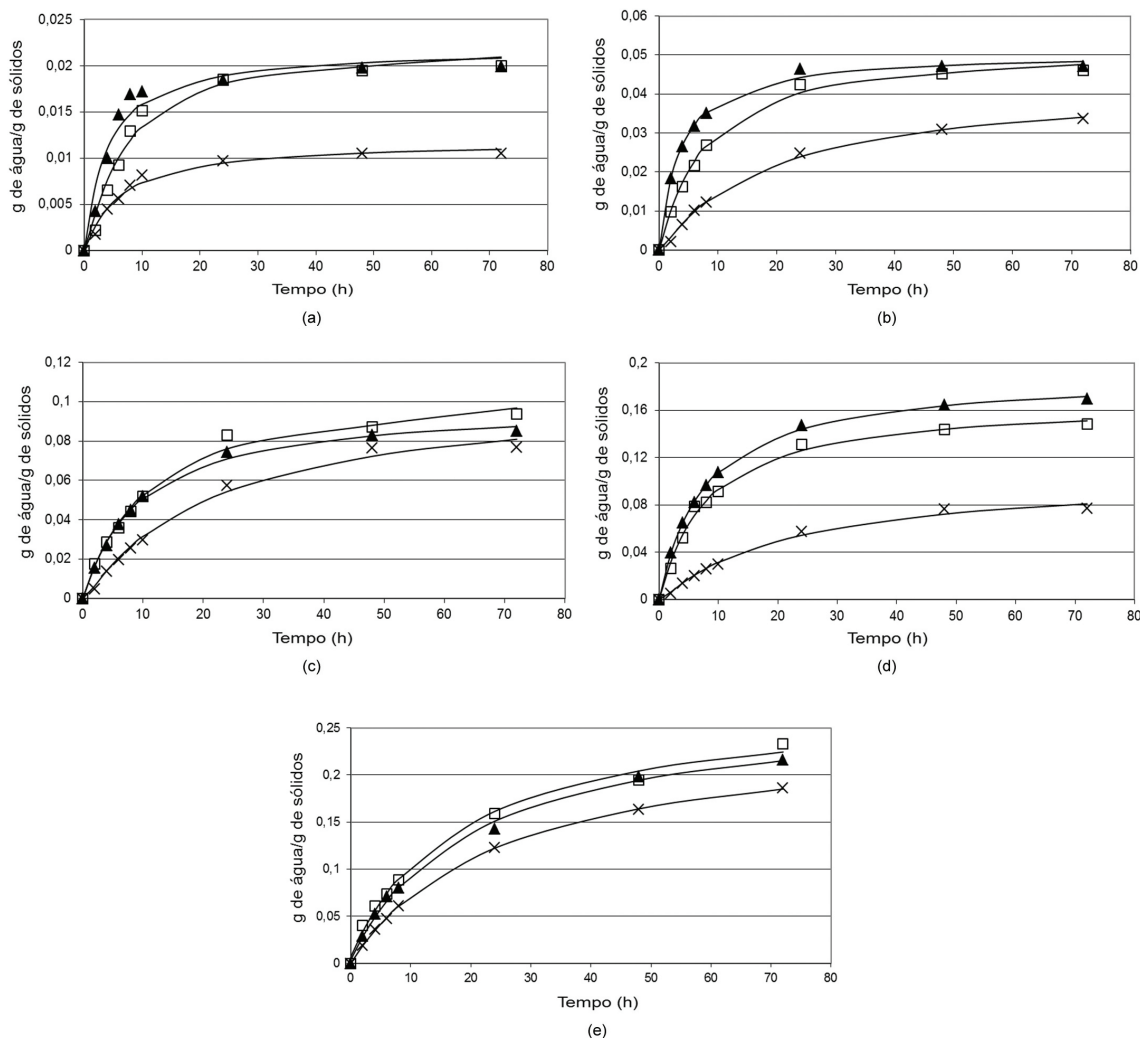


Figura 1. Curvas de sorção de umidade dos filmes de amido de aveia em diferentes URs: 11% (a), 32% (b), 57% (c), 76% (d) e 90% (e). ▲ glicerol, × sorbitol, □ ureia. As linhas são derivadas do modelo Peleg.

interação com amido) deste reagente. Similar ao que foi reportado por Mali et al.^[15], os filmes com glicerol mostraram maior velocidade e capacidade de sorção de água que os filmes com sorbitol. Os filmes com sorbitol apresentaram um efeito antiplastificante em condições de baixa quantidade de água disponível (UR < 32%), mostrando as menores velocidade e capacidade de sorção. Segundo Godbillot et al.^[20], abaixo desta UR, amostras plastificadas com sorbitol mostram baixo teor de água, provavelmente devido à competição do plastificante com a água em sítios de ligação do amido. Acima de 32% de UR, as amostras plastificadas apresentam maior teor de umidade devido à hidratação intrínseca do sorbitol.

Para os laminados, em todas as URs, os materiais plastificados com glicerol apresentaram menores k_1 e k_2 , seguidos pelos laminados plastificados com ureia e os com sorbitol. Somente a 90% de UR, os materiais com ureia mostraram maior capacidade de sorção que os laminados com glicerol. As explicações para estas diferenças podem estar relacionadas ao tamanho da

molécula do plastificante, presença de grupamentos aminos da ureia e/ou efeito antiplastificante do reagente.

Comparando *casting* e extrusão, é possível observar que os filmes apresentaram menor capacidade de sorção de água que os laminados. Segundo Lai e Padua^[21] a microestrutura orientada dos filmes produzidos por *casting*, consistindo de estruturas intimamente empacotadas, pode ser responsável pela menor sorção de água desses materiais.

Força na perfuração

Conforme o aumento da UR, os filmes e os laminados de amido de aveia sofreram redução na força de perfuração, independente do tipo de plastificante utilizado (Figura 3). Comportamento similar foi observado por Lawton^[22]. A presença de água ocasionou aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, resultando em decréscimo das interações intermoleculares e redução na força de perfuração dos materiais^[23].

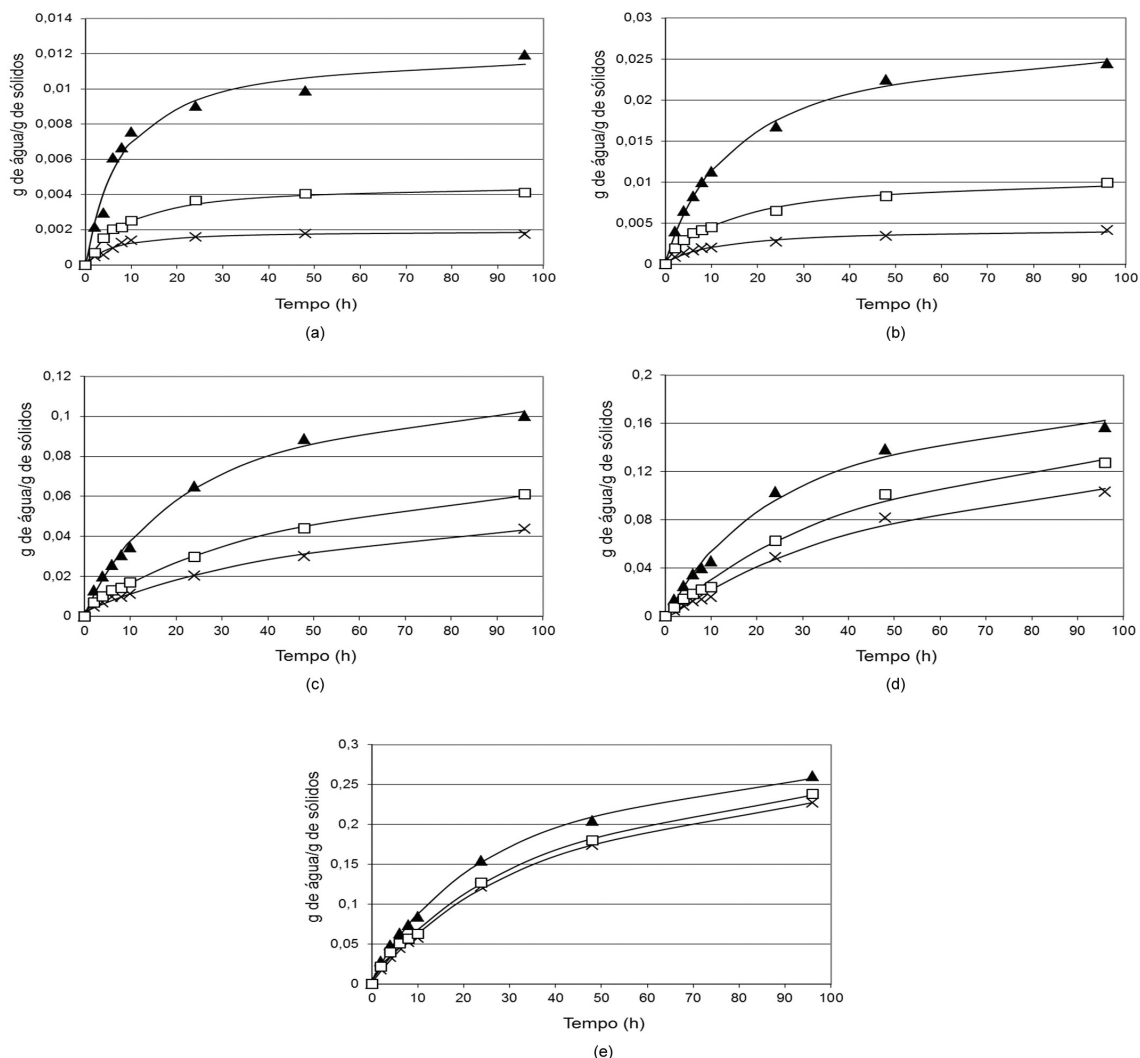


Figura 2. Curvas de sorção de umidade dos laminados de amido de aveia em diferentes URs: 11% (a), 32% (b), 57% (c), 76% (d) e 90% (e). ▲ glicerol, × sorbitol, □ ureia. As linhas são derivadas do modelo Peleg.

O grau do decréscimo na força de perfuração foi dependente do tipo de plastificante. Massa molar, concentração, hidrofiliicidade, 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^[24].

Para os filmes com ureia, a força de ruptura diminuiu com o aumento da UR todos os tratamentos. Para os filmes com glicerol, não houve alteração na força entre as URs de 76 e 90% e, para os filmes com sorbitol, não foi observado redução na força de perfuração entre 11 e 57% de UR.

Em geral não houve diferença entre os filmes plastificados com glicerol e sorbitol, exceto a 75% de UR, onde os filmes com glicerol foram menos resistentes. Este comportamento pode ser atribuído às similaridades estruturais dos reagentes^[24]. 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), com a força igualada à dos filmes com glicerol, o que pode ser devido à formação de interações mais estáveis entre amido-ureia^[25]. Sob alta UR (90%), tornaram-se os mais fracos. O alto valor de sorção de água comparado com os demais filmes plastificados (Quadro 2) pode ser responsável por esta menor resistência.

Filmes de amido de aveia plastificados com glicerol foram mais resistentes (17,32N) que filmes de amido de amaranto plastificados com glicerol (2,3N)^[26], armazenados a 57% de UR. O efeito “protetor” do lipídio sobre a sorção de água dos filmes pode ser responsável por esta maior resistência do amido de aveia.

Para os laminados, observa-se, também, que o aumento da UR reduziu a força de perfuração dos materiais. Nos materiais plastificados com glicerol, a força reduziu em todas as URs e, para os laminados com sorbitol não foi verificada alteração entre 11 e 57% de

Quadro 2. Parâmetros do modelo de Peleg^a dos filmes e laminados de amido de aveia.

Umidade Relativa (%)	FILME			LAMINADO		
	Plastificante			Plastificante		
	Glicerol	Sorbitol	Ureia	Glicerol	Sorbitol	Ureia
11						
k_1	158,80	472,05	290,95	586,38	2771,53	1697,89
k_2	43,69	81,13	43,89	79,56	497,39	211,62
R ²	0,97	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99
32						
k_1	69,11	417,39	145,72	550,79	2892,82	1378,40
k_2	19,68	22,74	19,71	35,41	235,75	94,86
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
57						
k_1	91,82	200,22	99,89	193,55	969,24	603,16
k_2	9,98	9,17	8,89	7,83	14,33	11,02
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
76						
k_1	40,24	45,42	45,33	130,37	340,99	260,73
k_2	5,26	5,85	6,32	4,70	5,62	4,86
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
90						
k_1	74,30	99,94	67,71	90,36	132,09	128,17
k_2	3,70	4,02	3,66	3,02	3,07	2,98
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

$$^a M(t) = m_{0+} (t / (k_1 + k_2 t)).$$

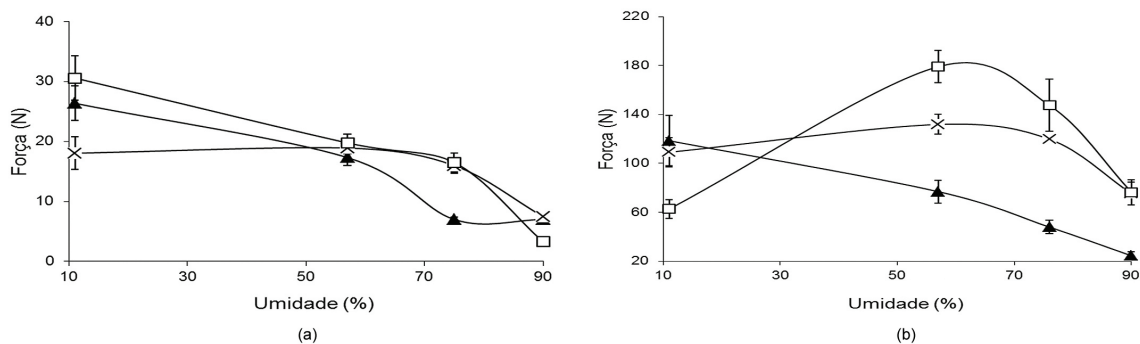


Figura 3. Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante na força de perfuração em filmes (a) e laminados (b) de amido de aveia. ▲ glicerol, × sorbitol, □ ureia.

UR. 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.^[27], cerca de 0,25 g de ureia ligam-se a 1 g de amido e, a ureia excedente agindo como um sólido (alto ponto de fusão), com pouca flexibilidade interna, enfraquece a estrutura, produzindo materiais quebradiços. Com o aumento do teor de água ocorre a dissolução total da ureia, impedindo este efeito.

Sob maiores URs (90%), os laminados com ureia e com sorbitol apresentaram a maior força de perfuração, justificada pela maior espessura desses materiais (1001 e 1216 μm para laminados plastificados com sorbitol e com ureia, respectivamente), em relação aos laminados plastificados com glicerol (684 μm). Sob 57 e 76% UR, houve diferença entre os três plastificantes, sendo ureia mais forte que sorbitol e que glicerol, concordando com os dados de cinética.

Comparando os dois processos de produção, nota-se que os laminados foram mais resistentes à perfuração que os filmes. Entretanto, esta diferença pode estar relacionada às espessuras dos materiais e não somente ao tipo de processo utilizado. Nos testes de perfuração, o valor de espessura não é considerado para o cálculo do resultado final.

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.

Deslocamento na perfuração

A variação de UR, em geral, afetou a capacidade de deformação dos filmes e dos laminados de amido de aveia. A deformação aumentou com o aumento da UR (Figura 4) devido ao aumento da mobilidade das cadeias

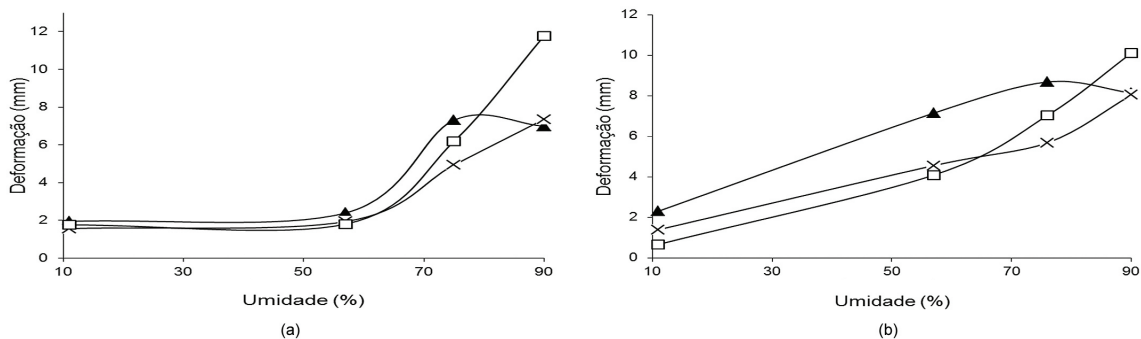


Figura 4. Efeito da umidade relativa e tipo de plastificante no deslocamento na perfuração em filmes (a) e laminados (b) de amido de aveia. ▲ glicerol, × sorbitol, □ ureia.

e a diminuição das interações moleculares, como também observado por Mali et al.^[15].

Para os filmes, não houve alteração entre as URs de 11 e 57%. Com o aumento da UR de 76 para 90%, os filmes com glicerol não alteraram sua deformação. Sob UR menor que 57%, todos os filmes mostraram baixa deformação (máximo 1,9 mm). 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.

Os resultados mostraram forte efeito plastificante da ureia a 90% de UR, os quais produziram filmes com os mais altos níveis de deformação (11,7 mm), o que pode estar relacionado com a alta capacidade desses filmes em sorver água, como visto anteriormente pelo menor valor de k_2 (Quadro 2). Nesta condição de UR, a água impediu a dissolução de toda a ureia, resultando em maior deformação em relação aos filmes com polióis.

Os laminados com glicerol mostraram-se mais homogêneos e apresentaram maior deformação. Os laminados com ureia, em menores UR (11%) apresentaram menor deformação. Estes comportamentos podem estar relacionados com a maior sorção de água do glicerol e a rigidez da ureia em condições de pouca água disponível (baixa UR). Sob 90% de UR, os laminados com glicerol e com sorbitol apresentaram deformação menor (8,1 mm) que os laminados com ureia (10,1 mm), o que está de acordo ao que já vem sendo discutido, sendo que, nesta condição, a presença da água foi decisiva para aumentar a deformação destes materiais.

É possível evidenciar clara 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.

Conclusão

O amido de aveia mostra-se um material interessante na formulação de filmes e laminados. No entanto, a presença dos lipídios nativos não é suficiente para evitar as alterações nas propriedades mecânicas frente às diferentes condições ambientais. Esperava-se obter um bom desempenho da ureia como plastificante devido a sua capacidade de complexação (covalente) com o amido

e também de formação de ligações de hidrogênio mais fortes e estáveis. Porém, os materiais plastificados com este composto apresentaram propriedades similares às dos filmes plastificados com os polióis, mesmo sendo usado em alta concentração molar (dobro da concentração do sorbitol). Pela análise geral, os biomateriais plastificados com glicerol apresentaram maior velocidade e capacidade de sorção de água. No entanto, o sorbitol foi mais efetivo, pois produziu materiais com propriedades mecânicas similares às dos outros plastificantes, embora tenha sido usado em menor concentração molar. O processo de extrusão resultou na formação de estruturas mais abertas ou fragmentadas, o que é confirmado pela maior solubilidade e capacidade de sorção de água. Os processos utilizados apresentam diferenças nos parâmetros de funcionamento, como temperatura, esfriamento do material produzido, tipo de fluxo, entre outros, o que poderia explicar as diferenças encontradas.

Referências Bibliográficas

- Mali, S.; Grossmann, M. V. E. & Yamashita, F. - *Semina: Ciênc Agrar*, **31**, p.137 (2010).
- Tang, X. Z.; Kumar, P.; Alavi, S. & Sandeep, K. P. - *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **52**, p.426 (2012). <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2010.500508>
- Chen, C-H. & Lai, L-S. - *Food Hydroc.*, **22**, p.1584 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.11.006>
- Galdeano, M. C.; Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F. & Garcia, M. A. - *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, p.532 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.034>
- Lodha, P. & Netravali, A. N. - *Polym. Degr. Stab.*, **87**, p.465 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.09.011>
- Petersson, M. & Stading, M. - *Food Hydroc.*, **19**, p.123 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.04.021>
- Wang, L. Z. & White, P. J. - *Cereal Chem.*, **71**, p.263 (1994).
- Souza, R. C. R. & Andrade, C. T. - *Polímeros*, **10**, p.24 (2000). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282000000100006>
- Gross, R. A. & Kalra, B. - *Science*, **297**, p.803 (2002). <http://dx.doi.org/10.1126/science.297.5582.803>
- Gennadios, A.; Park, S. K.; Ju, Z. Y. & Hettiarachchy, N. S. - "Protein - Based films and coatings", CRC Press, London (2002). <http://dx.doi.org/10.1201/9781420031980>

11. Zhai, M.; Yoshii, F. & Kume, T. - *Carbohydr. Polym.*, **52**, p.311 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00292-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00292-8)
12. Sothornvit, R.; Olsen, C. W.; Mchugh, T. H. & Krochta, J. M. - *J. Food Eng.*, **78**, p.855 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.002>
13. Lim, W. J.; Liang, Y. T.; Seib, P. A. & Rao, C. S. - *Cereal Chem.*, **69**, p.233 (1992).
14. Gontard, N.; Guilbert, S. & Cuq, J-L. - *J. Food Sci.*, **57**, p.190 (1992). <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb05453.x>
15. Mali, S.; Sakanaka, L. S.; Yamashita, F. & Grossmann, M. V. E. - *Carbohydr. Polym.*, **60**, p.283 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.01.003>
16. Peleg, M. J. - *Food Sci.*, **53**, p.1219 (1988). <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>
17. Hollo, J.; Fodor, L. & Gal, S. - *Starch-Stärke*, **31**, p.303, (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/star.19790310906>
18. Avérous, L.; Frigant, C. & Moro, L. - *Starch-Stärke*, **53**, p.368 (2001).
19. Carvalho, A. J. F.; Zambon, M. D.; Curvelo, A. A. S. & Gandini, A. - *Polym. Degr. Stab.*, **79**, p.133, (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00265-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00265-3)
20. Godbillot, L.; Dole, P.; Joly, C.; Rogé, B. & Mathlouthi, M. - *Food Chem.*, **96**, p.380 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.054>
21. Lai, H-M. & Padua, G. W. - *Cereal Chem.*, **75**, p.194 (1998). <http://dx.doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.2.194>
22. Lawton, J. W. - *Cereal Chem.*, **81**, p.1 (2004). <http://dx.doi.org/10.1094/CCHEM.2004.81.1.1>
23. Forssell, P. M.; Hulleman, S. H. D.; Myllarinen, P. J.; Moates, G. K. & Parker, R. - *Carbohydr. Polym.*, **39**, p.43 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00128-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00128-3)
24. Cuq, B.; Gontard, N.; Cuq, J. L. & Guilbert, S. - *J. Agric. Food Chem.*, **45**, p.622 (1997). <http://dx.doi.org/10.1021/jf960352i>
25. Chuy, S. & Bell, L. N. - *Food Res. Int.*, **39**, p.342 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2005.08.006>
26. Tapia-Blacido, D.; Sobral, P. J. & Menegalli, F. C. - *J. Food Eng.*, **67**, p.215 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.054>
27. Ma, X. F.; Yu, J. G. & Ma, Y. B. - *Carbohydr. Polym.*, **60**, p.111 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.029>

Enviado: 28/11/12
Reenviado: 21/01/13
Aceito: 18/02/13