

REOLOGIA DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO INCORPORADOS COM CERA DE
ABELHAB. R. Luchesi^{1,*}, F. K. V. Moreira², J. M. Marconcini³

¹ Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Rodovia Washington Luís, km 235, CEP 13565-905, São Carlos, São Paulo

² Departamento de Engenharia de Materiais, Rodovia Washington Luís, km 235, CEP 13565-905, São Carlos, São Paulo

³ Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo

* Autor correspondente, e-mail: luchesi.bruno@gmail.com

Resumo: Avaliar o comportamento reológico de géis de amido de milho incorporados com cera de abelha é um passo importante na obtenção de filmes poliméricos destes componentes por *casting* contínuo. A análise reológica mostrou que os géis são pseudoplásticos e que a incorporação de cera de abelha ao amido de milho reduziu a capacidade de suas cadeias de recuperar uma deformação introduzida por solicitação mecânica. Dessa forma, teores crescentes de cera alteram o comportamento reológico do amido durante o *casting* contínuo.

Palavras-chave: *casting* contínuo, amido de milho, cera de abelha, reologia.

REOLOGY OF BEESWAX INCORPORATED CORN STARCH GELS

Abstract: Evaluating the rheological behavior of corn starch gels incorporated by beeswax is an important step in obtaining polymeric films of these components by continuous casting. The rheological analysis showed that the gels are pseudoplastic and that the incorporation of beeswax to corn starch reduced the ability of their chains to recover a strain introduced by mechanical stress. Thus, increasing wax content alters the rheological behavior of starch during continuous casting.

Keywords: continuous casting, corn starch, beeswax, rheology.

1. Introdução

Filmes de amido têm sido encarados como alternativas aos polímeros tradicionais não-biodegradáveis no uso como embalagens, uma vez que é biodegradável, abundante, possui baixo custo e fácil processamento. Amidos são formados principalmente por amilose, sua porção linear, e amilopectina, sua porção ramificada, ambas formadas por unidades de glucose e com alta massa molar (MOLAVI et al, 2015; MONTERO et al, 2016). No entanto, a estrutura química das cadeias de amido torna estes filmes susceptíveis à ação da água, uma vez que os grupos polares hidroxila das glucoses interagem com a água, retendo-a. Logo, para aplicar filmes de amido como embalagens, é necessário que um componente hidrofóbico seja adicionado para reduzir a interação com a água. Nesse contexto, a cera de abelha surge como uma alternativa, uma vez que é um lipídeo resistente à ação da água. Essa cera é composta por mais de 300 componentes, sendo 67% (m/m) ésteres, 14% (m/m) hidrocarbonetos e 12% (m/m) ácidos graxos (TULLOCH, 1972).

O *casting* contínuo surge como uma técnica em escala pré-industrial altamente produtiva para a obtenção de filmes de amido. Neste processo, a solução filmogênica de amido, também chamada de gel, é vertida sobre um substrato móvel que a conduz sob uma faca com altura determinada, formando, assim, uma lâmina úmida. Esta lâmina é levada pelo substrato através de estufas, responsáveis por evaporar a água da solução e formar o filme seco de amido. A figura 1 mostra um esquema do processo de *casting* contínuo.

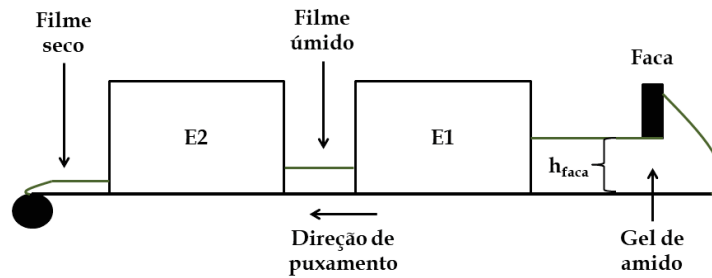


Figura 1. Esquema representativo da técnica de *casting* contínuo.

É de interesse avaliar o comportamento reológico dos géis durante a passagem sob a faca. O presente trabalho busca avaliar esse comportamento através da análise reológica de três formulações de amido com e sem a incorporação de cera de abelha.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Amido de milho (72% m/m amilopectina e 28% m/m amilose, Ingredion, São Paulo, Brasil), glicerol (99,5% de pureza, Dinâmica Contemporânea LTDA, Diadema, Brasil) e cera de abelha comercial (100% de pureza, Wendel & Mecca Produtos Naturais, São Carlos, Brasil) foram usados na obtenção dos filmes.

2.2. Obtenção dos géis de amido de milho incorporados ou não com cera de abelha

A figura 2 mostra um fluxograma da metodologia adotada.

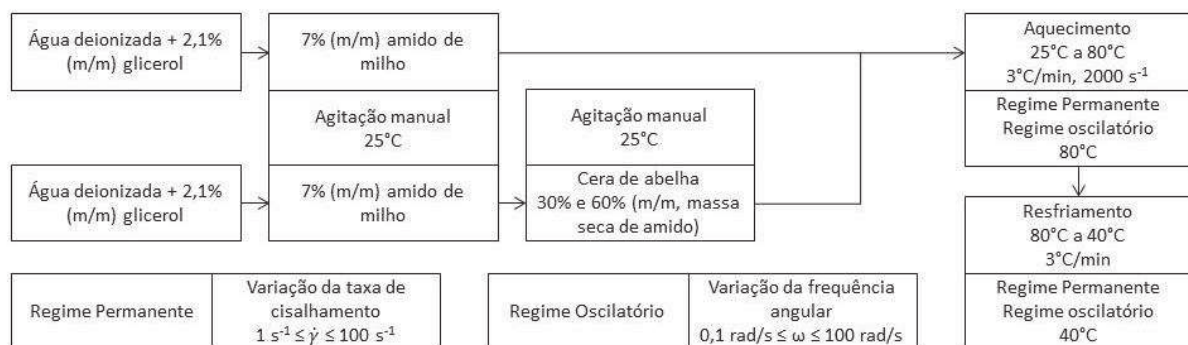


Figura 2. Fluxograma da metodologia adotada para os ensaios reológicos.

As formulações foram denominadas de AM (amido de milho puro), 30C (amido de milho incorporado com 30%, m/m, de cera de abelha) e 60C (amido de milho incorporado com 60%, m/m, de cera de abelha).

3. Resultados e Discussão

As curvas de $\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}$ para 40°C (figura 03a) e 80°C (figura 3b) para o intervalo de taxa de cisalhamento analisado mostram que todos os géis, independente da temperatura, são pseudoplásticos, uma vez que a viscosidade reduz-se com o aumento da taxa. Dessa forma, pode-se relacionar a viscosidade com a taxa de cisalhamento através da lei das potências (equação 01), linearizada na equação 02. Em ambas, n representa o quão pseudoplástico é o gel (se aproximando de zero) e m é denominada consistência, com $(n-1)$ a inclinação das retas da figura 03 (BRETAS et al, 2005).

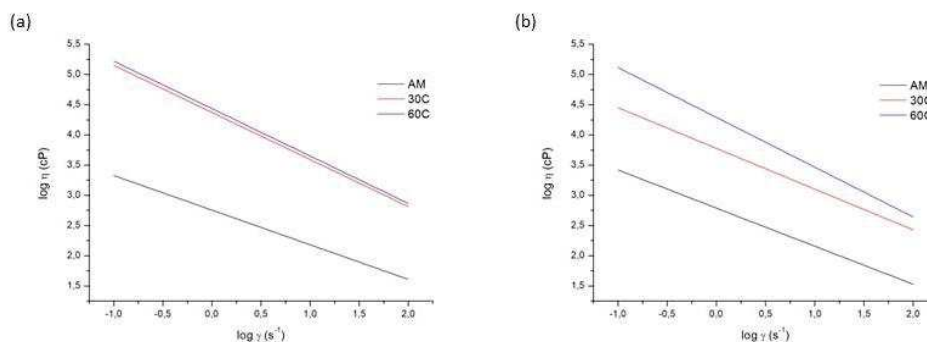


Figura 3. Curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento, mostrando o comportamento pseudoplástico dos géis.

$$\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{eq. 01})$$

$$\log \eta = \log m + (n-1) \log \dot{\gamma} \quad (\text{eq. 02})$$

Aplicando-se a equação 02 aos dados da figura 03, os valores de n e m foram determinados, conforme tabela 1.

Tabela 1. Valores de n , m e R^2 para as formulações a 40°C e 80°C.

Amostra	40°C			80°C		
	n (cP.s)	m (cP)	R^2	n (cP.s)	m (cP)	R^2
AM	0,43	406,55	0,926	0,37	544,57	0,959
30C	0,22	25682,28	0,998	0,33	5384,56	0,993
60C	0,21	22469,05	0,997	0,18	17495,58	0,996

Visando o processamento destas soluções filmogênicas por *casting* contínuo, é possível calcular a taxa de cisalhamento do gel sob a faca. Para isso, a equação 03 (BRETAS et al, 2005) é utilizada, na qual V_s é a velocidade do substrato e h_{faca} é a altura da faca.

$$\dot{\gamma} = V_s / h_{\text{faca}} \quad (\text{eq. 03})$$

Dessa forma, para $V_s = 0,12$ m/min (equivalente a 2 mm/s) e $h_{\text{faca}} = 1,3$ mm, a taxa de cisalhamento é igual a $1,538 \text{ s}^{-1}$. Aplicando este valor à equação 03 e substituindo os valores de n e m para cada formulação, determinou-se a viscosidade de cada gel na passagem sob a faca (tabela 2).

Tabela 2. Valores de viscosidade η para as formulações a 40°C e 80°C.

Amostra	η (cP)	
	40°C	80°C
AM	313,24	408,23
30C	17975,50	3963,24
60C	15654,73	12023,46

Para a temperatura de 40°C, o aumento do teor de cera de abelha no amido aumentou a viscosidade dos géis. A esta temperatura, a cera de abelha é sólida e possui viscosidade muito superior ao gel de amido. Dessa forma, o aumento do teor de cera eleva a quantidade de sólido no gel, aumentando a viscosidade do próprio gel. Para a temperatura de 80°C, a mesma tendência foi observada. Porém, a esta temperatura, a cera de abelha fundiu-se e sua interação com o gel se dá por ligações de hidrogênio entre as carbonilas dos ésteres da cera e as hidroxilas do amido, reduzindo a mobilidade das cadeias de amido e, conseqüentemente, a viscosidade do gel (KAWAI et al, 2012;

WANG et al, 2016).

Quando se compara os valores a 40°C e a 80°C, percebe-se que houve uma tendência à redução da viscosidade para todas as formulações. Para a formulação AM, o ajuste da curva $\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}$ em uma reta, dado pelo valor de R^2 na tabela 01, não foi tão alto, razão para o aumento da viscosidade com o aumento da temperatura. Sugere-se que a viscosidade foi reduzida, porém este efeito foi sobreposto pela aproximação não tão exata. Para as demais formulações (30C e 60C), o ajuste foi exato e essa redução ocorreu devido ao aumento da energia térmica das cadeias do gel, o que aumenta sua mobilidade e facilita seu fluxo, reduzindo a viscosidade. Além disso, a presença da cera de abelha entre as cadeias de amido facilita o deslizamento relativo entre elas, aumentando a mobilidade e também contribuindo para a redução da viscosidade.

Percebeu-se, ainda, que a redução da viscosidade para a formulação 30C foi mais pronunciada do que a redução para a 60C. Isso sugere que um efeito plastificante está ocorrendo para o gel 30C e o início de um efeito anti-plastificante, para o gel 60C. Para se confirmar esta hipótese, os resultados da reologia oscilatória são suficientes, uma vez que mostram as respostas elásticas e viscosas dos géis ao esforço que lhes é imposto, através dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), respectivamente. As figuras 4 e 5 mostram a variação de G' e G'' , respectivamente, com a frequência angular, a 40°C e a 80°C.

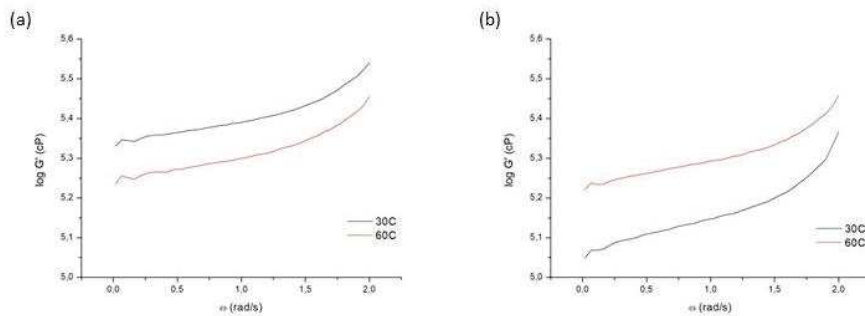


Figura 4. Valores do módulo de armazenamento para (a) 40°C e (b) 80°C.

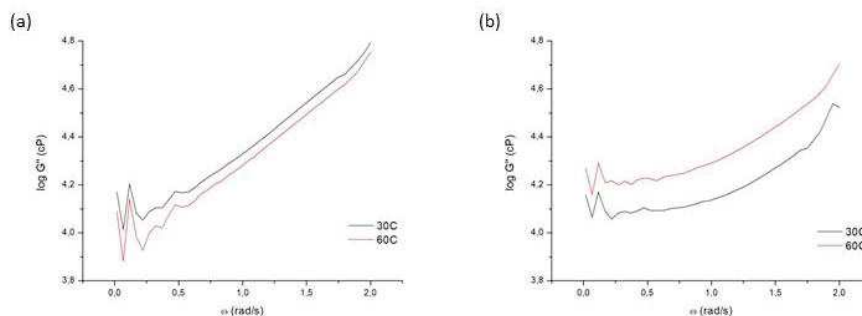


Figura 5. Valores do módulo de perda para (a) 40°C e (b) 80°C.

Segundo a figura 04, o caráter elástico do gel 30C foi reduzido, ao passo que o caráter do gel 60C permaneceu constante. Ou seja, a capacidade das cadeias de amido em recuperar a deformação imposta durante o regime oscilatório é reduzida para o gel 30C. Isto se deve à maior agitação térmica das cadeias e à presença de cera de abelha entre elas. Para a figura 05, percebe-se que o caráter viscoso do gel 30C aumentou, enquanto o caráter do gel 60C permaneceu constante, reforçando a tendência das cadeias de amido de não recuperarem a deformação a elas imposta durante o ensaio. Portanto, a hipótese de plastificação do gel para a formulação com menor teor de cera de abelha é confirmada. Para os géis 60C, a não variação dos módulos de armazenamento e de perda confirma a hipótese de que há um início do efeito de anti-plastificação do gel, uma vez que as cadeias permanecem com mobilidade restrita graças à interação entre as carbonilas e as hidroxilas.

4. Conclusões

A incorporação de cera de abelha aos géis de amido alterou suas viscosidades, além de aumentar suas pseudoplasticidades. Além disso, a cera reduziu a capacidade das cadeias do amido de recuperar uma deformação imposta por solicitação mecânica devido à formação de ligações de hidrogênio entre as carbonilas da cera de abelha e as hidroxilas do amido de milho. Portanto, a adição de cera ao amido altera o comportamento dos géis durante a passagem sob a faca durante o *casting* contínuo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (UFSCar), ao Departamento de Engenharia de Materiais (UFSCar), à Embrapa Instrumentação, ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

Referências

- BRETAS, R. E. S. Reologia de Polímeros Fundidos. 2ª Ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005. 257p.
- KAWAI, K. et al. Complex formation, thermal properties, and *in-vitro* digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixture. *Food Hydrocolloids*, v. 27, p. 228-234, 1 mai. 2012.
- MOLAVI, H. et al. A review on biodegradable starch based film. *J Microbiol Biotech Food Sci*, v. 4:5, p. 456-461, 1 abr. 2015.
- MONTERO B. et al. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 1094-1104, 25 out. 2016.
- TULLOCH AP. Analysis of whole beeswax by Gas Liquid Chromatography. *Journal of the American oil Chemists Society*, v.49, p. 609-610, 1 out. 1972.
- WANG, S. et al. Effect of fatty acids on functional properties of normal wheat and waxy wheat starches: a structural basis. *Food Chemistry*, v. 190, p. 285-292, 1 jan. 2016.