

PROCESSABILIDADE DE AMIDO TERMOPLÁSTICO

Eliane N. Mota^{1*}, Laricy J. D. Amaral², Ricardo V. B. Oliveira¹,
Robinson C. D. Cruz² e Janete E. Zorzi²

¹Laboratório de Polímeros Avançados - UFRGS - RS (eliane_snow@yahoo.com.br)

²IMC - Instituto de Materiais Cerâmicos, Universidade de Caxias do Sul.

Resumo – O amido se destaca pela sua aplicabilidade como polímero termoplástico, devido ao seu custo, fácil disponibilidade e biodegradabilidade. Porém, o processo de obtenção do amido termoplástico é difícil devido as modificações físicas e químicas que o amido sofre durante sua plastificação. Além disso, sua temperatura de fusão é maior do que sua temperatura de degradação, o que torna necessário a utilização de plastificantes ou agentes auxiliares de gelatinização. Neste trabalho as amostras de TPS foram preparadas com diferentes concentrações de agentes plastificantes, com a finalidade de avaliar a influência destes na reometria de torque e na energia necessária para a produção de TPS.

Palavras-chave: Amido Termoplástico, Plastificante, Reometria de Torque e Energia Mecânica.

Introdução

Com o crescente interesse industrial por materiais biodegradáveis e de fontes renováveis, o amido comumente usado na indústria alimentícia, vem ganhando destaque como base para materiais poliméricos devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade e a similaridade de processos de conformações com os polímeros termoplásticos convencionais [1].

Amido

O amido nativo ou natural é formado basicamente por duas unidades de polissacarídeos com alta massa molar: (i) amilose, com formação de cadeia linear e massa molar dez vezes maior do que os polímeros convencionais (da ordem de 10^6 g/mol) e (ii) amilopectina, com cadeia altamente ramificada, da qual depende a cristalinidade do amido. Embora a amilose seja linear, apresenta conformação helicoidal, o que dificulta o arranjo molecular. A Fig. 1 exibe as estruturas da amilose (a) e da amilopectina (b) [2,3].

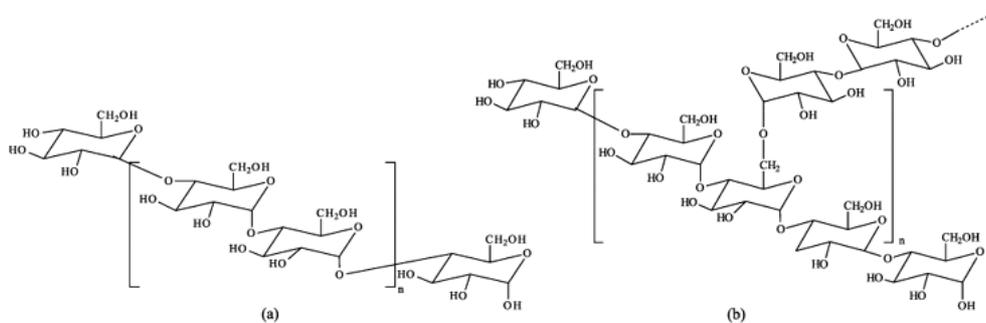


Figura 1- Estrutura molecular da (a) amilose e (b) amilopectina. [3]

Processamento e Plastificação do Amido

Durante o processo de plastificação, o amido sofre as seguintes modificações: dispersão da água, expansão dos grânulos, gelatinização, fusão e cristalização. A água presente no amido, depois de dispersa, inicia a expansão dos grânulos, o que desencadeia a gelatinização, tornando o amido possível de ser fundido. Após ser resfriado, ocorre o processo de cristalização, sendo que a amilose possui maior velocidade de cristalização do que a amilopectina [3, 4].

A gelatinização é responsável pela conversão do amido em polímero termoplástico. Consiste na desestruturação da fase cristalina dentro do grânulo do amido, a qual pode ocorrer sob temperatura, com alta ou baixa tensão de cisalhamento. No primeiro caso, em um processo de extrusão, a redução de cristalinidade não ocorre pela penetração de água no grânulo, mas pela ruptura das ligações moleculares com intensos campos de cisalhamento. Deste modo, é necessária uma quantidade muito menor de água para que a gelatinização ocorra. No segundo caso, o processo requer excesso de água, sendo necessário um teor maior que 63% para que o processo de gelatinização seja completo [4]. O

processo de gelatinização com baixo teor de água pode ser mais precisamente definido como “fusão” do amido [5]. No entanto, não é possível processar o amido sem plastificantes, uma vez que sua temperatura de fusão é maior do que a temperatura de degradação.

O uso de água como plastificante de polímeros a base de amido é o mais utilizado. Porém, o uso exclusivo de água gera um material com propriedades mecânicas pobres [6]. Outros plastificantes podem ser utilizados visando melhorar as propriedades do TPS (amido termoplástico), entre eles estão o glicerol e ácido cítrico. O glicerol pode atuar como plastificante nas cadeias do amido devido à sua baixa massa molar, o que favorece a mobilidade das macromoléculas, facilitando a formação de estruturas vítreas. Já o ácido cítrico auxilia na fragmentação e na desestruturação dos grânulos do amido e diminui a interação entre as moléculas, o que facilita o movimento das mesmas e promove a redução na temperatura de fusão do TPS [7, 8].

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da variação do teor de água como agente de gelatinização no amido e da variação do teor de glicerol na plastificação do amido termoplástico. Para isto foi obtido o TPS a partir de mistura em uma câmara fechada e em extrusora dupla rosca co-rotante. A energia mecânica gasta no processamento foi calculada com base na variação do torque durante os processos, para avaliar a atuação de cada componente.

Parte Experimental

Materiais

Para a preparação do TPS, foi utilizado amido de milho regular tipo Amidex 3001, marca (Corn Products Brasil), recebido com 13,2% massa de umidade. Glicerol P.A. (Casa da Química), com 95,5% de pureza mínima, ácido cítrico anidro, cód. 238 (Vetec– Química Fina) e água destilada e deionizada.

Preparação da mistura e processamento

O amido e o glicerol foram misturados durante 10 min em agitador mecânico com hélice, com velocidade de 400 rpm. As amostras foram preparadas com teores de 5,5, 13,2, e 18%p de água, com teores de 32, 36 e 40% de glicerol, mencionado sempre na ordem água/glicerol, as amostras todas tiveram 3% de ácido cítrico adicionado, quando não for o caso, a condição do ácido cítrico será citada.

Essas amostras foram processadas na UFRGS, em extrusora dupla rosca co-rotante marca Rheomex PTW 16/25 (L/D = 25) (UFRGS), acoplada a reômetro marca Rheometer PolyLab, com velocidade de rotação da rosca de 150 rpm e um perfil de temperatura de 100-130 °C, a alimentação foi realizada de modo manual. O equipamento fornece dados de torque durante o processamento. Com esses dados foi calculada a energia mecânica gasta durante o processamento de cada uma das amostras, a energia mecânica da amostra é obtida através da Eq.1 [9].

$$\text{Equação [1]:} \quad EM = 2\pi N \int MdT$$

Onde: N é a velocidade de rotação da rosca em minutos, M é o torque em N m e T é a temperatura em °C. A integral $\int MdT$ corresponde ao torque totalizado (TTQ), correspondente à área sob a curva torque versus tempo.

Reometria de Torque

Os ensaios de reometria de torque foram realizados empregando um reômetro de torque desenvolvido no LPol, em câmara de mistura fechada, os rotores utilizados foram do tipo “roller”, em temperatura de 130 °C, com velocidade de rotação de 60 e 90 rpm, durante 600s com um volume fixo de aproximadamente 75 cm³.

Resultados e Discussões

Energia Mecânica

Na Tabela 2 estão listados os resultados obtidos através dos dados da curva de torque *versus* tempo, durante o processo de extrusão. O torque totalizado (TTQ) pode ser relacionado ao trabalho necessário para a gelatinização e plastificação do amido.

Pode ser observado que os valores de TTQ sofreram um decréscimo à medida que os teores de água e glicerol aumentaram. Considerando as amostras com variação do teor de água com teores iguais de glicerol entre si, os valores de TTQ tiveram variação acima de 50% nas amostras com 5,5% de água para as com 13,2%, já em comparação com amostras com teor de 18% de água os valores variaram 75,

80, 65% na ordem crescente do teor de glicerol. Indicando assim que tanto a variação do teor de água quanto de glicerol irão variar a energia mecânica necessária para o processamento das amostras, sendo portanto, que a incorporação de maiores teores de água à mistura diminui significativamente a energia mecânica gasta. As amostras com maior grau de gelatinização possui menor resistência ao cisalhamento e atrito interno diminui [4,10].

Embora a influencia do teor de água e da gelatinização faz com que a energia mecânica gasta no processo apresente grande variação, a variação do teor de glicerol também promove um decréscimo no torque e por consequência na energia mecânica necessária para processar a mistura, demonstrando o seu efeito na plastificação do amido [4, 10, 11].

Tabela 2 – Resultados do processamento em extrusora dupla rosca.

Amostra	Torque médio (N m)	TTQ (N m min)	Energia Mecânica (kJ)
5,5/32	53 5	2.975	2.243
5,5/36	51 4	2.471	1.863
5,5/40	36 3	1.490	1.124
13,2/32	28 2	1.378	1.039
13,2/36	20 1	1.212	914
13,2/40	17 2	771	581
18/32	20 2	750	566
18/36	20 3	518	391
18/40	11 1	523	394
13,2/32 sem ácido	53 4	2.540	1.915

Reometria de Torque

Através da análise de reometria de torque, foi possível perceber uma queda significativa do valor do torque com a adição de até 3% de ácido cítrico. Isto se deve ao fato do ácido cítrico agir de modo a causar cisão das cadeias do amido, facilitando o escoamento do material e diminuindo sua viscosidade. A adição de índices acima de 3% de ácido cítrico, não promove a variação do torque, provavelmente porque o ácido adicionado não está reagindo com o amido de modo a reduzir a viscosidade do material. Este comportamento pode é apresentado na Fig. 2.

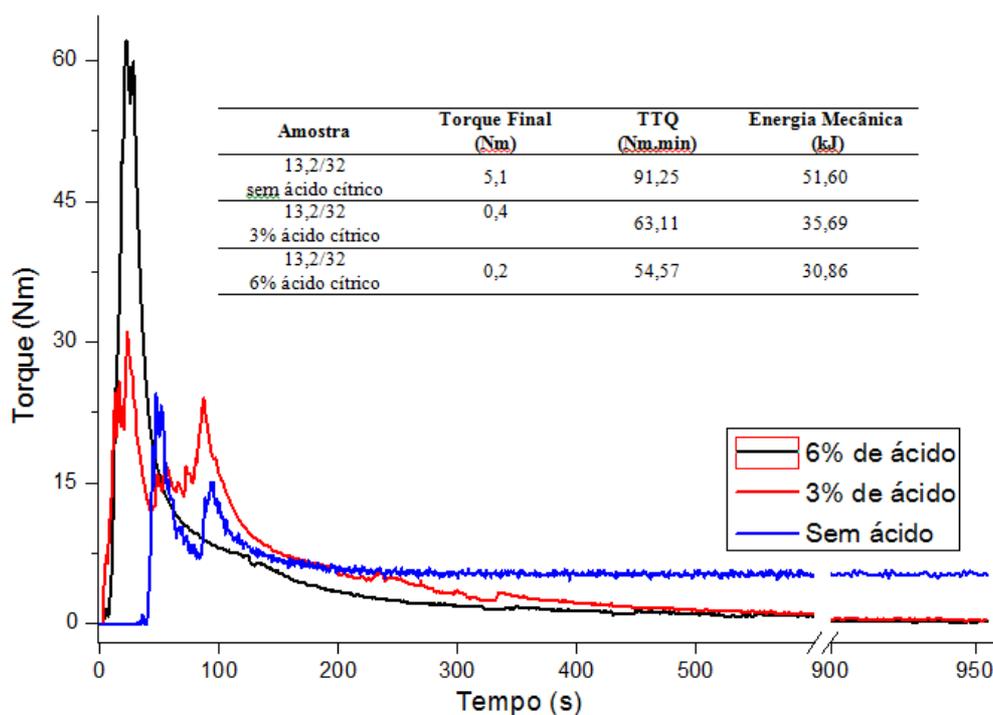


Figura 2: Curva torque *versus* tempo, em destaque resultados da equação de energia mecânica.

Durante o processamento as misturas apresentaram queda mais acentuada de torque para as amostras com 5,5% de umidade. Este comportamento pode ser explicado pelo grau de gelatinização dessas amostras ser menor em relação às demais. A gelatinização além de destruir a cristalinidade também influencia no cisalhamento interno; logo, quanto maior o teor de umidade, maior o grau de gelatinização e por consequência ocorre uma diminuição significativa do torque, como se pode observar na Tabela 3 [11,12].

É possível observar ainda que na comparação das amostras com teores menores de umidade, apenas variando a concentração de glicerol, tanto nas amostras com 5,5% quanto nas com 18% de umidade, o glicerol que possui efeito plastificante, age de modo a diminuir o atrito entre as cadeias, facilitando a movimentação e consequentemente diminui o torque [10,11].

Tabela 3- Resultados obtidos durante o processamento das amostras em câmara de mistura.

Amostra	Torque estabilizado (N m)	TTQ (N m min)	Energia Mecânica (kJ)
5,5/32	1,9	115	87
5,5/36	1,5	50	38
5,5/40	1,1	35	26
13,2/32	1,7	54	41
13,2/36	1,0	27	20
13,2/40	1,0	28	21
18/32	0,9	23	17
18/36	0,7	19	14
18/40	0,07	17	13
13,2/32- sem ácido	7,1	70	58

Conclusão

O aumento do teor de glicerol favoreceu a plastificação e reduziu a viscosidade do TPS. Bem como o aumento da quantidade de umidade adicionada aumentou o grau de gelatinização, promovendo queda na viscosidade durante o processamento. Assim, a água e o glicerol agiram como plastificante amido. Por outro lado, a adição de ácido cítrico promoveu a clivagem das cadeias de amido, diminuindo a viscosidade do material e facilitando o processamento.

Referências

- [1] J.J.G. Van Soest, K. Benes AND D. De Wit. *Polymer*, V. 37 N.16, 3543-3552, 1996.
- [2] R.L. Whistler, J.N. Bemiller, E.F. Paschall. *STARCH: chemistry and technology*. 2.ed. San Diego: Academic, 718 p, 1984.
- [3] Corradini, E. e. a.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2005, 15, 268.
- [4] Liu., H. L. F. X. L. Y. L. C. L.; *Progress in Polymer Science* 2009, 34, 1348.
- [5] Lai LS, K. J.; *Biotechnology Progress* 1991, 7, 251.
- [6] S. Ilo, U. T., E. Berghofer, N. Mundigler. *LWT - Food Science and Technology* 1996, 29, 593
- [7] Xiao fei Ma, R. J., Peter R Chang and Jiugao Yu. *Biomacromolecules* 2008, 9, 3314.
- [8] Tung, C.-A. L. C.-C.; *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2009, 48, 509.
- [9] HAAKE MESS-TECHNIK Laboratory Information: Energy Calculation in Mixers- Torque and Specific Mechanical Energy.
- [10] AICHHOLZER, W.; FRITZ, H. Rheological Characterization of Thermoplastic Starch Materials. *Starch/Stärke*, v. 50, p. 77-83, 1998.
- [11] RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.. RAMSAY, B.A., FAVIS, B.D. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate polymer*, v. 58, p. 139-147, 2004.
- [12] WANG, J., et al. Rheological properties and phase transition of corn starches with different amylose/amylopectin ratios under shear stress. *Starch/Stärke*, v. 62, p.667-675, 2010.