

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS TERMOPLÁSTICOS PREPARADOS A PARTIR DE AMIDO DE ARROZ

Barbara R. B. Pontes\*, Antonio A. S. Curvelo

Universidade de São Paulo – USP, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP – barbarapont@gmail.com

O amido de arroz é uma fonte ainda pouco estudada para preparação de materiais termoplásticos. Entretanto, suas características tais como a presença de proteínas, gorduras e fibras podem levar à produção de termoplásticos com melhor desempenho. O presente trabalho tem como intuito avaliar a viabilidade da preparação de amido termoplástico a partir de amido de arroz e glicerol como plasticizante. Os resultados de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura demonstram a obtenção de termoplástico. O aumento do teor de plasticizante acarreta em termoplásticos mais hidrofílicos e com menor resistência a tensão e alongamento na ruptura.

**Palavras-chave:** amido de arroz, amido termoplástico, glicerol, termoplásticos biodegradáveis.

## *Thermoplastic starch materials prepared from rice starch*

Rice starch is a source still little studied for the preparation of thermoplastic materials. However, its characteristics, such as the presence of proteins, fats and fibers may turn into thermoplastics with a better performance. The present study intends the evaluation of the viability of making starch thermoplastic from rice starch and glycerol as plasticizer. The results of X-ray diffraction and scanning electronic microscopy demonstrate the thermoplastic acquisition. The increase of plasticizer content brings on more hydrophilic thermoplastics with less resistance to tension and elongation at break.

**Keywords:** rice starch, thermoplastic starch, glycerol, biodegradable blends.

## Introdução

O aumento da preocupação ambiental quanto ao crescente uso de materiais plásticos, principalmente no setor de embalagens, tem despertado o interesse da comunidade científica na busca de materiais de fácil compostagem e/ou biodegradabilidade. O desenvolvimento destes materiais visa o aproveitamento dos recursos naturais oriundos de fontes renováveis, redução no volume de rejeitos e compostabilidade do produto final.

Um segmento dos materiais biodegradáveis que vem obtendo grande interesse da comunidade científica é a utilização do amido que, além de constituir uma substância de reserva de várias plantas, é ainda fonte de energia para muitos seres vivos, inclusive o homem. Sua abundância, versatilidade e baixo custo em relação aos polímeros sintéticos é uma promissora alternativa tecnológica no ramo de plásticos biodegradáveis, podendo ser usado em objetos de curto ciclo de uso como em potes para o plantio, embalagens, proteção de equipamentos contra impactos no transporte, pratos e talheres descartáveis.

O grânulo de amido é constituído de dois componentes poliméricos principais, a amilose e a amilopectina. A amilose possui ligações glicosídicas  $\alpha$ -(D)-1,4 que lhe confere conformação

helicoidal, enquanto que a amilopectina é ramificada com ligações glicosídicas  $\alpha$ -(D)-1,4 (cadeia principal) e  $\alpha$ -(D)-1,6 (ramificações)<sup>1</sup>.

Quando o amido é processado em quantidades moderadas de solvente (água ou outro agente com capacidade de formar ligações de hidrogênio) sob efeito de forças de cisalhamento, a sua estrutura cristalina pode ser destruída para gerar um material amorfo, que é denominado de amido desestruturado ou amido termoplástico (TPS). A esse processo se dá o nome de plasticização. A transformação de sua forma nativa em grânulos para um material amorfo ou parcialmente amorfo envolve pelo menos duas etapas. A primeira consiste no intumescimento do grânulo na presença da água ou de outro agente plasticizante, processo este denominado de gelatinização. Em temperaturas maiores, sob efeito de forças de cisalhamento ocorre a desordenação do grânulo<sup>2</sup>.

A pesquisa voltada ao estudo de amido termoplástico aponta algumas limitações para o uso deste material devido à sua baixa resistência mecânica e à sua alta higroscopicidade. Esforços visando sanar estas limitações têm levado ao estudo de blendas e compósitos poliméricos, nos quais a mistura com polímeros sintéticos ou naturais e a adição de fibras (vegetais ou sintéticas) levam a um melhor desempenho mecânico e maior resistência à umidade<sup>3, 4, 5, 6, 7</sup>.

Dentre as diferentes fontes de amido, a utilização de arroz é ainda muito pouco estudada e, devido às suas características particulares (vide abaixo), podem levar a produtos com desempenho diferenciado.

O arroz é uma das mais importantes matérias primas para a alimentação brasileira, atingindo uma produção anual de mais de 12,11 milhões de toneladas na safra 2007/2008<sup>8</sup>. Apesar de sua importância para a nutrição, a utilização do amido de arroz para obtenção de novos materiais pode ainda ser viabilizada pelo aproveitamento de subprodutos do processamento industrial do arroz. O beneficiamento industrial do arroz resulta em 14% de grãos quebrados que não são comercializados para a alimentação humana<sup>9</sup>.

Dentre as diferentes fontes de amido, o arroz é uma das que apresenta as menores dimensões de grânulo (2 a 10  $\mu$ m). Sua estrutura dodecaédrica e a presença de corpos proteicos dificultam o isolamento do amido de arroz. Considerando sua composição química, o arroz apresenta, aproximadamente, 12% de água, 7,5% de proteínas, 1,9% de gordura, 77% de carboidratos e pequenas quantidades de fibras e sais minerais<sup>9</sup>.

As características dos amidos termoplásticos é função das matérias primas empregadas (amido, plastificante, cargas, reforços, etc.) e do processamento escolhido para a realização da mistura destes componentes. As características que dificultam a obtenção de amidos industriais a partir do arroz podem representar alguma vantagem para a produção de amidos termoplásticos. Assim, a presença de proteínas, gordura e fibras (na quantidade presente nos grãos de arroz) podem

contribuir tanto para a redução da absorção de umidade quanto para um melhor desempenho mecânico.

Neste sentido, o pouco estudo envolvendo amido de arroz enquanto fonte para preparação de termoplásticos e suas características estruturais e de composição representam motivação para este trabalho.

## **Experimental**

### *Preparação e processamento dos amidos termoplásticos*

O amido de arroz utilizado foi o comercializado em supermercados. Glicerina grau técnico foi empregada como agente plasticizante.

Foram preparadas pré-misturas de amido/glicerol em um saco de polietileno, sendo que as proporções de glicerol variaram de 20 a 40%, todas as proporções calculadas com relação à massa de amido seca. As pré-misturas foram processadas em um misturador intensivo (reômetro de torque Haake, sistema Rheomix 600) em uma temperatura de 120 °C e tempo de 8 minutos. Posteriormente as amostras foram termoprensadas em moldes para a obtenção de corpos de prova específicos para os ensaios, utilizando-se uma termoprensa da marca Carver.

### *Caracterização dos amidos termoplásticos obtidos*

#### *Avaliação da absorção de água*

Para avaliar a capacidade de absorção de água, os corpos de prova com 8 mm de diâmetro e aproximadamente 3 mm de espessura (obtidos via termoprensagem) foram submetidos à ambiente com umidade relativa de 53%, obtida segundo a norma ASTM E 104-85<sup>10</sup>. Em determinados intervalos de tempo os corpos de prova foram pesados. O ensaio prosseguiu até que foi atingido o equilíbrio, ou seja, até a obtenção de peso constante entre pesagens sucessivas.

#### *Caracterização mecânica*

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638 M-96<sup>11</sup>, utilizando-se uma máquina Emic DL10000, célula de carga de 500 Kgf, com velocidade de 50 mm min<sup>-1</sup>. Os corpos de prova foram obtidos via termoprensagem e previamente condicionados em ambiente de umidade relativa de 53% segundo a norma ASTM E104-85<sup>10</sup>.

## Estudo morfológico e estrutural

As características estruturais foram estudadas por difração de raios-X realizada à temperatura ambiente, no intervalo angular de 5-40° ( $2\theta$ ) em um difratômetro Universal de raios-X Rigaku, com eletrodo de cobre operando com potência de 50 kV/100 mA, a uma velocidade de 2°/min.

A morfologia dos TPS foi estudada através de um microscópio eletrônico de varredura modelo LEO-440. Os TPS foram submetidos à fratura frágil obtida pelo congelamento das amostras em nitrogênio líquido antes da análise no MEV.

## Estabilidade térmica

As amostras dos termoplásticos foram analisadas quanto à estabilidade térmica por Termogravimetria (TG). As amostras foram submetidas à TG utilizando-se um equipamento Shimadzu TA-50WSI com módulo TGA-50. As análises de TG foram realizadas com aproximadamente 10 mg de amostra, atmosfera de N<sub>2</sub>, fluxo de 20 mL/min e em porta-amostra de platina, sendo que o intervalo de temperatura foi da ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

## Resultados e Discussão

A figura 1-A mostra as curvas do ganho de massa devido à absorção de água em função do tempo para os TPS de amido de arroz plasticizados com diversas proporções de glicerol. O equilíbrio de absorção para estes materiais deu-se após aproximadamente 30 dias de exposição em ambiente de umidade relativa de 53%, 25 °C. A figura 1-B ilustra a absorção máxima de água.

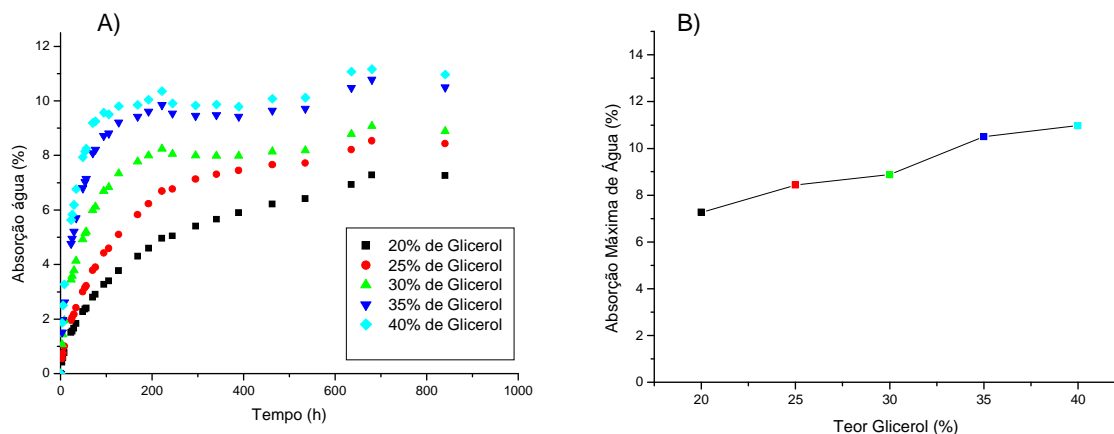
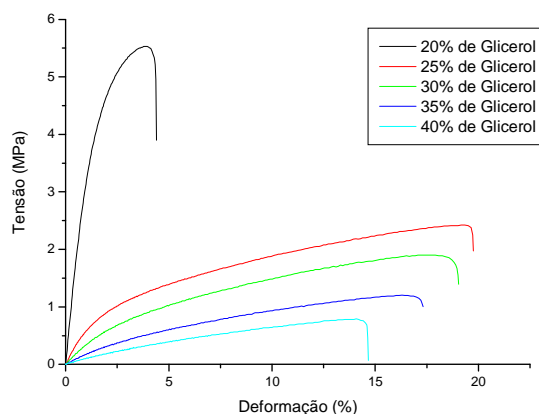


Figura 1- A) Curvas de absorção de água em função do tempo, B) Absorção máxima de água.

Nota-se que o aumento do conteúdo de glicerol torna os TPS mais hidrofílicos, acarretando numa maior absorção de água.

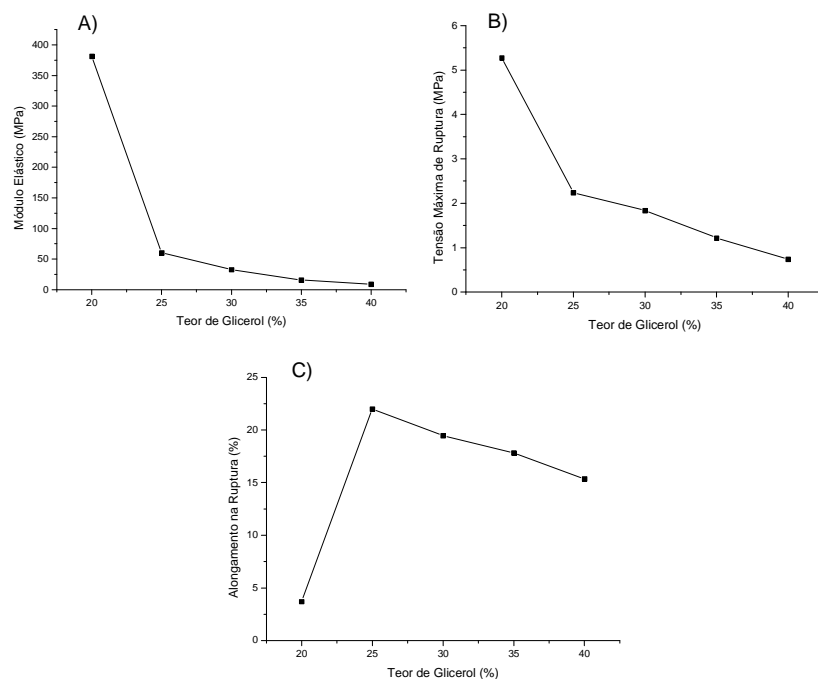
O comportamento mecânico frente aos ensaios de tração foi investigado e é apresentado na figura 2.



**Figura 2** - Curvas representativas de tensão x alongamento para os TPS.

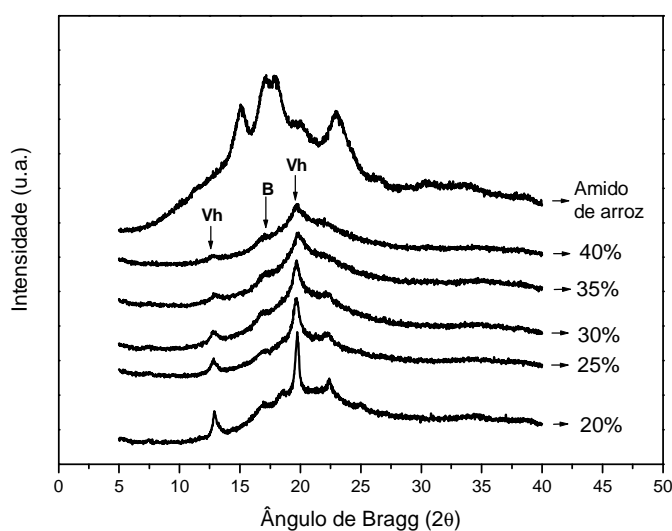
Para as amostras plasticizadas com 25% a 40% de glicerol, o aumento de plasticizante acarretou em uma diminuição da tensão. O alongamento na ruptura aumenta ao passar de 20 a 25% de glicerol e depois diminui quando maiores quantidades de glicerol são utilizadas. O plasticizante enfraquece as ligações intermoleculares presentes nos TPS fazendo com que os materiais tornem-se menos resistentes a uma força mecânica. Outro fator que pode contribuir para este comportamento é o aumento da absorção de água decorrente do aumento do conteúdo de glicerol, já que a água age como plasticizante enfraquecendo ainda mais as ligações intermoleculares.

Os valores médios obtidos para módulo elástico, tensão e alongamento na ruptura são apresentados na figura 3.



**Figura 3** – Comportamento mecânico de A) Módulo elástico, B) Tensão máxima de ruptura e C) Alongamento na ruptura.

Com o processamento do amido, ocorre a desestruturação dos grânulos o que gera mudanças no perfil cristalográfico, conforme pode ser observado na figura 4. Dois tipos de padrão cristalino podem ser encontrados para as matrizes de amido termoplástico, do tipo B e do tipo V. Os complexos V são característicos da complexação da amilose com proteínas e lipídeos. O padrão cristalino do tipo B está relacionado à recristalização da amilopectina<sup>12</sup>.



**Figura 4** – Difratomogramas de raios-X para o amido de arroz e TPS plasticizados com diversos teores de plasticizante (teor indicado ao lado de cada gráfico).

Observa-se que praticamente houve uma completa desestruturação granular, com picos muito discretos em  $2\theta \sim 18^\circ$ , referente à cristalinidade tipo-B, presente também na forma granular

indicando um baixo nível de cristalinidade residual ou baixa velocidade de recristalização da amilopectina com o processamento e estoque. É verificada a presença de cristalinidade tipo-V<sub>H</sub> nos TPS, a qual é ausente para o amido na forma granular.

O índice de cristalinidade das amostras é mostrado na figura 5.

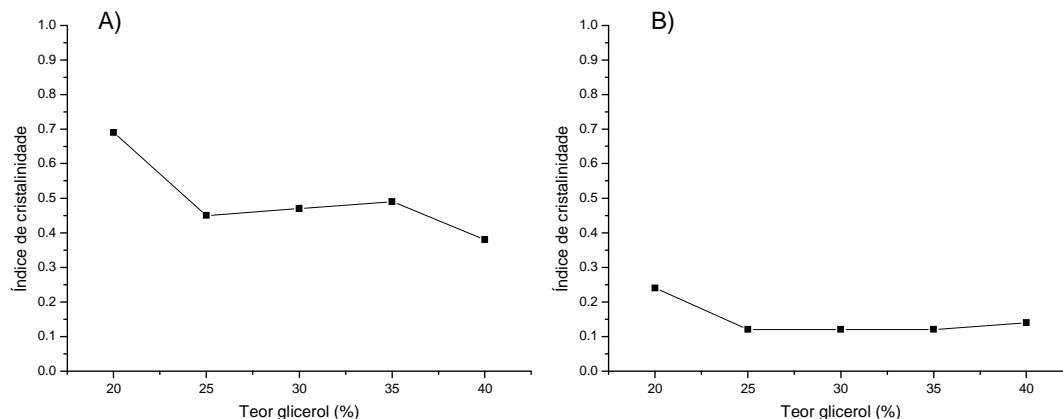


Figura 5 – A) Índice de cristalinidade tipo Vh, B) Índice de cristalinidade tipo B.

Pode-se observar que o aumento do teor de plasticizante praticamente não interfere na cristalinidade do tipo B, enquanto que a cristalinidade do tipo Vh tende a diminuir, mantendo um patamar ligeiramente constante entre as amostras com 25, 30 e 35% de glicerol. Esta diminuição pode ser associada ao fato de que o aumento do conteúdo de plasticizante favorece o processamento por redução da viscosidade do meio, favorecendo a desestruturação granular.

A figura 6 apresenta as curvas TG para os TPS preparados a partir de amido de arroz.

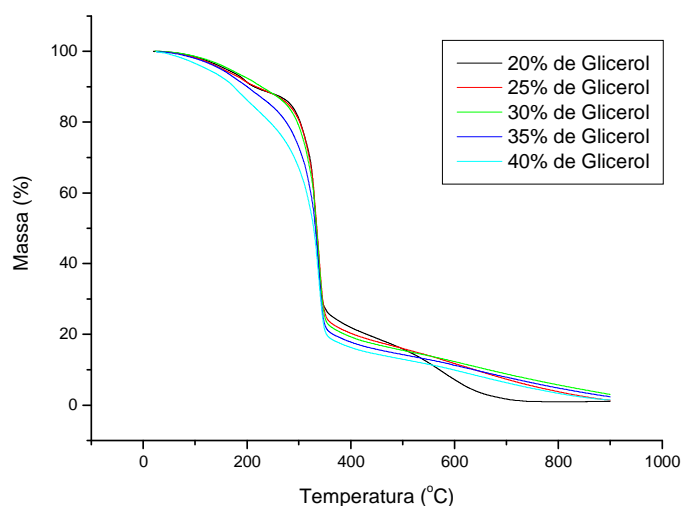


Figura 6 – Curvas TG para amostras de TPS de amido de arroz.

Como pode ser observado, não há diferenças significativas quanto à curva TG das amostras com diferentes teores de plasticizante, sendo que os TPS com maiores teores de glicerol (35 e 40%)

apresentaram uma taxa de perda de massa ligeiramente maior até aproximadamente 340 °C. Já as amostras contendo 20 e 25% de glicerol apresentaram um patamar antes da etapa de degradação principal (de 250 à 350 °C) da amostra.

Quanto a morfologia dos TPS, a amostra contendo 30% de plasticizante apresentou superfície rugosa. Todas as superfícies apresentaram material particulado que pode ser característico de grânulos de amido de arroz não desestruturado. A superfície contendo 25% de glicerol apresentou-se mais homogênea.

## Conclusões

Os resultados obtidos demonstram a obtenção de materiais termoplásticos preparados a partir de amido de arroz. O aumento da quantidade de plasticizante leva à produção de materiais mais higroscópicos. Para as composições contendo de 25% a 40% de glicerol, a resistência à tensão e a deformação na ruptura apresentaram-se menores com o aumento do teor de plastificante, comportamento similar ao descrito na literatura para materiais produzidos a partir de outras fontes de amido.

## Agradecimentos

Agradecemos ao CNPQ pela bolsa concedida; ao Instituto de Física, Instituto de Química e Escola de Engenharia de São Carlos pela infra-estrutura disponibilizada para a realização das análises; à todos colegas e profissionais que colaboraram para o desenvolvimento desta pesquisa.

## Referências Bibliográficas

1. W. Jarowenko in *Handbook of Adhesives*, I. Skeist, Ed.; Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1997; 192-211.
2. R. Shi; Q. Liu; T. Ding; Y. Han; D.C. Zhang; W. Tian *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 574.
3. A. J. F. Carvalho; A. A. S. Curvelo; J. A. M. Agnelli *International Journal of Polymeric Materials*, 2002, 51, 647.
4. A. J. F. Carvalho; A. E. Job; N. Alves; A. A. S. Curvelo; A. Gandini *Carbohydrate Polymers*, 2003, 45, 95.
5. A. A. S. Curvelo; A. J. F. Carvalho; J. A. M. Agnelli *Carbohydrate Polymer*, 2001, 45, 183.
6. E. Corradini; A. J. F. Carvalho; A. A. S. Curvelo; J. A. M. Agnelli; L. H. C. Mattoso *Materials Research*, 2007, 10, 227.
7. L. C. Morais; A. A. S. Curvelo; M. D. Zambon *Carbohydrate Polymer*, 2005, 62, 104.
8. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira:** grãos: décimo segundo levantamento: setembro 2008. Brasília: CONAB, 2008. (Relatório Técnico)
9. E. H. Nabeshima; A. A. El-Dash *B. Ceppa*, 2004, 22, 107.
10. ASTM E-104. STANDARD Practice for maintaining constant relative humidity by means is aqueous solutions. In: ASTM. Annual Book of Standards. Philadelphia, 1985.
11. ASTM D-638 M-96. STANDARD Test method for tensile properties of plastic (metric). In: ASTM. Annual Book of Standards. Philadelphia, 1990.
12. J. J. G. Van Soest; S. H. D. Hulleman; D. Wit; J. F. G. Vliegenthar *Industrial Crops and products*, 1996, 5, 11.