



EFEITO DA ENERGIA MECÂNICA ESPECÍFICA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E FÍSICAS DE BIOPLÁSTICOS DE AMIDO DE MILHO E MANDIOCA

Juan Antonio Ruano Ortiz¹, Carlos Wanderlei Piler Carvalho^{2*}, José Luis Ramírez Ascheri², Cristina Yoshie Takeiti², Thaísa de Meneses Alves Moro³

^{1,3}Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, UFRRJ, Seropédica/RJ

²Laboratório de Extrusão, Embrapa Agroindústria de Alimentos, 23020-470, Rio de Janeiro/RJ*
cwpiler@ctaa.embrapa.br

Projeto Componente: PC3
Projeto Componente: PC3

Plano de Ação: 2
Plano de Ação: 3

Resumo

Danos ambientais associados à deposição de materiais plásticos têm promovido a pesquisa de alternativas de materiais eco-amigáveis que apresentem características similares aos materiais oriundos de petróleo. No presente trabalho, objetivou-se a avaliação da energia mecânica específica (SME) nas características térmicas e físicas de bioplásticos extrudados e termo-prensados obtidos a partir de misturas de amido de milho e de mandioca. Os resultados indicaram que o aumento do amido de milho e do teor de glicerol contribuiu para preservar certa integridade da estrutura granular do amido nos bioplásticos termoprensados.

Palavras-chave: Amido, extrusão, termoprensagem, bioplásticos, calorimetria exploratória diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X.

Introdução

Atualmente a preocupação mundial quanto à deposição de materiais plásticos como contaminantes têm gerado um alto investimento em alternativas para substituição do plástico comum. O mundo consome 100 milhões de toneladas de materiais deste tipo e esse número aumenta de 3 a 4% a cada ano [1]. No Brasil, cerca de 240 mil toneladas deste lixo são produzidas por dia, constituindo um sério problema sanitário [2].

Desta forma, várias pesquisas com materiais amiláceos têm sido desenvolvidas na tentativa de utilizá-los para substituir os polímeros sintéticos mais comumente usados e, conseqüentemente, descartados (polietileno de baixa densidade, policloreto de vinila e o vinilacetato de etileno). As fontes de amido dependendo da sua origem são

materiais baratos, de alta aplicabilidade e renováveis [1] e, é importante um estudo metódico para se obter resultados mais proveitosos tecnologicamente. Sendo assim, foi estudado o efeito da energia mecânica específica (EME) sobre misturas de amido de milho (AMI) e amido de mandioca (AMA) no processamento de bioplásticos, considerando suas características térmicas e físicas, antes e depois do processo de extrusão [2] conduzido numa extrusora de dupla rosca.

Materiais e métodos

Foram utilizados amidos de milho (AMI) e mandioca (AMA) adquiridos no comércio local do Rio de Janeiro. O processo de extrusão foi realizado numa extrusora Clextral Evolun HT25 (Firminy, França) de parafuso duplo e matriz laminar de 1mm.

A extrusão de cada amostra foi iniciada após o aquecimento programado de 10 zonas de temperatura e monitoramento inicial da umidade em 13% para todas as amostras. Para cada amostra, torque, pressão estática e vazão foram monitorados e a média dos valores foi usada no cálculo da EME, conforme a seguinte equação [3]:

$$EME = \frac{2\pi * V_p * T_p}{60 s * V}$$

Onde:

V_p = velocidade do parafuso (rpm)

T_p = torque (N.m)

V = vazão ou produtividade ($kg \cdot h^{-1}$)

O desenho experimental proposto foi um planejamento central composto rotacional (2^3), em que os níveis de operação foram definidos em testes preliminares. As variáveis e limites utilizados se encontram dispostos na Tabela 1.

Tabela 1- Níveis codificados das variáveis independentes do experimento.

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha=1,682$	-1	0	+1	$+\alpha=1,682$
Glicerol (X_1)	69,9	73,8	80	86,1	90,8
V_p (X_2)	128,2	135	145	155	161,8
AMI:AMA (X_3)	13,2; 86,8	20:80	30:70	40:60	46,8:53,2

X_1 : Glicerol adicionado na água do sistema (%), X_2 : Velocidade do parafuso (rpm), X_3 : AMI:AMA

O material extrudado em formato de fita, foi cortado em pedaços regulares com 5g cada um e depositado entre duas lâminas de Teflon® e termo-prensados em prensa hidráulica manual de 30 ton (GJR Comércio e Usinagem Mecânica Ltda, São Carlos, Brasil) a 10 ton de força de compressão por 30 s a 90°C. Posteriormente, o material termoprensado foi resfriado por 2,5 min em freezer, o que permitiu uma remoção mais facilmente das lâminas de Teflon®.

Para avaliar as propriedades térmicas dos bioplásticos extrudados e termo-prensados foi utilizado um DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, EUA). As amostras foram condicionadas em dessecador contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio (53% de umidade relativa de equilíbrio). As amostras foram pesadas em cápsulas

de alumínio herméticas em excesso de água destilada e mantidas em repouso até o dia seguinte. A amostra foi aquecida a 10 °C/min na faixa de 5 a 110°C [4]. A entalpia foi determinada por meio da integral da área sob a curva e expressa em J/g. Temperaturas inicial e do pico foram determinadas manualmente.

Para a determinação da cristalinidade foi utilizado um difrator de raios X D2-Phaser (Bruker, Karlsruhe, Alemanha), operando com radiação Cu (comprimento de onda de 1,506 Å) a um tempo de varredura de 1 s, um passo de 0,02, sendo alimentado com voltagem de 30 kV e corrente elétrica de 10 mA. Cada material foi colocado em um porta amostra de acrílico (aproximadamente 1 g) e a região de varredura do ângulo de difração foi de 2-32° (2-theta).

Resultados e discussão

De acordo com a literatura [5, 6] o grânulo de amido normalmente consiste de camadas concêntricas que contêm micelas cristalinas agrupadas. Os grânulos, por serem parcialmente cristalinos, fornecem resultados particulares de difração de raios X. Esta análise permite a identificação da natureza botânica de amidos. Sendo assim, na Fig.1 observamos difratogramas característicos de amido de mandioca e milho, que apresentam um perfil difratográfico similar do cristal do tipo “A”, embora a mandioca seja uma raiz. Os picos característicos são localizados em ângulo 2θ iguais a 15; 17,9 e 22°.

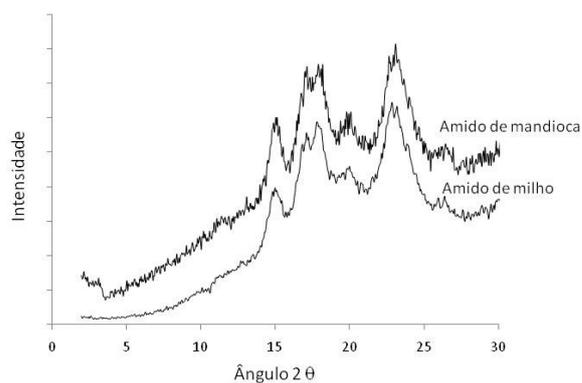


Fig. 1. Difratogramas de amido de mandioca e amido de milho.

Na Fig. 2, observam-se dois picos endotérmicos bem definidos para a amostra extrudada e termoprensada localizados em 55 e 72°C, que correspondem a temperatura envelhecimento (*aging*) e a temperatura de gelatinização (T_{gel}) da

mistura de amido, respectivamente. Os resultados indicam que possivelmente bioplásticos extrudados e termoprensados de amido apresentam remanescente da estrutura cristalina de amilopectina que permaneceu preservado mesmo após a termoprensagem (Figura 2a) apresentou a entalpia de sua fusão apresentando também o efeito do armazenamento, provavelmente devido ao rearranjo molecular das frações das moléculas de amido rompidas durante o processo de extrusão sofrem intumescimento do grânulo em momentos diferentes quando aquecidos com excesso de água, sendo possível observar dois eventos endotérmicos.

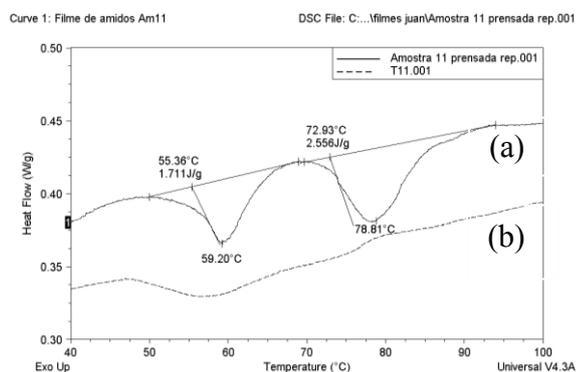


Fig. 2. Termogramas obtidos por DSC dos bioplásticos da mistura AMI:AMA (40:60): (a) extrudado e termoprensado e (b) extrudado

Na Fig. 3, observa-se que a EME aumenta com o aumento da V_p e, por consequência, ocorre maior rompimento dos grânulos.

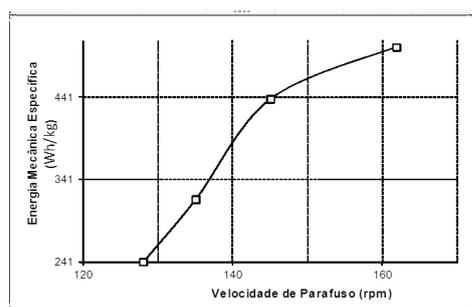


Fig. 3. Relação entre a energia mecânica específica e a velocidade do parafuso (V_p) da extrusão de amidos.

Através da metodologia de superfície de resposta obteve-se o gráfico das linhas de contorno (Fig. 4), obtendo-se a regressão matemática:

$$\text{Entalpia B} = 2,15 + 0,57x_1 + 0,57x_3,$$

Verificou-se que além da EME, também o teor de glicerol na água e o teor de milho influenciaram significativamente esta variável.

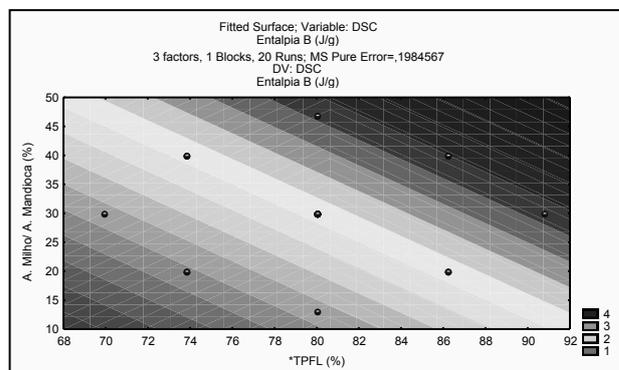


Fig 4. Gráfico de contorno do segundo pico de entalpia dos bioplásticos extrudados e termoprensados em função da razão AMI:AMA vs teor de plastificante.

Conclusões

De acordo com os experimentos realizados e resultados expostos, conclui-se que há possibilidade de correlacionar a energia mecânica específica com os termogramas e os difratogramas para a produção de filmes biodegradáveis, utilizando uma mistura de amido de milho e amido de mandioca, água e glicerol, através do processo de extrusão e termoprensagem.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, FINEP e especialmente ao Programa CAPES-Rede Nanobiotech Brasil nº07 (Edital CAPES 04/CII-2008).

Referências

1. B. Cuq; C. Aymarad; J. Quc; S. Guilbert *J. Food Sci.* 1995, 60, 1369.
2. O. Vilpoux, *Plásticos a Base de Amido*, Fundação Cargill, São Paulo, 2003.
3. J. L. R. Ascheri; C. W. P. Carvalho; J. R. Mitchell. *Alimentaria*, 339, 53.
4. M. Ionashiro. *Fundamentos de termogravimetria e análises térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial* Ed. Giz São Paulo, 2005. Vol. 1, 1-80.
5. R. Hoover; *J. Car. Poly.* 2001, 45, 253.
6. J. Jane *J. Cer. Chem.* 1998, 75, 22.