

Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos

Obtaining thermoplastic starches for extrusion of ceramic powders

Laricy Janaína Dias do Amaral¹, Fernanda Trindade Gonzalez Dias¹, Janete Eunice Zorzi¹ e Robinson Carlos Dudley Cruz^{1*}

¹*Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Instituto de Materiais Cerâmicos, Universidade de Caxias do Sul – UCS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil*

*rcdcruz@ucs.br

Resumo

Polímeros termoplásticos podem ser utilizados como veículo orgânico (VO) em processos de conformação de peças cerâmicas por extrusão. Neste contexto, termoplásticos à base de amido surgem como uma alternativa sustentável ao emprego das poliolefinas convencionalmente utilizadas na formulação de pastas cerâmicas. O passo inicial para o desenvolvimento de um *feedstock* (carga extrudável) é a seleção adequada do sistema polimérico ligante, o qual é responsável por conferir propriedades reológicas adequadas durante o processamento. O presente trabalho se propôs a caracterizar termoplásticos a base de amido obtidos na presença de ácido cítrico e avaliar o potencial de utilização destes materiais na extrusão de pós cerâmicos. A processabilidade das pré-misturas de amido foi avaliada em extrusora dupla-rosca e em reômetro de torque. A variação dos teores de água e glicerol na composição das pré-misturas de amido influenciou significativamente as interações entre as cadeias poliméricas, promovendo alterações nos valores de densidade e de viscosidade para a maior parte das amostras analisadas. O amido foi parcialmente esterificado como efeito da ação do ácido cítrico no sistema. Dentre as formulações investigadas, a amostra hidratada e processada com 34% p/p de glicerol (H-34) foi a que apresentou as melhores propriedades de pasta, podendo ser futuramente empregada em processos de conformação de pós cerâmicos.

Palavras-chave: amido termoplástico, ácido cítrico, extrusão, veículo orgânico, pós cerâmicos.

Abstract

Thermoplastic polymers can be used as organic vehicle (OV) in ceramic parts forming by extrusion. In this context, starch-based thermoplastics arise as a sustainable alternative to polyolefins conventionally used in ceramic slurry formulation. The initial step for the development of a feedstock (extrudable load) is the selection of the polymeric binder system, which is responsible for providing appropriate rheological properties during processing. Accordingly, in this work thermoplastic starches obtained in the presence of citric acid are characterized and evaluated as for the potential use in the extrusion of ceramic powders. The processability of the premixed starches was investigated in a twin-screw extruder and in a mixer torque rheometer. The variation of water and glycerol contents in the composition of the premixed starches significantly influenced the interactions between polymer chains, promoting changes in density and viscosity for most analysed samples. The thermoplastic starches were partly esterified as an effect of the citric acid presence in the system. Among all formulations investigated, the H-34 sample (hydrated and processed with 34% w/w of glycerol content) showed the best paste properties and can be further employed in ceramic powder forming processes.

Keywords: thermoplastic starch, citric acid, extrusion, organic vehicle, ceramic powders.

1. Introdução

Polímeros termoplásticos têm sido utilizados como veículo orgânico (VO) em processos de conformação de peças cerâmicas. Estes polímeros conferem plasticidade à mistura e são removidos após a etapa de queima. Embora não faça parte da peça final, o veículo orgânico interfere significativamente nas propriedades reológicas e de mistura

(dispersão e compactação) do pó cerâmico, bem como na precisão dimensional da peça acabada. A substituição das poliolefinas, usualmente empregadas nos processos de moldagem por injeção e extrusão de materiais cerâmicos, por polímeros biodegradáveis tem motivado um grande número de estudos recentemente. Produtos à base de amido

têm despertado o interesse de pesquisadores e empresários devido à abundância com que o amido pode ser encontrado na natureza, ao seu baixo custo e biodegradação total em gás carbônico e água^[1,2]. Apesar de atenderem às solicitações de sustentabilidade, a alta viscosidade dos materiais amiláceos dificulta as etapas de processamento e de posterior remoção deste veículo orgânico.

Os grânulos de amido são constituídos principalmente por duas macromoléculas, amilose e amilopectina, ambas formadas por unidades constitucionais repetitivas de α -D-glicose^[3]. A amilose constitui as regiões amorfas do grânulo, enquanto as moléculas de amilopectina são responsáveis pela cristalinidade^[4]. O amido granular possui temperatura de degradação inferior à temperatura de fusão, característica que impede a sua aplicação direta como um material termoplástico. Para que o amido se transforme em um polímero termoplástico, é necessária a desestruturação do grânulo por ação de energia termomecânica e adição de plastificante^[5]. A água atua como plastificante e como agente desestruturante do grânulo por meio do rompimento das ligações de hidrogênio entre as cadeias. Além da água, um plastificante secundário geralmente é adicionado à formulação para favorecer o mecanismo de sorção-desorção e permitir a obtenção de uma fase fundida em temperatura inferior à degradação do amido^[6]. Muitos plastificantes têm sido testados com o objetivo de melhorar as propriedades do amido termoplástico (TPS), entre eles o glicerol e o ácido cítrico^[7]. O glicerol pode atuar como plastificante nas cadeias do amido devido à sua baixa massa molar, o que favorece a mobilidade das macromoléculas e a formação de estruturas vítreas^[8]. A adição de ácido cítrico (AC) ao TPS provoca a redução da massa molar devido à hidrólise dos grupos hidroxilados das cadeias do amido, fornecendo fluidez e baixa viscosidade ao fundido^[9].

O passo inicial para o desenvolvimento de um *feedstock* (carga extrudável) é a seleção adequada do sistema polimérico ligante, o qual é responsável por conferir propriedades reológicas adequadas durante o processamento. Veículos orgânicos compostos por termoplásticos convencionais, como polipropileno (PP), polietileno (PE), entre outros, já são bastante conhecidos e utilizados. Materiais poliméricos a base de amido surgem então como excelentes alternativas à sustentabilidade da cadeia produtiva. O objetivo principal deste trabalho consistiu na obtenção e na caracterização de uma matriz termoplástica à base de amido, capaz de ser posteriormente empregada como veículo orgânico

na extrusão de pós cerâmicos. Foram investigados os efeitos da variação dos teores de água e glicerol sobre a processabilidade dos materiais em extrusora dupla-rosca e em câmara de mistura. O papel do ácido cítrico (AC) como co-plastificante no processamento das pré-misturas de amido/glicerol também foi discutido.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O amido de milho regular Amidex 3001 (13,2% de umidade em massa), utilizado como matéria-prima para a obtenção do TPS, tem procedência da Ingredion Brasil (São Paulo, SP). Os reagentes glicerol (propano-1,2,3-triol) P.A. (95,5% de pureza) e ácido cítrico anidro (Ácido 2-hidróxi-1,2,3-propanocarboxílico) foram fornecidos pelas empresas Casa da Química (CAQ) Ltda (São Paulo, SP) e Vetec Química Fina Ltda (Rio de Janeiro, RJ), respectivamente.

2.2 Obtenção das pré-misturas de amido de milho

As pré-misturas de amido de milho foram preparadas em um agitador mecânico (Marconi, modelo MA 039) durante um intervalo de 30 min e sob velocidade de rotação de 400 rpm. O amido foi previamente tratado e administrado em três condições diferentes de umidade: natural (13,2% p/p de umidade), seco por 12 horas a 60 °C (5,5% p/p de umidade) e hidratado (18,0% p/p de umidade). O glicerol (agente gelatinizante) foi adicionado às pré-misturas nos teores de 32,0% (p/p), 34,0% (p/p) ou 40,0% (p/p) em base seca de amido. O ácido cítrico (AC) (agente plastificante) foi incorporado às formulações na concentração de 3,0% (p/p). A Tabela 1 mostra as composições das pré-misturas de amido de milho, glicerol e AC investigadas neste trabalho. Após a homogeneização das misturas, as amostras foram condicionadas em recipiente fechado por um período de 48 horas antes de serem processadas.

2.3 Processamento das pré-misturas de amido em extrusora dupla-rosca e em câmara de mistura (ou misturador interno)

As pré-misturas de amido descritas na Tabela 1 foram plastificadas em dois tipos de misturadores acoplados a um reômetro de torque Haake PolyLab System (Karlsruhe, Alemanha): a) extrusora dupla-rosca co-rotante Rheomex

Tabela 1. Composição das pré-misturas de amido de milho, glicerol e ácido cítrico (AC).

Amostra	Componentes da mistura				
	Base seca de amido (%p/p)	Teor de umidade (%p/p)	Teor de AC (%p/p)	Teor de glicerol (%p/p em base seca de amido)	
Natural	N-32	83,8	13,2	3,0	32,0
	N-34	83,8	13,2	3,0	34,0
	N-40	83,8	13,2	3,0	40,0
Seco	S-32	91,5	5,5	3,0	32,0
	S-34	91,5	5,5	3,0	34,0
	S-40	91,5	5,5	3,0	40,0
Hidratado	H-32	79,0	18,0	3,0	32,0
	H-34	79,0	18,0	3,0	34,0
	H-40	79,0	18,0	3,0	40,0

PTW 16/25 (L/D = 25); b) câmara de mistura Haake Rheomix 600p equipada com rotores do tipo *roller*. O objetivo foi comparar a processabilidade e o comportamento reológico das pré-misturas nos dois tipos de processo. O processo de extrusão (contínuo) foi conduzido sob velocidade de rotação de 150 rpm e submetido à um perfil de temperatura de 100-130 °C. Os experimentos em câmara de mistura (processo em batelada) foram realizados a 130 °C, sob velocidade de rotação de 120 rpm, durante um intervalo de 600s. A alimentação das pré-misturas aos equipamentos foi realizada de modo manual.

2.4 Caracterização dos amidos termoplásticos

2.4.1 Reometria de torque e energia mecânica

O reômetro de torque fornece curvas de torque em função do tempo de homogeneização das misturas, a partir das quais se pode calcular a energia mecânica (E_m) envolvida em cada processamento (Equação 1). A viscosidade das misturas está intimamente relacionada com os valores estabilizados de torque fornecidos durante o experimento.

$$E_m = 2\pi N \int_0^t M(t) dt \quad (1)$$

Onde: N é a velocidade de rotação dos rotores (rpm), M é o torque (Nm) produzido durante o processamento e t é o tempo de mistura (min). A função integral da Equação 1 corresponde ao valor de torque totalizado (TT), o qual pode ser calculado por meio da área sob a curva de torque *versus* tempo^[10].

2.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho do amido de milho granular (AN) e das amostras de TPS processadas em extrusora dupla-rosca foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 400 (Varian Inc., Palo Alto, CA, USA), equipado com acessório ATR (refletância total atenuada). Foram realizadas 32 varreduras de leitura, na região 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

2.4.3 Recozimento e medidas de densidade

A densidade dos materiais em estudo foi avaliada antes e após um processo de recozimento conduzido a 130 °C durante 5 min, investigado após um período de 14 meses. As medidas de densidade foram determinadas pela técnica de picnometria gasosa, por meio de um equipamento Quantachrome modelo Ultrapyc 1200e V4. 02 (Florida, USA). Nitrogênio ultrapuro foi utilizado como fase gasosa e as medidas foram repetidas em triplicata. As incertezas estimadas na determinação deste parâmetro foram representadas como o desvio padrão dos valores experimentais.

2.4.4 Difração de raios X (DRX)

As cristalinidades do amido nativo (AN) e do material termoplástico H-34, recozido e não-recozido, foram determinadas em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 (Tóquio, Japão), com comprimento de onda de 1,542 Å correspondente à banda $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram obtidos na faixa angular de 3-40° (2 θ), sob velocidade de 1° (2 θ)/min, com passo de 0,05 e tempo de integração de 5 s. O objetivo da difração de raios X neste estudo foi

caracterizar o processo de recozimento da amostra H-34, já que esta foi escolhida para futuramente ser utilizada como veículo orgânico na extrusão de partículas cerâmicas.

3. Resultados e Discussão

3.1 Reometria de torque e energia mecânica

O reômetro de torque mede o torque necessário para fundir, misturar e homogeneizar um material com propriedades plásticas^[11]. A principal consequência da aplicação de um tratamento termo-mecânico ao amido consiste na gelatinização (ou desestruturação) dos seus grânulos^[12,13]. A gelatinização é um processo irreversível que envolve o inchamento do grânulo, a fusão dos cristallitos, a perda de birrefringência e a solubilização da amilose e da amilopectina no meio^[7]. No processamento de termoplásticos à base de amido, os teores de água e de plastificante exercem influência significativa sobre as características dos produtos resultantes^[14].

A Figura 1 mostra os valores de torque *versus* tempo desenvolvidos durante o processamento dos materiais N-32, N-34, N-40, S-32, S-34, S-40, H-32, H-34 e H-40 em extrusora dupla-rosca. Por tratar-se de um processo contínuo, o perfil reológico registrado durante a extrusão é frequentemente caracterizado pela presença de ruídos. O comportamento das pré-misturas descritas na Tabela 1 também foi monitorado por meio de ensaios em uma câmara de mistura (ou misturador interno) acoplada ao reômetro de torque. O processamento do material em uma câmara de mistura fornece respostas imediatas a partir de um volume menor de amostra, quando comparado com o processamento em extrusora^[15]. Uma curva típica de torque *versus* tempo é caracterizada pela ocorrência de dois máximos de torque^[16]. O primeiro pico corresponde ao carregamento da amostra no sistema e está relacionado à compressão e à densificação do material granulométrico. A deformação dos grãos em temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea provoca uma diminuição nos valores de torque. A desestruturação granular (gelatinização/fusão) propicia então um novo aumento do torque e, em seguida, um estado estacionário é atingido. A plastificação e a depolimerização das cadeias por ação cisalhante provocam uma diminuição da viscosidade do sistema^[17]. Após o processo de desestruturação dos grânulos, não foram observados indícios de degradação ou reticulação do material para as condições de processamento escolhidas.

A Tabela 2 compara os valores de torque final (Nm), torque totalizado (TT) (Nm.min) e energia mecânica (kJ) envolvidos no processamento das pré-misturas em extrusora dupla-rosca e em câmara de mistura. Independentemente do tipo de processo (contínuo ou batelada), os valores de torque totalizado (TT) foram significativamente reduzidos com o aumento dos teores de água e glicerol na formulação das pré-misturas. A presença de água favorece o processo de gelatinização e influencia no cisalhamento interno do sistema, reduzindo consideravelmente os valores de torque desenvolvidos^[7,18]. O glicerol age de modo a diminuir a interação e o atrito entre as cadeias poliméricas, contribuindo de forma sinérgica para a redução da resistência ao cisalhamento^[8]. A cisão das cadeias poliméricas provocada pela reação de hidrólise na presença de ácido cítrico também contribui para a redução da viscosidade e dos valores de torque do sistema^[19].

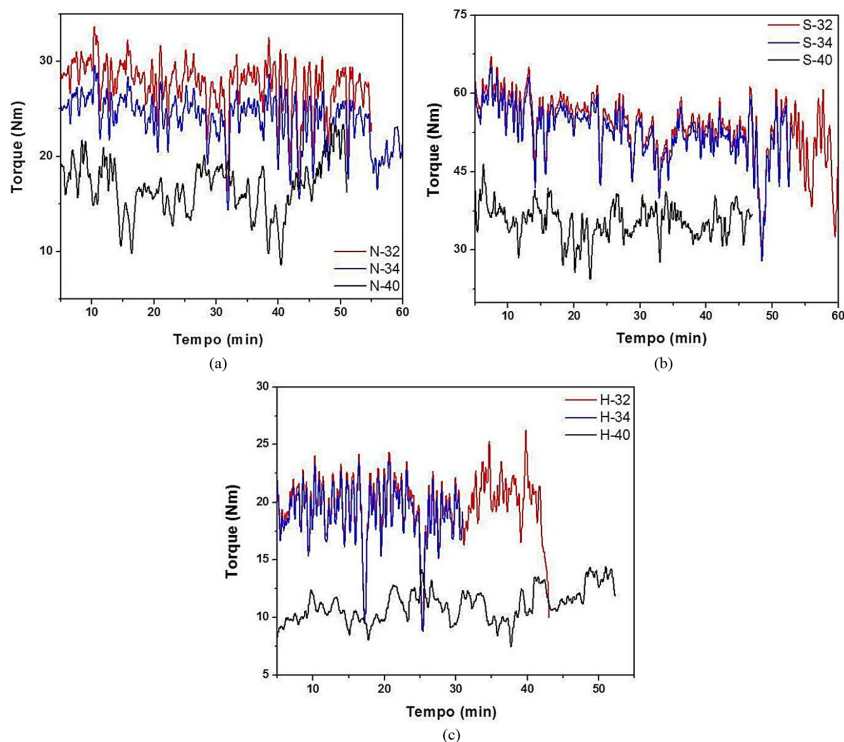


Figura 1. Curvas de torque *versus* tempo obtidas para os amidos termoplásticos processados em extrusora dupla-rosca com (a) 13,2% p/p de umidade (N-32, N-34 e N-40); (b) 5,5% p/p de umidade (S-32, S-34 e S-40) e (c) 18% p/p de umidade (H-32, H-34 e H-40).

Tabela 2. Parâmetros reológicos extraídos das curvas de torque obtidas no processamento das amostras em câmara de mistura e em extrusora dupla-rosca.

Amostra	Processamento em câmara de mistura			Processamento em extrusora dupla-rosca		
	Torque final (Nm)	Torque totalizado (Nm.min)	Energia mecânica (kJ)	Torque médio (Nm)	Torque totalizado (Nm.min)	Energia mecânica (kJ)
N-32	1,71	54,01	40,70	27,5 ± 2,0	1377,7	1038,7
N-34	1,32	41,59	31,34	24,5 ± 2,4	1226,1	924,4
N-40	0,95	27,48	20,70	16,8 ± 2,2	770,9	581,0
S-32	1,92	115,36	87,00	53,2 ± 5,0	2975,3	2243,4
S-34	1,44	86,52	65,23	51,6 ± 6,3	2886,0	2176,1
S-40	1,14	35,06	26,40	35,5 ± 2,7	1490,3	1123,6
H-32	0,89	22,85	17,20	19,8 ± 2,1	750,4	565,8
H-34	0,80	20,56	15,48	19,2 ± 2,6	727,9	548,8
H-40	0,07	16,94	12,80	11,1 ± 1,2	522,8	394,2

A energia mecânica (kJ) é um bom parâmetro de caracterização das condições empregadas no processamento de termoplásticos^[10]. Qualquer alteração nas variáveis que controlam o sistema durante o processamento (temperatura, velocidade de rotação, tempo e teor de umidade) interferirá nos valores finais de torque e de energia mecânica^[20]. De acordo com os resultados da Tabela 2, os menores valores de torque totalizado (TT) foram obtidos para as amostras processadas com 18% p/p de umidade. Nestas condições, os valores de energia mecânica mais baixos também foram observados para os materiais H-32, H-34 e H-40. De um modo geral, os resultados de energia mecânica acompanharam as variações observadas nos valores de torque registrados para os sistemas. Este comportamento já

era esperado, visto que o processamento do amido granular com baixos teores de plastificante é dificultado e necessita de maior energia para ser realizado. Os processamentos por extrusão (contínuo) e em câmara de mistura (batelada) diferenciam-se por características inerentes ao tipo de processo. Parâmetros como a velocidade de rotação do parafuso, qualidade da mistura, taxa de alimentação, tempo de residência e perfil de temperatura, exercem influência significativa nas propriedades reológicas do produto final^[21]. Apesar de composições equivalentes apresentarem diferentes valores absolutos de energia mecânica, quando processadas por extrusão ou em câmara de mistura, o grau de influência dos teores de glicerol e de umidade sobre este parâmetro é bastante semelhante nos dois processos.

Estes resultados estão de acordo com as propriedades reológicas de ligantes comerciais previamente descritas na literatura^[22]. A processabilidade de quatro termoplásticos comerciais [poliestireno, polietileno de baixa densidade, poli(etileno-co-etil acrilato) e blenda de poli(etileno-co-etil acrilato) e poli(isobutilmetacrilato)] foi investigada durante a formulação de *feedstocks* para a extrusão de titanato zirconato de chumbo (PZT). Os valores de torque registrados em uma câmara de mistura Haake PolyLab Rheomix 600, durante o processamento destes polímeros a 120-150 °C sob velocidade de 10 rpm, variaram de 3,30 a 15,89 Nm. No presente trabalho, os ensaios de reometria de torque foram conduzidos a 130 °C sob velocidade de 120 rpm e valores de torque na faixa de 0,8-1,92 Nm foram encontrados. É provável que esta diferença entre as medidas de torque esteja diretamente associada à viscosidade de fundido do polímero e ao valor de rotação empregado durante o processamento. Baixos valores de torque são geralmente requeridos durante a extrusão de *feedstocks* cerâmicos a fim de evitar uma possível separação das fases pó-ligante. Estudos anteriores com termoplásticos hidrofílicos (como poliamida e polimetilmetacrilato) reportaram a ineficiência destes materiais na formulação de *feedstocks* em virtude da sua decomposição sob condições de alta temperatura e/ou elevado cisalhamento^[23].

Os resultados de reometria de torque obtidos neste trabalho, entretanto, comprovam a possibilidade do emprego do amido termoplástico como matriz polimérica

na conformação de pós cerâmicos. Por apresentar baixos valores de viscosidade aparente e de energia mecânica, a amostra H-34 será futuramente investigada como possível veículo orgânico na extrusão de partículas cerâmicas. O material H-40, apesar de ter exibido o valor mais baixo de energia mecânica, não apresentou boas propriedades de pasta (consistência) durante a formulação da pré-mistura.

Foi realizada uma análise estatística nos resultados de torque médio, utilizando o teste t-Student, em que foram comparados os pares de amostras H-32 e H-34, S-32 e S-34, e N-32 e N-34. As diferenças entre estas amostras não são estatisticamente relevantes (para um nível de confiança de 95%). Por outro lado, as amostras H-34 e H-40, S-34 e S-40, e N-34 e N-40, apresentam diferenças nos resultados de torque médio que são estatisticamente significantes, para o mesmo nível de confiança de 95%, o que evidencia que um teor maior de glicerol, realmente diminui o torque durante o processamento, tornando o material mais fácil de ser processado.

3.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho permitiu a caracterização estrutural do amido de milho granular (AN) e das amostras de amido termoplástico N-32, N-34, N-40, S-32, S-34, S-40, H-32, H-34 e H-40 processadas em extrusora dupla-rosca. Esta técnica permite também a determinação de vibrações em comprimentos de ondas relacionados às interações do amido com aditivos. Na Figura 2,

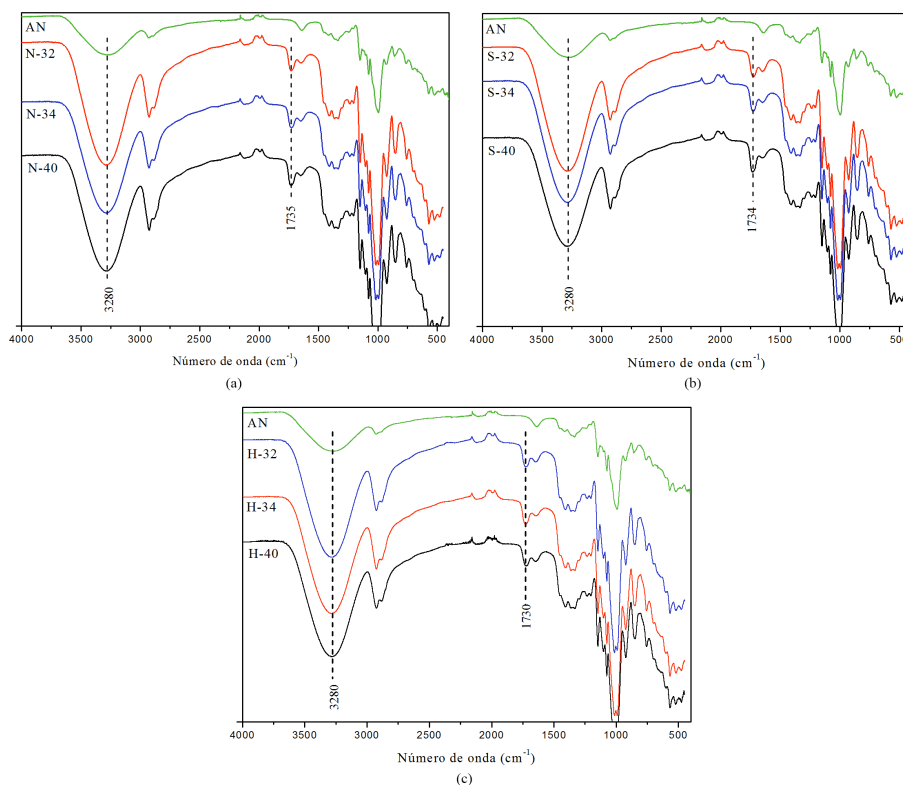


Figura 2. Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) do amido de milho granular (AN) e dos amidos termoplásticos processados em extrusora dupla-rosca com (a) 13,2% p/p de umidade (N-32, N-34 e N-40); (b) 5,5% p/p de umidade (S-32, S-34 e S-40) e (c) 18% p/p de umidade (H-32, H-34 e H-40).

pode-se observar as principais absorções características da estrutura do amido: 850 cm^{-1} (conformação α da unidade de D-glicose), 3000-3660 cm^{-1} (grupos -OH da unidade glicosídica), 2928 cm^{-1} (deformação axial de ligações C-H do anel), 900-1160 cm^{-1} (deformações axiais do sistema C-O-C e de ligações C-O em álcoois)^[17,24].

As modificações estruturais decorrentes da plastificação do amido provocam mudanças de posição e de intensidade no perfil de absorção de bandas características. O comportamento da banda centrada em 3280 cm^{-1} é de fundamental importância na análise das interações polímero-polímero e polímero-água (ou polímero-água-glicerol). A adição de teores de água e glicerol às pré-misturas de amido altera o padrão das ligações de hidrogênio no sistema. Durante o processo de inchamento do grânulo, as ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas são enfraquecidas em virtude do aumento da interação entre o plastificante e o polímero. Após a desestruturação granular, as ligações de hidrogênio assumem um novo padrão nos filmes termoplásticos, principalmente nos processos de cristalização de amilose e/ou recristalização de amilopectina^[5,25]. Em comparação com o amido granular (AN), o sinal a 3280 cm^{-1} , nos espectros de filmes poliméricos, revelou uma banda mais intensa, levemente deslocada para frequências maiores^[26].

O principal efeito do ácido cítrico na plastificação do amido é a hidrólise ácida das suas macromoléculas, a qual provoca a redução da massa molar e da viscosidade do fundido. É possível que ocorra também a esterificação do amido e do glicerol durante o processamento^[27]. O aparecimento de uma nova absorção a 1730 cm^{-1} , característica de estiramento vibracional de carbonila de éster (C=O), foi observado nos espectros dos amidos termoplásticos.

Shi e colaboradores^[28] reportaram que ácido cítrico como co-plastificante no sistema é capaz de reduzir o efeito de recristalização do amido e provocar sua esterificação. O aumento discreto de intensidade da banda a 1205 cm^{-1} , relacionada ao estiramento assimétrico da ligação C-C(=O)-O, também é consequência da presença de AC no sistema. O ácido cítrico apresenta absorções em 1139 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} , 1241 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} , 1429 cm^{-1} , 1703 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} e na região entre 3200 e 3500 cm^{-1} ^[29]. Estas bandas indicam que não ocorreram alterações nas amostras de amido modificado, em virtude da baixa concentração de AC adicionado às pré-misturas. Em particular, as absorções a 1703 cm^{-1} e 1745 cm^{-1} do AC, não coincidem com as bandas relacionadas ao grupamento éster nos espectros dos amidos termoplásticos. Isto sugere que, além de provocar a cisão molecular do amido, o plastificante também foi capaz de esterificá-lo (evidenciado pela banda em ~1730-1735 cm^{-1}). Esta reação de esterificação é tipicamente observada para temperaturas acima de 170/180 °C, o que permite concluir que o calor gerado pelas forças de cisalhamento atingiu temperaturas bem superiores a 130 °C durante o processamento^[29].

3.3 Recozimento e medidas de densidade

A Tabela 3 mostra a média dos valores obtidos para as densidades do amido de milho granular e dos materiais N-32, N-34, N-40, S-32, S-34, S-40, H-32, H-34 e H-40 processados em extrusora dupla-rosca, antes e após serem submetidos a

um processo de recozimento. A função deste procedimento é aliviar as tensões residuais resultantes das forças cisalhantes envolvidas no processamento. As incertezas estimadas na determinação deste parâmetro foram representadas como o desvio padrão das medidas experimentais.

O aumento dos teores de água e glicerol na formulação das pré-misturas provocou o decréscimo dos valores de densidade para a maior parte das amostras analisadas. A ruptura da estrutura cristalina do amido na presença de água diminui o empacotamento entre as cadeias poliméricas, aumentando os espaços vazios e interferindo diretamente na relação massa/volume do material. O glicerol, por sua vez, reduz o cisalhamento interno e facilita o escoamento das cadeias^[30]. Os valores de densidade obtidos após o processo de recozimento foram inferiores àqueles observados na condição de não-envelhecimento. Este comportamento pode ser explicado pelo alívio de tensões entre as cadeias de TPS e pelo fenômeno de recristalização dos materiais decorrente do tempo de estocagem. Os valores de desvio padrão apresentados na Tabela 3 variaram de 0,17-2,75%, faixa aceitável para a dispersão de medidas experimentais.

3.4 Difração de raios X

Na Figura 3, estão apresentados os difratogramas de raios X do amido de milho granular (AN) e da amostra H-34 obtida em extrusora dupla-rosca, antes e após o processo de recozimento. Em virtude das suas condições de processabilidade, a amostra H-34 foi o único termoplástico que teve seu comportamento cristalino investigado neste trabalho. Os grânulos de amido nativo apresentaram uma cristalinidade tipicamente A, evidenciada por picos de difração característicos a 15,0°; 17,2°; 18,0° e 23,2° (2 θ). A formação de estruturas cristalinas no amido termoplástico (desestruturado) é fortemente influenciada pela razão amilose/amilopectina e pelas condições de armazenamento (tempo, temperatura e umidade) das amostras. Dois tipos diferentes de cristalinidade podem ser distinguidos após o processo do amido: (i) Cristalinidade residual: oriunda das formas cristalinas A, B ou C, devido à incompleta fusão dos grânulos durante o processamento; (ii) Cristalinidade induzida pelo processamento: oriunda da cristalinidade do tipo V (V_H , V_A ou E_H) formada sob ação de calor e tensão mecânica^[5,31,32]. A diferença entre os padrões V_H , V_A ou E_H

Tabela 3. Média dos valores encontrados para as densidades das amostras antes e após o processo de recozimento.

Amostra	Densidade antes do recozimento (g/cm ³)	Densidade após o recozimento (g/cm ³)
AN	1,5423 ± 0,0023	1,4945 ± 0,0111
N-32	1,5503 ± 0,0166	1,4623 ± 0,0116
N-34	1,4934 ± 0,0051	1,4671 ± 0,0261
N-40	1,4885 ± 0,0025	1,4824 ± 0,0275
S-32	1,5264 ± 0,0023	1,4928 ± 0,0169
S-34	1,5144 ± 0,0043	1,4760 ± 0,0223
S-40	1,5177 ± 0,0017	1,4587 ± 0,0126
H-32	1,4983 ± 0,0058	1,4716 ± 0,0060
H-34	1,4795 ± 0,0183	1,4588 ± 0,0040
H-40	1,4678 ± 0,0030	1,4449 ± 0,0017

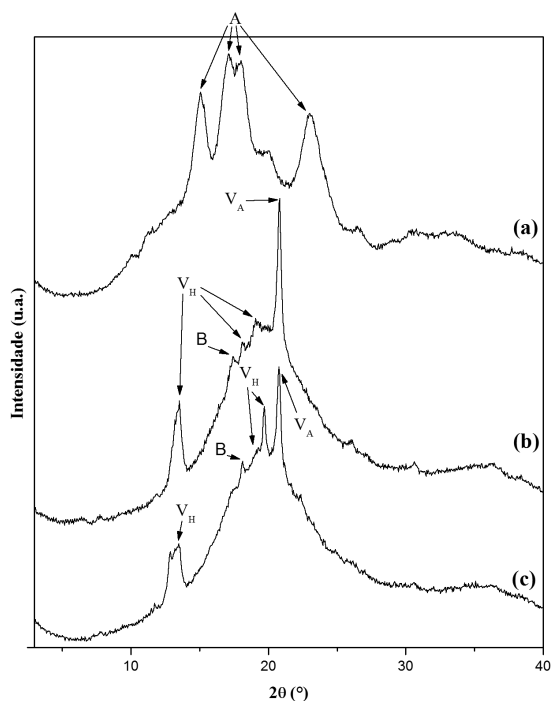


Figura 3. Difratogramas de raios X (a) do amido de milho granular (AN) e do material H-34 processado em extrusora dupla-rosca (b) antes do processo de recozimento e (c) após o recozimento.

está relacionada com o teor de umidade presente na formação do cristal. O tipo V_H apresenta maior umidade na formação do cristal que o tipo E_H , e o tipo V_A é considerado anidro.

Após o processamento, os difratogramas de raios X da amostra H-34 (Figura 3b, c) detectaram a presença das configurações cristalográficas V_H , V_A e B ^[1]. Os complexos do tipo V são formados pela cristalização da amilose com lipídios, com picos máximos em aproximadamente 13,5°, 18,03°, 19,1° e 20,7° (2θ). A estrutura cristalina do tipo B , com máximo característico em 17,4° (2θ), está associada à cristalização da amilose devido à sua estrutura linear. No entanto, estudos recentes^[33] mostraram que a amilopectina recristaliza-se também no tipo B , com velocidade menor que a amilose. A presença da cristalinidade residual do tipo B no difratograma do material termoplástico indica que as condições termomecânicas aplicadas durante o processamento não foram suficientes para destruir totalmente a estrutura granular do amido.

O tratamento de recozimento, também conhecido como *annealing*, contribui para o aumento da cristalinidade do amido devido ao realinhamento das cadeias poliméricas, principalmente à reorganização das duplas hélices de amilopectina^[34]. Gomes e colaboradores^[35] observaram uma redução na intensidade dos picos cristalinos em amostras de amido pós-recozidas e atribuíram esta diminuição do espaço intercrystalino ao empacotamento das cadeias helicoidais. O grau de cristalinidade (%) das amostras processadas será futuramente determinado a fim de se investigar o efeito do recozimento sobre o padrão cristalino dos amidos termoplásticos estudados.

4. Conclusões

No presente trabalho, amidos termoplásticos processados na presença de ácido cítrico foram obtidos com sucesso a partir de uma extrusora dupla-rosca e de um reômetro de torque. O processamento dos materiais foi significativamente influenciado pelos teores de água e glicerol empregados na formulação das pré-misturas de amido. A água e o glicerol diminuem a interação entre as cadeias poliméricas, contribuindo de forma sinérgica para o decréscimo da resistência ao cisalhamento. A depolimerização das cadeias provocada pela presença de ácido cítrico também contribuiu para a redução da viscosidade e dos valores de torque do sistema. O processamento em extrusora dupla-rosca promoveu um maior cisalhamento da mistura amido-plastificantes, contribuindo para o rompimento dos grânulos e para a obtenção de uma matriz polimérica mais homogênea. Medidas de FTIR revelaram que os termoplásticos obtidos foram parcialmente esterificados como consequência da presença de ácido cítrico no sistema. O recozimento provocou o decréscimo dos valores de densidade das amostras de TPS e o aumento da cristalinidade do amido por meio da reorganização das cadeias poliméricas. Os resultados obtidos neste trabalho destacam o caráter inovador da proposta em questão e refletem a possibilidade do emprego do amido termoplástico como matriz polimérica na conformação de pós cerâmicos. Dentre as formulações investigadas, a amostra H-34 foi a que apresentou as condições mais adequadas para viabilizar o processo de conformação de peças cerâmicas.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa INGREDION Brasil pelo fornecimento do amido granular, ao Prof. Ricardo V. Bof de Oliveira (Instituto de Química UFRGS) e ao Prof. Otávio Bianchi (PGMAT-UCS) pela colaboração técnica e apoio no processamento/preparo de amostras e ao LPol-UCS pelo compartilhamento de equipamentos.

6. Referências

- Lörcks, J. (1998). Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation & Stability*, 59(1-3), 245-249. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00168-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00168-7).
- Carvalho, A. J. F. (2008). *Starch: sources, properties and applications*. In: M. N. Belgacem, & A. Gandini. *Monomers, polymers and composites from renewable resources* (pp. 321-342). Oxford: Elsevier.
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23(2), 85-112. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00040-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00040-3). PMID:9730163.
- Keetels, C. J. A. M., Oostergetel, G. T., & Van Vliet, T. (1996). Recrystallization of amylopectin in concentrated starch gels. *Carbohydrate Research*, 30(1), 61-64. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(96\)00057-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00057-4).
- Corradini, E., Lotti, C., Medeiros, E. S., Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., & Mattoso, L. H. C. (2005). Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, 268-273. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-008-1887-x>.

6. Averous, L., Fringant, C., Moro, L. (2001). Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. *Starch*, 53(8), 368-371. <http://dx.doi.org/0038-9056/2001/0808-0368>.
7. Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), 1348-1368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001>.
8. Aichholzer, W., Fritz, H. (1998). Rheological characterization of thermoplastic starch materials. *Starch/Stärke*, 50, 77-83. <http://dx.doi.org/0038-9056/98/0203-0077>
9. Reddy, N., & Yang, Y. (2010). Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, 118(3), 702-711. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.050>.
10. Redl, A., Guilbert, S., & Morel, M. H. (2003). Heat and shear mediated polymerisation of plasticized wheat gluten protein upon mixing. *Journal of Cereal Science*, 38(1), 105-114. [http://dx.doi.org/10.1016/S0733-5210\(03\)00003-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0733-5210(03)00003-1).
11. Bretas, R. E. S., & D'Avila, M. A. (2005). *Reologia de polímeros fundidos* (2. ed.). São Carlos: EduFSCAR.
12. Karapantsios, T. D., Sakonidou, E. P., & Raphaelides, S. N. (2002). Water dispersion kinetics during starch gelatinization. *Carbohydrate Polymers*, 49(4), 479-490. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00005-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00005-X).
13. Akdogan, H. (1996). Pressure, torque, and energy responses of a twin screw extruder at high moisture contents. *Food Research International*, 29(5-6), 423-429. [http://dx.doi.org/10.1016/S0963-9969\(96\)00036-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0963-9969(96)00036-1).
14. Thiré, R. S. M. S., Simão, R. A., & Andrade, C. T. (2003). High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. *Carbohydrate Polymers*, 54(2), 149-158. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00167-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00167-X).
15. Marquez, A., Quijano, J., & Gaulin, M. (1996). A Calibration Technique to Evaluate the Power Law Parameters of Polymer Melts Using a Torque Rheometer. *Polymer Engineering and Science*, 36(20), 2556-2563. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10655>.
16. Byrne, R. (1984). *What is a torque rheometer?* In: R. Byrne. *Technical bulletin* (pp. 1-6). New Jersey: HaakeBuchler Instruments Inc.
17. Thygesen, L. G., Løkke, M. M., Micklander, E., & Engelsen, S. B. (2003). Vibrational microspectroscopy of food. Raman vs. FT-IR. *Trends in Food Science & Technology*, 14(1-2), 50-57. [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00243-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00243-1).
18. Wang, J., Yu, L., Xie, F., Chen, L., Li, X., & Liu, H. (2010). Rheological properties and phase transition of corn starches with different amylose/ amylopectin ratios under shear stress. *Stärke*, 62(12), 667-675. <http://dx.doi.org/10.1002/star.201000059>.
19. Oliveira, C. F. P., Valera, T. S., & Dermaquette, N. R. (2013). *Comparando a utilização de diferentes ácidos carboxílicos nos amidos termoplásticos*. In: *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros* (pp. 1-4). Florianópolis: Santa Catarina.
20. Dogan, H., Karwe, M. V. (2003). *Physicochemical properties of quinoa extrudates*. *Food Science and Technology International*, 9(2), 101-114. <http://dx.doi.org/10.1177/108201303033940>.
21. Kokini, J. L. (1993). The effect of processing history on chemical changes in single and twin screw extruders. *Trends in Food Science*, 4(10), 324-329. [http://dx.doi.org/10.1016/0924-2244\(93\)90102-G](http://dx.doi.org/10.1016/0924-2244(93)90102-G).
22. Ismael, M. R., Clemens, F., Graule, T., & Hoffmann, M. J. (2011). Effects of different thermoplastic binders on the processability of feedstocks for ceramic co-extrusion process. *Ceramics International*, 37(8), 3173-3182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.084>.
23. Heiber, J., Clemens, F., Graule, T., & Hülsenberg, D. (2005). Thermoplastic extrusion to highly-loaded thin green fibres containing Pb(Zr,Ti)O₃. *Advanced Engineering Materials*, 7(5), 404-408. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200500052>.
24. Fang, J. M., Fowler, P. A., Sayers, C., & Williams, P. A. (2004). Chemical modification of a range of starches under aqueous reaction condition. *Carbohydrate Polymers*, 55(3), 283-289. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.10.003>.
25. Muscat, D., Adhikari, B., Adhikari, R., & Chaudhary, D. S. (2012). Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol plasticizers. *Journal of Food Engineering*, 109(2), 189-201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.019>.
26. Heliodoro, V. F. M. (2013). *Estudo das propriedades físico-químicas de filmes de amido e blendas amido/látex: propriedades térmicas e de transporte de vapor de água* (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
27. Carvalho, A. J. F., Zambon, M. D., Curvelo, A. A. S., & Gandini, A. (2005). Thermoplastic starch modification during melting processing: hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. *Carbohydrate Polymers*, 62(4), 387-390. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.025>.
28. Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., & Tian, W. (2007). Characterization of citric acid/glycerol coplasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, 69(4), 748-755. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.02.010>.
29. Miranda, V. R., & Carvalho, A. J. F. (2011). Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. *Polímeros*, 21(5), 353-360. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000067>.
30. Jiugao, Y., Ning, W., & Xiaofei, M. (2005). The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Stärke*, 57(10), 494-504. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200500423>.
31. Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch-composition, fine and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151-165. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>.
32. Lin, C., & Tung, C. (2009). The preparation of glycerol pseudo-thermoplastic starch (GTPS) via gelatinization and plasticization. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48(5), 509-515. <http://dx.doi.org/10.1080/03602550902824309>.
33. Rodriguez-Gonzalez, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2004). Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers*, 58(2), 139-147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.002>.
34. Zavareze, E. R., & Dias, A. R. G. (2011). Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 317-328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.064>.
35. Gomes, A. M. M., Silva, C. E. M., Ricardo, N. M. P. S., Sasaki, J. M., & Germani, R. (2004). Impact of annealing on the physicochemical properties of unfermented cassava starch. *Stärke*, 56(9), 419-423. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200300271>.

Enviado: Nov. 26, 2014
 Revisado: Jul. 02, 2015
 Aceito: Ago. 10, 2015