

Amido e seus compósitos: alternativas promissoras como novos materiais

Starch and their composites: new materials as a promising alternative

Ester Pinheiro dos Santos¹
Clodoaldo Saron^{2*}

Palavras-chave:

Amido
Amido Termoplástico
Compósitos
Novos Materiais

Resumo:

A busca por materiais biodegradáveis que atendam tanto ao aspecto econômico quanto à sustentabilidade aumentou efetivamente o número de pesquisas relacionadas à produção de biopolímeros derivados de recursos agrícolas renováveis. Com o aumento do consumo de plásticos e, conseqüentemente, de grandes problemas ambientais, pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de novos materiais com características específicas, para que estes componentes não sejam tão agressores ao meio ambiente. Propriedades industriais e satisfatória degradabilidade são características importantes para os chamados “plásticos verdes” ou bioplásticos. Um dos candidatos mais promissores para aplicação em novos materiais, principalmente em compósitos, é o amido, por ser natural, barato, renovável e disponível. Neste contexto, o presente trabalho tem como intuito evidenciar suas propriedades, características e aplicações em compósitos.

Abstract:

The search for biodegradable materials that meet both the economics and sustainability effectively increased the number of studies concerning the production of biopolymers derived from renewable agricultural resources. Due to increased consumption of plastics and therefore of great environmental problems, researches has been carried to the development of new materials with particular characteristics, so that these components are not as aggressive the environment. Industrial properties and satisfactory degradability are important characteristics for so-called “green plastics” or bio-plastics. One of the most promising candidates for application in new materials, especially composites, the starch is to be natural, inexpensive, renewable and affordable. In this context, this paper has the intention to show its properties, characteristics and applications in composites.

Keywords:

*Starch
Thermoplastic Starch
Composites
New Materials*

¹Doutoranda em Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena – PPGEM-EEL/USP.

²Docente do Mestrado Profissional em Materiais / MEMAT – UniFOA e da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

1. Amido

Características e propriedades gerais

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores, o qual fornece de 70 % a 80 % das calorias consumidas pelo homem. É uma matéria-prima renovável, biodegradável e não tóxica. Dentre as principais fontes para a sua extração destacam-se as raízes e tubérculos, como a mandioca e a batata, e os cereais como o milho, o trigo e o arroz (SILVA et al., 2006).

Estruturalmente, pode ser definido como um polissacarídeo composto basicamente por cadeias de amilose e amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, originando uma cadeia linear, a qual é insolúvel em água. Já a amilopectina também é formada por unidades de glicose, porém unidas em ligações α -1,4 e α -1,6, formando uma estrutura ramificada (DENARDIN; SILVA, 2009). A maioria dos amidos contém 20-30 % de amilose e 70-80 % de amilopectina, variando conforme a fonte botânica (mandioca, arroz, milho, etc.).

As Figuras 1 e 2 apresentam as estruturas da amilose e da amilopectina, respectivamente.

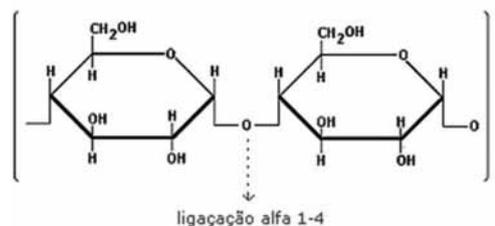


Figura 1 - Fórmula estrutural da amilose (adaptado de CEREDA, 2002).

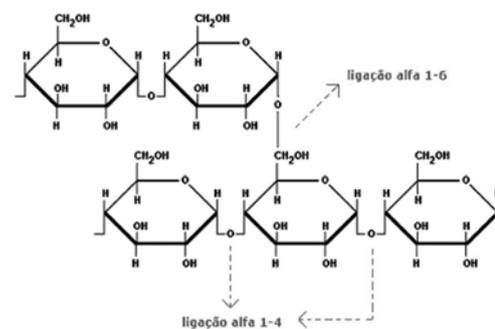


Figura 2 - Fórmula estrutural da amilopectina (adaptado de CEREDA, 2002).

As propriedades do amido são muito estudadas e diversos estudos estão direcionados às suas propriedades intrínsecas oriundas de diferentes fontes botânicas, ao seu processamento (indústria alimentícia) e a ampliação de novas aplicações no mercado. De acordo com Cereda (2002), as propriedades dos amidos podem ser divididas em químicas, físicas e funcionais. A Tabela 1 apresenta estas propriedades.

Tabela 1 - Propriedades químicas, físicas e funcionais do amido (CEREDA, 2002).

Químicas	Físicas	Funcionais
Composição bioquímica	Estrutura	Tratamentos hidrotérmicos
Amilose	Cristalinidade	Solubilidade
Amilopectina	Aparência	Gelatinização
Outros	Condutividade térmica e elétrica; atividade óptica	Retrogradação e hidrólise

O estabelecimento das propriedades do amido é feito em laboratório, a partir de condições padronizadas e equipamentos específicos. As propriedades apresentadas são aferidas isoladamente e, quando utilizadas para avaliar o amido em processamento ou na aplicação final, todo o conjunto deve ser considerado, pois nas condições de processo e aplicação, as propriedades são solicitadas de forma simultânea (CEREDA, 2002).

A avaliação das propriedades dos materiais poliméricos a partir dos estados físicos, assim como as suas temperaturas de transição, auxilia no entendimento do processamento e nas limitações de suas aplicações finais.

Os estados físicos do amido, apresentados na Figura 3, são referentes ao amido aplicado à indústria alimentícia.

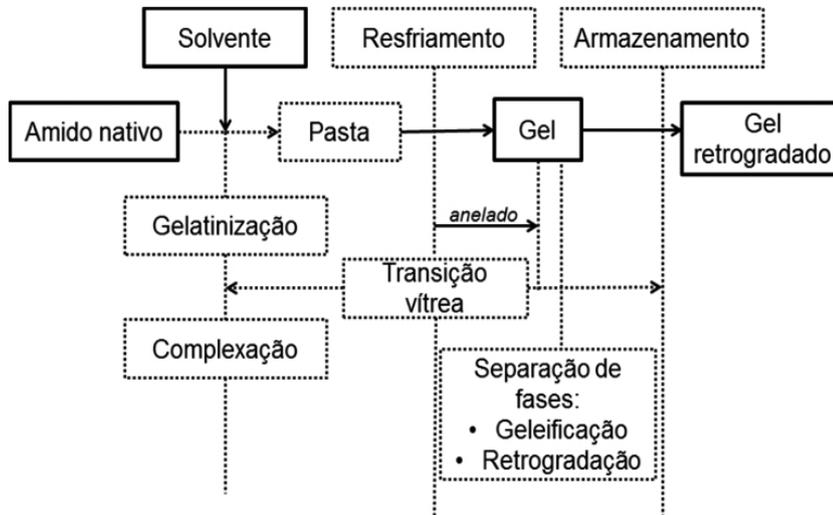


Figura 3 - Estados físicos do amido e suas principais características (adaptado de CEREDA, 2002).

Os estados físicos, pontos de transição e características específicas do amido são o estado de pasta, retrogradação, anelado, amido anelado, gelatinização, complexação, estado de gel e geleificação (DENARDIN; SILVA, 2009).

O estado de pasta é caracterizado pela decomposição da estrutura cristalina, promovendo o inchamento do grânulo e parcial dissolução do amido quando agitado em excesso de água. A fase dispersa é basicamente formada por amilopectina e os grânulos por amilose sob a forma cristalina.

A gelatinização é a transição irreversível do amido em suspensão com excesso de água, a qual é caracterizada pela decomposição da estrutura cristalina.

Já a retrogradação é um fenômeno caracterizado pela reassociação (ordenamento) das moléculas de amido gelatinizadas.

O anelado é um fenômeno que ocorre em uma temperatura ligeiramente abaixo da gelatinização, permitindo discreta reorganização. O amido anelado é o amido que sofreu *Anneling*.

A complexação é uma transição hidrotérmica reversível que consiste na formação de complexos da amilose com substâncias apolares, como ácidos graxos, iodo, lipídios e outros.

O estado de gel, por sua vez, apresenta uma separação de fases, na qual a fase contínua é polimérica e a fase dispersa solvente.

E a geleificação é o ponto no qual ocorre a separação de fases, mudança nas propriedades funcionais e aumento da susceptibilidade ao fenômeno da retrogradação (CEREDA, 2002).

Amidos modificados

Amidos naturais são utilizados principalmente para o preparo de alimentos e na indústria de papel e cartonagem. As indústrias farmacêutica, química e cosmética são responsáveis por uma pequena parcela do consumo de amido.

Com o crescimento e aperfeiçoamento do mercado de amidos nos últimos anos, houve um aumento na busca de produtos com características específicas que atendam às exigências da indústria. A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos, e assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (SILVA et al., 2006).

A modificação dos amidos nativos é um fator importante para proporcionar propriedades funcionais de espessamento, geleificação, adesão e/ou formação de filmes (CEREDA, 2002).

Alterações nas propriedades tecnológicas dos amidos podem ser obtidas por processos físicos tais como tratamento térmico, exposição a radiações ou por processos químicos nos quais são empregados reagentes específicos para alterar a estrutura das macromoléculas componentes do amido. Há também a possibilidade de modificações enzimáticas (SILVA et al., 2006).

O amido precisa ser modificado para aumentar a sua utilidade, sem o qual o seu valor e a possibilidade em obter novos derivados se tornam limitados. As propriedades e com-

posição diferencial dos vários amidos nativos estão claramente presentes nos seus respectivos amidos modificados, como composição química, temperatura de pasta, transparência da pasta, tendência a retrogradação, propriedades de filmes, solubilidade, adesividade e propriedades de aplicação. Os amidos modificados mais comuns são os pré-gelatinizados, pirodextrinas, ácido- modificados, catiônicos, oxidados e com ligações cruzadas e reticulados (CEREDA, 2002).

Amido termoplástico

O interesse por bioplásticos obtidos a partir de polímeros naturais e biodegradáveis permeia desde a década de 70. A transformação do amido nativo em um material termoplástico é um processo atrativo, pois este polímero é um recurso abundante, barato, renovável, além de ser obtido por diversas espécies botânicas (PRACHAYAWARAKORN; SANGNITIDEJ; BOONPASITH, 2010).

O comportamento termoplástico não é observado no amido granular como em alguns polímeros sintéticos devido às ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre os grupos de hidroxila das moléculas do amido (LIU et al, 2009). Entretanto, técnicas usuais de processamento de polímeros sintéticos, tais como extrusão, injeção, moldagem por compressão, ou até mesmo em misturadores internos são utilizados para a obtenção do amido termoplástico (TPS) (RAMÍREZ, 2011).

O amido termoplástico é obtido a partir da destruição da estrutura semicristalina original dos grânulos. Neste processo, o amido nativo é aquecido a altas temperaturas (90-180 °C) em presença de plastificantes e sob agitação (cisalhamento), a fim de adquirir características semelhantes à maioria dos termoplásticos convencionais (LORCKS, 1998). A solubilidade em água e as propriedades mecânicas inferiores são desvantagens do amido termoplástico, em comparação a grande maioria dos plásticos já disponibilizados; entretanto, estas desvantagens poder ser minimizadas pela formação de blendas do tipo TPS/polímeros sintéticos (NAKAMURA et al., 2005).

As blendas podem ser definidas como materiais compostos de dois ou mais polímeros de diferentes configurações ou constituições,

com interações intermoleculares secundárias; isto é, uma mistura física ou mecânica de dois ou mais polímeros (MANO; MENDES, 2001). Portanto, a adição do amido a polímeros sintéticos ou petroquímicos é vista como uma alternativa viável para acelerar o ataque dos microrganismos e garantir um biodegradação parcial; já que os microrganismos consumirão o amido presente no biocompósito, aumentando a deterioração das propriedades mecânicas e facilitando a quebra do material por diversos mecanismos de degradação (SCHLEMMER et al., 2010).

Neste contexto, Nakamura et al. (2005) adicionaram diferentes tipos de amido ao polietileno de baixa densidade (LDPE) para avaliar a possível degradabilidade do novo material formado. Para a preparação dos compósitos foram utilizados os amidos nativo, acetilado, adipato e de mandioca nas proporções de 5, 10 e 20 % em massa. Todos os compósitos foram caracterizados mediante ensaios mecânicos e microscopia eletrônica de varredura (MEV), comparando-se as características com a matriz de LDPE. Segundo os autores, de uma maneira geral, o aumento da quantidade de amido na matriz acarretou a redução das propriedades mecânicas dos materiais obtidos e a formação de poros na estrutura. Somente os compósitos contendo adipato e amido de mandioca apresentaram melhores resultados nos testes mecânicos e de biodegradação e por isso são os mais indicados para incorporação com o LDPE.

Com base neste estudo, Schlemmer et al. (2010) produziram e caracterizaram blendas de poliestireno/amido termoplástico (PS/TPS) utilizando dois plastificantes distintos: glicerol e óleo de buriti, com o intuito de minimizar o impacto ambiental causado pelos plásticos convencionais. As blendas foram preparadas em diversas proporções (0,9:0,1; 0,7:0,3; 0,5:0,5 e 0,3:0,7 m/m) por *casting* e caracterizadas por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA) e ressonância magnética nuclear (RMN) ¹³C, além dos testes de biodegradação no solo. De acordo com os resultados, as blendas contendo óleo de buriti apresentaram maior facilidade de degradação em aterro e maior estabilidade térmica, demonstrando um melhor efeito do plastifican-

te quando comparadas às blendas produzidas com glicerol. Segundo os autores, a blenda PS/TPS (50%) foi a que apresentou uma melhor relação resistência/degradabilidade, sugerindo que as blendas com óleo de buriti são mais promissoras referente à futura produção de novos materiais parcialmente degradáveis.

Coelho et al. (2008), verificaram a biodegradação da blenda do copolímero poli(β -hidroxibutirato-co-valerato), PHB-HV, um termoplástico natural, biodegradável e biocompatível, e do amido anfótero (Foxhead® 5901), na proporção de 75 e 25 % m/m, respectivamente. O objetivo principal dos autores foi avaliar as propriedades das blendas antes e após a biodegradação por culturas mistas dos fungos *Talaromyces wortmannii* e *Phanerochaete chrysosporium*. Além dos testes de biodegradação, por meio do teste de Sturm, foram realizadas análises de Infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios mecânicos de tração. De acordo com os resultados, foi verificada uma redução de 18,2 % do grau de cristalinidade da blenda após a biodegradação e a incorporação do amido diminuiu em 18 % a resistência à tração, assim como o percentual de alongamento do polímero. Já o ensaio de biodegradação mostrou-se viável e acelerado, pois em um curto período de 31 dias foi detectada a biodegradação total da blenda, resultado satisfatório para o estudo.

A utilização de fibras naturais (lignocelulósicas) como reforço em matrizes poliméricas é um processo em constante desenvolvimento. A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade do uso de fontes renováveis conduz à produção de novos materiais com maior valor agregado, fato comprovado pelo grande número de patentes nacionais e internacionais disponíveis (SILVA et al., 2009). Estas fibras naturais, quando aplicadas em diversas matrizes poliméricas, têm a finalidade de melhorar o desempenho mecânico ou compensar possíveis degradações. Além de serem provenientes de fontes renováveis, são abundantes, não tóxicas, de baixo custo, de baixa densidade, não abrasivas e, conseqüentemente, não desgastam os equipamentos. Logo, por estas características podem atuar como um excelente reforço nas matrizes poliméricas, já que suas proprie-

dades mecânicas são semelhantes às de outros reforços geralmente utilizados (ROSÁRIO et al., 2011). Fibras naturais como bagaço de cana-de-açúcar, juta, sisal, coco, curauá, bambu dentre outras têm sido utilizadas como reforços em matrizes poliméricas.

Campos et al. (2011) avaliaram o efeito da adição de 10 % em massa de fibra de sisal em uma blenda de TPS/PCL 80/20. Neste trabalho, foi observado o efeito dos diferentes tipos de tratamentos empregados na fibra; tais como lavagem com água, lavagem com ciclohexano/etanol, tratamento alcalino (NaOH) e tratamento com peróxido alcalino (branqueamento). Após a adição da fibra tratada, os biocompósitos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio mecânico de tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Segundo os autores, a importância de avaliar a influência dos diferentes tratamentos aplicados às fibras antes da sua incorporação na blenda TPS/PCL baseia-se em melhorar a interação interfacial fibra/matriz e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas. Baseado nos resultados, os compósitos preparados com as fibras branqueadas exibiram melhor resistência à tração, melhor estabilidade térmica e, portanto, melhor adesão fibra/matriz em comparação aos demais compósitos. Com estes resultados, os autores concluíram que a fibra de sisal branqueada pode ser aplicada na blenda TPS/PCL como agente de reforço.

Geronès et al. (2012) preparam compósitos de amido termoplástico reforçados com fibras naturais por processo de fusão e avaliaram a influência do reforço nas propriedades físico-químicas dos compósitos obtidos. Estes materiais foram preparados utilizando-se dois tipos de fibras naturais, sisal e cânhamo, em diferentes proporções. Características como absorção de água, cristalinidade e propriedades mecânicas e térmicas foram avaliadas. Os resultados mostraram que a incorporação dos filamentos tanto de sisal quanto de cânhamo causou um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) do TPS, como determinado por análise térmica dinâmico-mecânica (DTMA). Apesar das fibras naturais possuírem propriedades mecânicas similares, os filamentos de cânhamo forneceram melhores propriedades mecânicas aos compósitos, comparados aos obtidos com

sisal. Este efeito é atribuído à melhor fibrilação obtida durante a mistura do TPS com os fios de cânhamo, o qual aponta a ancoragem das fibras como a principal causa do aumento de resistência mecânica. Os autores também constataram que a adição de um plastificante de látex natural diminuiu a cinética de absorção de água, sem afetar significativamente as propriedades térmicas e mecânicas do material.

Gilfilian et al. (2012), prepararam e caracterizaram compósitos de fécula de batata ou com amido de milho solúvel hidroxipropilado com bagaço de cana por métodos distintos (fusão e prensagem a quente). As propriedades físico-químicas e mecânicas dos filmes de amido, tais como absorção de água, cristalinidade, temperatura de transição vítrea (T_g), propriedades térmicas e estrutura molecular foram investigadas em diferentes umidades relativas. A adição do bagaço para ambos os tipos de amido, preparados por prensagem a quente, reduziu a absorção de umidade até 30 %. De acordo com os resultados, a adição de 5 % em peso da fibra aumentou a resistência à tração e módulo de Young em 16 % e 24 %, respectivamente; e diminuiu significativamente a tensão elástica em 53 %. Os filmes preparados por este processo melhorou a estabilidade térmica e a homogeneidade das fibras no amido, mostrando-se o melhor método para a produção dos filmes.

Além das fibras naturais, as argilas são amplamente utilizadas como cargas de reforço em materiais compósitos devido à espessura manométrica de suas plaquetas. Pequenas quantidades de argila, bem dispersas no interior da matriz polimérica, dão origem a uma elevada área superficial para a interação com o polímero. Além disso, essas interações são reforçadas devido à reatividade da superfície da argila por meio de ligações de hidrogênio, complexação ou interações eletrostáticas. Argilas como montmorilonita, laponita e hectorita são utilizadas como reforço devido à sua capacidade de serem esfoliadas, resultando na ampla distribuição na matriz polimérica (MBEY et al., 2012).

Neste contexto, MbeY et al. (2012) estudaram a influência do teor de caulinita em uma matriz de amido de mandioca plastificado sobre as temperaturas de transição vítrea e de decomposição, absorção de água, transparência e bloqueio de luz UV-vis. Os compósitos foram preparados em várias proporções de amido

e argila (pura ou intercalada com dimetilsulfóxido, DMSO). De acordo com os resultados obtidos por análise térmica dinâmico-mecânica (DTMA), o conteúdo de argila diminuiu a temperatura de transição vítrea (T_g), até uma quantidade de 10% de argila em relação à massa de amido. Os autores constataram que a argila funcionou como um plastificante através de uma redução das interações entre as cadeias poliméricas, o que promove a sua mobilidade. Além disso, o uso de caulinita intercalada com DMSO reduziu ainda mais a T_g , devido à forte perturbação das interações cadeia-cadeia. Já a temperatura de degradação da matriz apresentou elevação com a adição de argila até um teor limite de 10 %. Nos testes de absorção de água, a argila mostrou-se eficaz, causando um efeito de barreira para baixas umidades relativas. E por fim, a transparência das películas foi reduzida após a adição de caulinita intercalada, mas cargas de argila entre 2 % e 6 % apresentaram um efeito significativo de barreira à luz UV, mantendo a transparência.

2. Conclusão

Este trabalho teve o intuito de apresentar algumas características e propriedades do amido e seus compósitos. Tal abordagem evidencia sua versatilidade em diversas aplicações em compósitos e comprova que este polímero natural é um candidato promissor tanto para a substituição de termoplásticos sintéticos quanto na produção de novos materiais.

3. Referências

1. CAMPOS, A.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.
2. CEREDA, M. P. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargil, 2002, v. 2.

3. COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. A biodegradabilidade da blenda de poli(β -hidroxibutirato-co-valerato)/amido anfótero na presença de microrganismos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 270-276, 2008.
4. DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 1-10, 2009.
5. GILFILLAN, W. N.; NGUYEN, D. M. T.; SOPADEB, P. A.; DOHERTY, W. O. S. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 45-54, 2012.
6. GIRONÈS, J.; LÓPEZ, J. P.; MUTJÉ, P.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; VILASECA, F. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 858-863, 2012.
7. LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1348-1368, 2009.
8. LORCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 245-249, 1998.
9. MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. São Paulo: Edgard Blüncher Ltda, 2001.
10. MBEY, J. A.; HOPPE, S.; THOMAS, F. Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 213-222, 2012.
11. NAKAMURA, E. M.; CORDI, L.; ALMEIDA, G. S. G.; DURAN, N.; MEI, L. H. I. Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162-163, p. 236-241, 2005.
12. PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 425-433, 2010.
13. RAMÍREZ, María Guadalupe Lomelí. Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
14. ROSÁRIO, R.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P. J.; SANTOS, S. F.; JÚNIOR, H. S.; CASARIN, S. A. Resíduos de Sisal como Reforço em Compósitos de Polipropileno Virgem e Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.
15. SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.
16. SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188-197, 2006.
17. SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

Endereço para Correspondência:

Clodoaldo Saron
saron@demar.eel.usp.br