

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS À BASE DE AMIDO E CASCA DE ARROZ

Jordana C. Spada¹, Sabrina F. Seibert¹, Caroline M. Machado¹

1 - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre - RS
jcs@enq.ufrgs.br

Resumo: Casca de arroz, um resíduo do processamento do grão, foi utilizada em conjunto com o amido de mandioca para obtenção de compósitos biodegradáveis. As amostras foram feitas por termocompressão e diferentes quantidades de casca em relação à massa total de sólidos foram testadas: 0% (controle), 20%, 40% e 60%. O trabalho objetivou avaliar o efeito da adição do resíduo na estabilidade térmica dos compósitos produzidos. Os resultados mostraram que a adição de casca de arroz promoveu um leve deslocamento da temperatura de pico associada à degradação do amido, celulose e hemicelulose, assim como o aparecimento do pico de degradação da lignina em aproximadamente 357°C. Apesar disso, pode-se dizer que as amostras apresentam comportamento térmico similar.

Palavras-chave: casca de arroz; amido; compósitos; biodegradável.

THERMAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON STARCH AND RICE HUSK

Abstract: Rice husk and cassava starch were used to obtain biodegradable composites. Samples were made by thermocompression and different amounts of rice husk in relation to the total mass of solids were tested: 0% (control) 20%, 40% and 60%. The objective of this work was to evaluate the effect of the rice husk addition on the thermal stability of the composites. The results showed that the addition of rice husk promoted a slight displacement of the first peak temperature associated with the thermal decomposition of starch, cellulose and hemicellulose as well as the appearance of the lignin degradation peak at approximately 357 ° C. Despite this, it can be said that the samples have similar thermal behavior.

Keywords: rice husk; starch; composites; biodegradable.

Introdução

O impacto ambiental causado pelo descarte incorreto de materiais derivados do petróleo tem impulsionado consideravelmente o interesse na utilização de componentes naturais e biodegradáveis para a produção de embalagens [1]. Dentre as embalagens originadas de polímeros convencionais provenientes do petróleo, aquelas de poliestireno expandido (EPS) merecem um cuidado maior, visto que o descarte indevido e a dificuldade de reciclagem desses materiais, aliados à sua não biodegradabilidade, pode resultar em sérios problemas ambientais. No entanto, eles são materiais de amplo uso devido ao baixo custo de produção, baixa densidade, alta resistência à umidade e estabilidade dimensional. Sabendo que não há como inibir a população da utilização deste tipo de material, pretende-se encontrar materiais que sejam capazes de reduzir o seu uso.

Neste contexto, o amido vem se destacando nesta área, pois além de biodegradável e compostável, é um material abundante, de baixo custo, renovável [2] e capaz de formar espumas. O processo de formação de espumas de amido envolve a gelatinização dos grânulos, com consequente formação de uma massa espessa, seguida de expansão térmica, na qual a água presente evapora e a matriz polimérica assume a forma do molde no qual foi colocada [3].

Entretanto, devido às propriedades limitadas do amido, as estruturas obtidas somente à base deste polímero podem apresentar elevada hidroflicidade e propriedades mecânicas, como resistência à tração e flexão, inadequadas a algumas aplicações [4], principalmente para o uso como embalagens de alimentos. Várias abordagens podem ser utilizadas para superar essas limitações, destacando-se a modificação do amido e/ou a adição de fibras à matriz polimérica [5].

A incorporação de materiais ricos em fibras à matriz polimérica tem recebido atenção nos últimos anos [6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12]. Estudos mostram que há aprimoramento das propriedades nas estruturas desenvolvidas, pois tanto o amido quanto as fibras [4], ricas em celulose, apresentam similaridades em sua estrutura química, o que propicia maior compatibilidade e fortes interações entre eles. Além disso, a adição de fibras pode ser considerada uma alternativa sustentável, uma vez que diversos resíduos provenientes de atividades agroindustriais são ricos em componentes capazes de atuar como reforço da matriz.

Os resíduos provenientes do cultivo e beneficiamento do arroz branco polido merecem destaque. A casca de arroz corresponde a 20 % do volume de produção do cereal; ela é composta por aproximadamente 10 % de sílica (SiO₂), e o restante é material orgânico, como celulose, hemicelulose e lignina. A forma de destino mais aplicada à casca de arroz é a compostagem, ou seja, sua deposição em solos. No entanto, esse método representa um problema, tanto pelo tempo necessário para a decomposição da casca, cerca de 5 anos [13], quanto pelo grande volume de metano (CH₄) emanado durante esse processo, o qual contribui para o efeito estufa. Além disso, a casca apresenta baixa densidade, necessitando de uma grande área para sua disposição [14]. Outros destinos dados à casca de arroz correspondem à queima, emitindo grandes quantidades de CO e CO₂, na forração para pisos de estalagem de animais e geração de energia [14]. Mesmo que a casca de arroz seja convertida nas aplicações acima citadas, elas ainda são limitadas [15].

O objetivo da proposta é avaliar a estabilidade térmica de compósitos feitos à base de amido de mandioca e casca de arroz.

Experimental

Materiais utilizados e obtenção dos compósitos

Foram preparadas formulações contendo amido de mandioca (26 % amilose; Fritz e Frida, Ivoti, RS)[16], casca de arroz (cedidos pela empresa Josapar, Pelotas, RS), glicerol (Dinâmica, Diadema/SP, Brasil)[17] e água destilada. A casca de arroz foi previamente caracterizada quanto à composição centesimal conforme metodologias da AOAC [18], obtendo-se os seguintes valores: 11,64 % de umidade (AOAC 925.45); 1,81 % de proteína (AOAC 960.52); 0,39 % de lipídios totais (AOAC 920.39); 3,63 % de carboidratos, 13,53 % de cinzas (AOAC 923.03) e 69 % de fibras - 38 % de celulose, 18 % de hemicelulose e 13 % de lignina - (AOAC 973.18). Foram feitas amostras com 0% (controle), 20%, 40% e 60% de casca de arroz em relação à massa de sólidos (amido e casca). Em cada formulação foram adicionados 5% de glicerol (m/m) e água destilada (0,8 g/g de sólido seco).

Inicialmente, os ingredientes foram pesados e misturados manualmente visando a homogeneização da amostra; em seguida, essa mistura foi aquecida em um banho a 70 °C durante aproximadamente 120 s, a fim de transformar a mistura inicialmente líquida em uma massa moldável devido à gelatinização do amido. Logo após, a massa obtida foi disposta em um molde metálico com revestimento antiaderente de *teflon*, com cavidades de 100 x 25 x 3 mm e aberturas para saída do vapor. Foi utilizado aproximadamente 6 g da mistura em cada cavidade. Os compósitos foram feitos em prensa hidráulica (Solab, modelo SL-11/20E) na pressão de 70 bar, temperatura entre 160 e 170 °C e tempo de 450 s. Após o processo de termocompressão, o molde foi retirado da prensa para remoção das amostras prontas que permaneceram à temperatura ambiente em um dessecador com umidade controlada a 60 % até a realização das análises térmicas.

Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos e das matérias-primas foi realizada em termobalança (TA *Instruments* modelo SDT Q600). Para tanto, as amostras foram aquecidas de 25 °C até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL min⁻¹.

Resultados e Discussão

O intuito da análise termogravimétrica apresentada na Fig. 1a foi avaliar as temperaturas de degradação de espumas com concentrações de casca de arroz de 0%, 20%, 40% e 60 %, nomeadas como amostra controle, A20, A40 e A60, respectivamente. Para tanto, foram avaliados e comparados os termogramas das amostras e suas matérias-primas (amido e casca). A partir da obtenção da curva derivada do termograma (DTG), apresentada na Fig. 1b é possível determinar as temperaturas de máxima degradação para cada uma das matérias-primas. Todas as amostras apresentaram uma primeira etapa de perda de massa referente à saída de água, na temperatura de aproximadamente 60 °C. Outros dois picos de perda de massa podem ser observados nas curvas do amido de mandioca (290 °C e 315 °C) e do resíduo de cascas de arroz (315°C e 355°C). Os resultados para o amido de mandioca foram consistentes com os reportados por Lima et al. [19] que realizaram um estudo comparativo entre amidos de farinhas comerciais, no qual relatam a ocorrência de degradação de polissacarídeos, devido à despolimerização, em temperaturas acima de 300 °C. Os resultados corroboram com os termogramas encontrados por Alias et al.[20] para a casca de arroz. Conforme Alias et al.[20], a pirólise de pode ser dividida em três fases: secagem e evaporação de compostos leves (fase 1), desvolatilização da maior parte da biomassa (fase 2) e decomposição do da lignina (fase 3). A fase 2 corresponde à degradação da hemicelulose (200-350 °C) e da celulose entre 320-380 °C. A lignina se degrada gradualmente em uma faixa de temperatura entre 380-700°C [21]. Os eventos de degradação presentes nas curvas DTG da casca de arroz são condizentes com a composição centesimal e teores de fibras presentes nestes resíduos.

Os termogramas das espumas desenvolvidas são apresentados na Fig. 2. Pode-se verificar na Fig. 2 (a) que a temperatura inicial média de degradação da amostra foi semelhante ao amido (302°C). A incorporação do resíduo levou a temperaturas iniciais de degradação menores: 301°C, 294°C e 288°C para as amostras com 20, 40 e 60%, respectivamente. O percentual de compostos inorgânicos residuais presentes nas amostras variou entre 12 e 20%, que são valores intermediários aos encontrados para o amido (8%) e para a casca de arroz (29%).

A partir da obtenção da curva derivada do termograma (DTG), apresentada na Fig. 2b, pode-se perceber que todas as amostras apresentaram uma primeira etapa de perda de massa referente à saída de água, entre 30°C e 150°C. A formulação controle apresentou mais um único evento de perda de massa, com temperatura de 318 °C no ponto de máxima degradação. As amostras com incorporação de casca de arroz, além do evento de desidratação, apresentaram dois outros estágios de degradação com temperaturas de pico de aproximadamente 318 °C e 357 °C.

Como pode ser observado, os resultados mostram que, conforme foi adicionado resíduo às matrizes, o comportamento dos termogramas das espumas foi se assemelhando ao da casca de arroz (Fig. 1), mas mantendo o padrão do segundo pico presente no termograma da Fig. 1a, que representa a degradação do amido. Um terceiro pico com temperatura máxima de degradação em aproximadamente 355°C só foi detectado nas amostras com incorporação de resíduo, pois este está relacionado à degradação da lignina. A ampla faixa de degradação das amostras com casca de arroz está relacionada aos picos de degradação do amido, celulose e hemicelulose coordenados com a complexa estrutura da lignina.

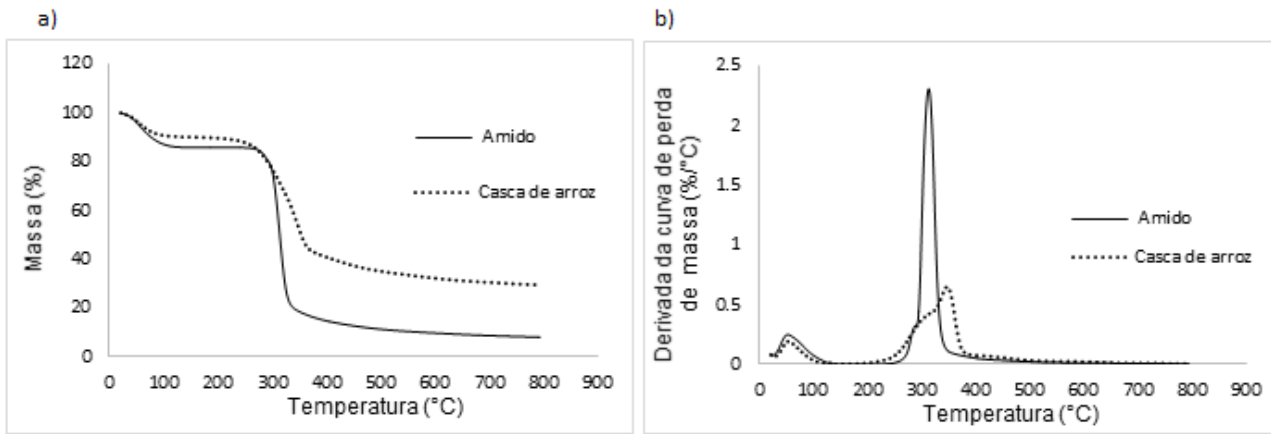


Figura 1. Análise termogravimétrica (a) e derivada da perda de massa (%/°C) (b) em relação à temperatura do amido e da casca de arroz usados na produção dos compósitos.

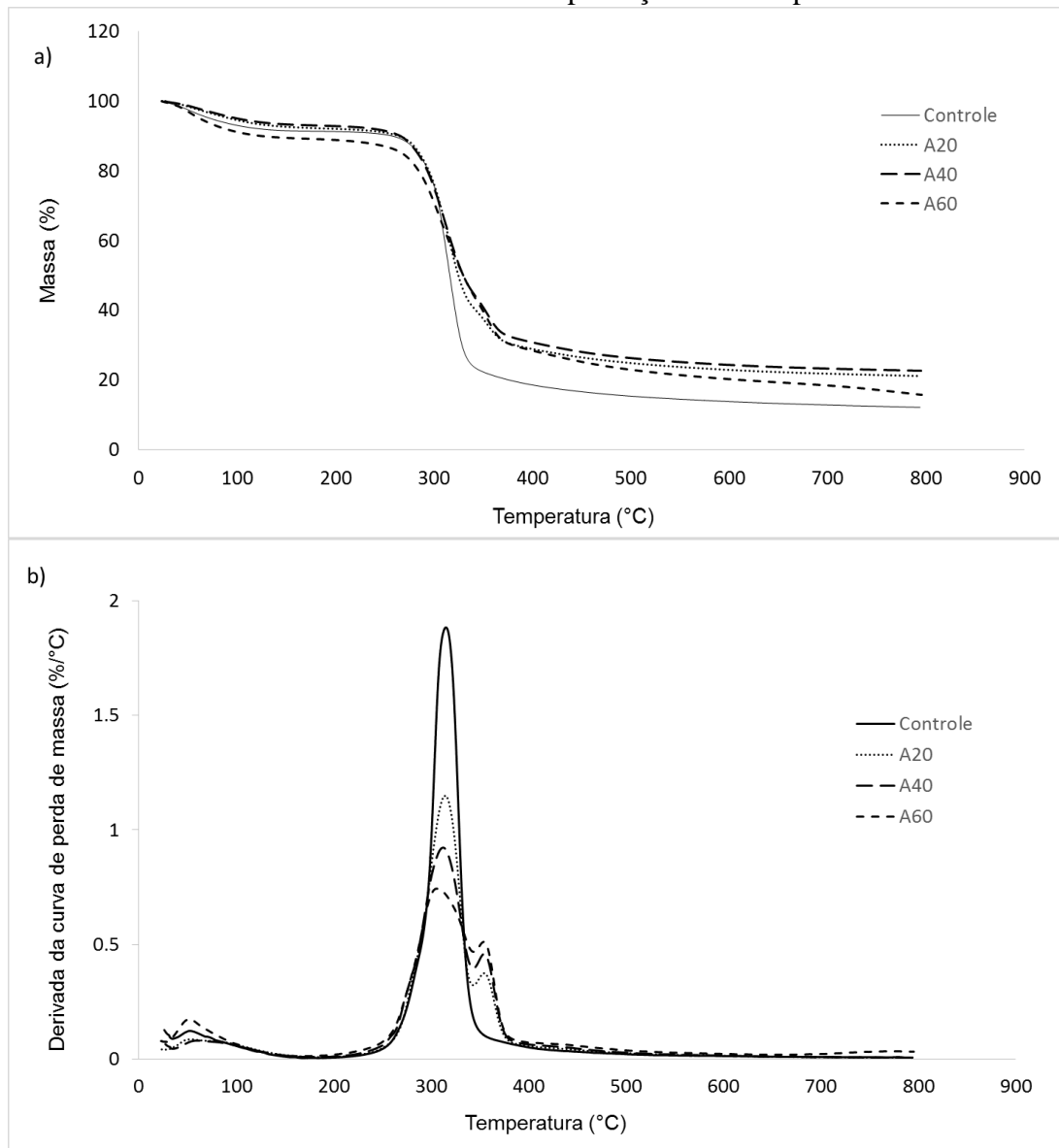


Figura 2. Análise termogravimétrica (a) e derivada da perda de massa (%/°C) em relação à temperatura (b) das amostras com 0% (controle), 20% (A20), 40% (A40) e 60% de casca de arroz (A60).

Conclusões

De maneira geral, os compósitos apresentaram termogramas similares, com maiores taxas de perda de massa acima dos 300°C. O aumento da quantidade de resíduo afetou levemente a temperatura inicial, de pico e final de degradação dos compósitos, visto que os valores foram se aproximando aos reportados para a casca de arroz. Considerando a análise térmica, o compósito com maior quantidade de casca de arroz se torna atrativo, devido aos menores custos com a matéria-prima. No entanto, a escolha da formulação e aplicação do material dependem de outras propriedades importantes como a hidrofobicidade e resistência mecânica.

Referências

1. Medina-Jaramillo, C.; Yepes, O.O.; Famá, L. *Carbohydr. Polym.*, 2017, v. 176, p. 187–194.
2. Ross, A.S. *Food Carbohydr. Chem.*, 2013, p.107–133.
3. Soykeabkaew, N.; Supaphol, P.; Rujiravanit, R. Preparation and characterization of jute-and flax-reinforced starch-based composite foams. *Carbohydr. Polym.*, 2004, v. 58, n. 1, p. 53–63.
4. Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F. *Semina: Ciênc. Agrár.*, 2010, v. 31, p. 137–156.
5. Soykeabkaew, N.; Thanomsilp, C.; Suwanton, O. *Compos. Part A: Appl. Sci and Manufact.*, 2015, v. 78, p. 246–263.
6. Mello, L.R.P.F.; Mali, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch, *Ind. Crops Prod.*, 2014, v.55, p. 187–193.
7. Andersen, P.J.; Hodson, S.K. Method for manufacturing articles having a starch-bound cellular matrix, 1998. doi:US Patent 5.709.827.
8. Andersen, P.J.; Kumar, A.; Hodson, S.K. Inorganically filled starch based fiber reinforced composite foam materials for food packaging, *Mater. Res. Innov.*, 1999, v.3, p. 2–8.
9. Glenn, G.M.; Orts, W.J.; Nobes, G.A.R. Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process, *Ind. Crops Prod.*, 2001, v.14, p. 201–212.
10. Lawton, J.W.; Shogren, R.L.; Tiefenbacher, K.F. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams, *Ind. Crops Prod.*, 2004, v.19 p. 41–48.
11. Machado, C.M.; Benelli, P.; Tessaro, I.C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use, *Ind. Crops Prod.* 102 (2017) 115–121.
12. Pinto, B., Callon, G.; Da Silva, S. A. *Rev. Liberato*, 2013, v.14, n.21, p.01-112.
13. Mayer, F. D.; Hoffmann, R.; Ruppenthal, J. E. Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. In: XIII Simpósio de Engenharia de Produção da UNESP (XIII SIMPEP), 13. Bauru, SP, 2006.
14. Maffioletti, J. e Neto, J. M. *Rev. Brasil. Energia*, 2013, v.19, n.1, p.49-59.
15. Brazilian rice. Disponível em: <http://brazilianrice.com.br/produtos/> 2015.
16. Codipsa. Data sheet: Tapioca starch. Disponível em: <http://www.codipsa.com.py/pdf/Tapioca-Starch-Technical-sheet.pdf>. Acesso em 16/07/2019
17. Dinâmica Química Contemporânea. Ficha de informações de segurança de produtos químicos. Disponível em: <http://dinamicaquimica.com.br/freagentes/GLICERINA.pdf>. Acesso em 16/07/2019
18. AOAC - Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis of AOAC International. 18. ed. Maryland: AOAC, 2005.
19. Lima, B. N. B.; Cabral, T. B.; Neto, R. P. C.; Tavares M. I. B.; Pierucci, A. P. T. *Polímeros*, 2012, v. 22, n. 5, p. 486-490.
20. Alias, N.; Ibrahim, N.; Hamid, M.K.A. Thermogravimetric analysis of rice husk and coconut pulp for potential biofuel production by flash pyrolysis. In: International conference on global sustainability and chemical engineering (ICGSE), 2014.
21. Brebu, M.; Vasile, C. *Cellulose Chem. Technol.*, 2010, v.44, n.9, p.353-363.