



Avaliação das propriedades de estruturas à base de amido de mandioca nativo com incorporação de casca de arroz

Juliana B. Engel, Amanda Jasper, Tamizi Grando, Isabel C. Tessaro, Jordana C. Spada

Universidade Federal do Rio Grande do Sul/Departamento de Engenharia Química

(julianaengel@gmail.com;jcs@enq.ufrgs.br)

Resumo

Casca de arroz, um resíduo do processamento do grão, foi utilizada na obtenção de estruturas expandidas à base de amido de mandioca. Duas metodologias diferentes foram utilizadas para a expansão da matriz polimérica, uma delas com etapa de pré-gelatinização. As espumas foram caracterizadas em relação à espessura, à densidade aparente, às propriedades mecânicas e à capacidade de absorção de água. Os resultados mostraram que as espumas obtidas com a pré-gelatinização do amido apresentaram as menores espessuras e a amostra com 40% de adição de casca de arroz apresentou a maior densidade aparente ($0,46 \text{ g cm}^{-3}$). Maiores tensões de ruptura (6,2 MPa), bem como maior rigidez, também foram observadas para as amostras obtidas a partir desta metodologia. Além disso, foi possível observar que a adição do resíduo causou redução significativa ($p < 0,05$) na capacidade de absorção de água das estruturas expandidas.

Palavras-chave: Amido de mandioca. Casca de arroz. Pré-gelatinização. Espumas.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

Evaluation of the properties of native cassava starch-based structures incorporating rice husk

Abstract

Rice husk, a residue from the grain processing, was used to obtain cassava starch-based expanded structures. Two different methodologies were used for the expansion of the polymer matrix, one of them with a pregelatinization stage. The foams were characterized in terms of thickness, apparent density, mechanical properties and water absorption capacity. The results showed that the foams obtained with the pregelatinization of the starch presented the smallest thickness and the sample with addition of 40% rice husk had the highest bulk density ($0,46 \text{ g cm}^{-3}$). Higher tensile stresses (6,2 MPa) as well as higher stiffness were also observed for the samples obtained from this methodology. In addition, it was possible to observe that the addition of the residue caused a significant reduction ($p < 0,05$) in the water absorption capacity of the expanded structures.

Key words: Cassava starch. Rice husk. Pregelatinization. Foams.

Theme Area: Environmental Technologies.



1 Introdução

O impacto ambiental causado pelo descarte incorreto de materiais derivados do petróleo tem impulsionado considerável interesse na utilização de componentes naturais e biodegradáveis (MEDINA-JARAMILLO *et al.*, 2017) para o desenvolvimento de estruturas expandidas visando a aplicação como embalagens. O amido vem se destacando nesta área, pois além de biodegradável e compostável, é um material abundante, de baixo custo, renovável (ROSS, 2013) 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 (SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004).

Entretanto, devido às propriedades limitadas do amido, as estruturas obtidas somente à base deste polímero podem apresentar elevada hidrofilicidade e propriedades mecânicas, como resistência à tração e flexão, inadequadas a algumas aplicações (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010), 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 (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

A incorporação de materiais ricos em fibras à matriz polimérica tem recebido atenção nos últimos anos. Estudos mostram que há aprimoramento das propriedades nas estruturas desenvolvidas, pois tanto o amido quanto as fibras, ricas em celulose, apresentam similaridades em sua estrutura química, o que propicia maior compatibilidade e fortes interações entre eles (SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004). 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, sendo a casca de arroz, resíduo proveniente do beneficiamento do grão, um exemplo.

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, a safra de soja, milho e arroz de 2017 deve totalizar mais de 226 milhões de toneladas, com 5,1 % desse valor referente à safra de arroz (IBGE, 2017). Estima-se ainda que o processamento de 100 kg de arroz gere 20 kg de casca (SOUZA, 2016), o que mostra a abundância deste resíduo. Por vezes utilizada como fonte de energia nos moinhos, a casca de arroz é atualmente aplicada na produção de eletricidade em escala comercial (PRASARA-A; GHEEWALA, 2016), mas também pode ser aplicada na preparação de carvão ativado, fertilizantes, ração animal e para fazer tijolos, como relatado no estudo de Kumar *et al.* (2013).

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver estruturas expandidas à base de amido de mandioca com e sem a incorporação de casca de arroz através de diferentes metodologias, sendo que uma delas utiliza a pré-gelatinização do amido. Adicionalmente, será feito um estudo comparativo das propriedades das espumas obtidas.

2 Materiais e métodos

2.1 Desenvolvimento das estruturas expandidas

Duas metodologias foram desenvolvidas para a obtenção das estruturas expandidas à base de amido de mandioca (26 % amilose; Fritz e Frida, Ivoiti, RS) e casca de arroz (13,24 % lignina; 18,35 % hemicelulose; 38,04 % celulose). Glicerol (Dinâmica, Diadema/SP, Brasil), goma guar e estearato de magnésio (Êxodo Científica, Hortolândia/SP, Brasil) em grau analítico PA, também foram incorporados à matriz polimérica.



Método A: Casca de arroz foi incorporada ao amido de mandioca nativo, juntamente com goma guar (1 % m/m de sólidos), estearato de magnésio (1 % m/m de sólidos), glicerol (5 % m/m de sólidos) e água destilada. Após 10 minutos de agitação mecânica (713, Fisatom, Brasil), a massa de amido e casca de arroz foi distribuída em um molde, que foi colocado em prensa hidráulica com aquecimento (SL11/20E, Solab, Brasil), onde as espumas foram obtidas. Foram aplicados 35 bar de pressão por 10 minutos, e temperatura na faixa de 170-180 °C. As formulações desenvolvidas através deste método apresentam 0 (A-0C), 10 % (A-10C), 15 % (A-15C) e 20 % (A-20C) de casca de arroz em relação ao conteúdo total de sólidos. Para cada g de amido adicionou-se 1 g de água, e para cada g de casca foram adicionados 2 g de água.

Método B: Amido de mandioca, casca de arroz, glicerol (5 % m/m de sólidos) e água foram previamente misturados em um bêquer. A mistura foi aquecida em banho termostático (Q22M2, Quimis, Brasil) a 80 °C por menos de 1 minuto, para gelatinização do amido, visivelmente detectada através da obtenção de uma massa viscosa e homogênea. A massa formada foi dividida em porções definidas e colocada em um molde. O molde foi levado à prensa hidráulica pré-aquecida com temperatura na faixa de 170-180 °C (SL11/20E, Solab, Brasil) e foram aplicados 70 bar de pressão por 7,5 minutos. As formulações desenvolvidas nesta etapa apresentam 0 (B-0C), 20 % (B-20C) e 40 % (B-40C) de casca de arroz em relação ao conteúdo de sólidos totais. Diferente da metodologia A, fixou-se a quantidade de água utilizada (1 g de água:1,25 g de sólidos totais). A massa colocada no molde também variou, devido a menor expansão da casca de arroz.

As espumas obtidas foram armazenadas em câmara climática com umidade relativa controlada de 55 %, e temperatura de 25 °C, durante 7 dias. Após este período, foram avaliadas as propriedades descritas a seguir.

2.2 Análise das propriedades das estruturas expandidas

2.2.1 Espessura e densidade aparente

Para a determinação da espessura das espumas foi utilizado micrômetro digital (Mitutoyo IP 65, Japão). Foram realizadas três medidas em pontos aleatórios da mesma amostra, para 5 amostras de cada formulação. Os resultados são apresentados como a média \pm desvio padrão.

A determinação da densidade aparente foi realizada através da relação entre a massa (g) e o volume (cm^3) das amostras. Foi utilizada balança com precisão ao décimo de miligrama (M214Ai, Bel Engineering, Itália) e paquímetro (Lee Tools, China), e os resultados foram representados como a média de 5 amostras de cada formulação.

2.2.2 Propriedades mecânicas

Ensaios de tração e flexão foram realizados para determinar as propriedades mecânicas das espumas. As análises foram realizadas em texturômetro (TA.XT2i, Stable Micro Systems, Reino Unido), com célula de carga de 50 N. Para os ensaios de tração, realizados conforme norma ASTM D 638-02a (ASTM, 2003a), foi utilizada separação entre as garras de 50 mm e velocidade de tração de 2 mm/s. Nestes ensaios são obtidas curvas de tensão *versus* deformação, e a partir delas obtêm-se os valores da máxima resistência à tração, bem como o percentual de elongação e o módulo de elasticidade. Os ensaios de flexão foram realizados conforme norma ASTM D 790-03 (ASTM, 2003b), utilizando método de flexão em três pontos, com separação dos apoios de 4,8 cm. Com os dados, obtidos após deformação das espumas até ruptura, foi possível calcular a máxima resistência à flexão, elongação na ruptura e o módulo de elasticidade na flexão. Foram avaliadas 5 amostras de cada formulação por ensaio e os resultados foram expressos como a média \pm desvio padrão.



2.2.3 Capacidade de absorção de água

Para determinar a capacidade de absorção de água das espumas foi utilizado o método de Cobb (ABNT, 1999) com algumas modificações. Amostras tiveram suas massas mensuradas e uma das superfícies foi posta em contato com 100 mL de água destilada, em bêquer, por tempos determinados (1, 5, e 20 minutos). Após, as amostras foram retiradas da água e o excesso foi removido com papel absorvente; em seguida, as massas das amostras umidecidas foram novamente determinadas. Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados foram expressos como a média do percentual de massa de água absorvida por massa de amostra original \pm desvio padrão, para cada tempo analisado.

2.3 Análise estatística

Os resultados obtidos para as análises de espessura, densidade aparente, propriedades mecânicas e capacidade de absorção de água foram avaliados por análise de variância (ANOVA) a 5 % de significância e teste de Tukey para comparação das médias ($p \leq 0,05$). Estas análises foram realizadas utilizando o software Statistica 10 (Statsoft Inc., USA).

3 Resultados e discussão

3.1 Espessura e densidade aparente

A espessura das estruturas expandidas à base de amido de mandioca com incorporação de casca de arroz obtidas através das metodologias utilizadas neste estudo variou de 3,05 a 4,9 mm (Tabela 1). A espessura não foi afetada significativamente pela maior incorporação de casca de arroz, quando os dois métodos foram analisados separadamente. Entretanto, foi possível observar que através do método B, no qual a matriz polimérica sofreu pré-gelatinização, foram obtidas estruturas com menores espessuras, possivelmente devido ao menor conteúdo de água presente nessas formulações e à maior adição de casca, até 40 %.

Tabela 1- Espessura média e densidade aparente das estruturas à base de amido de mandioca, com e sem incorporação de casca de arroz, obtidas por diferentes metodologias.

Amostra	Espessura média (mm)	Densidade aparente (g cm^{-3})
A-0C	$4,54 \pm 0,06^{\text{a}}$	$0,21 \pm 0,02^{\text{e}}$
A-10C	$4,59 \pm 0,02^{\text{a}}$	$0,26 \pm 0,02^{\text{d}}$
A-15C	$4,18 \pm 0,07^{\text{a},\text{b}}$	$0,33 \pm 0,05^{\text{b},\text{c}}$
A-20C	$4,9 \pm 0,1^{\text{a}}$	$0,28 \pm 0,04^{\text{c},\text{d}}$
B-0C	$3,05 \pm 0,14^{\text{c}}$	$0,26 \pm 0,01^{\text{d}}$
B-20C	$3,190 \pm 0,004^{\text{b},\text{c}}$	$0,373 \pm 0,006^{\text{b}}$
B-40C	$3,05 \pm 0,03^{\text{c}}$	$0,46 \pm 0,02^{\text{a}}$

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey). As amostras são identificadas pela metodologia utilizada (A e B), seguida pela concentração de casca de arroz.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 1, a densidade aparente das amostras variou de 0,21 a 0,46 g cm^{-3} . Para ambos os métodos analisados neste estudo, maior adição de resíduo à matriz polimérica resultou em aumento na densidade aparente das amostras, sendo mais pronunciado no método B, no qual a densidade aparente variou de 0,26 g cm^{-3} (B-0C) a 0,46 g cm^{-3} (B-40C). Comportamento similar foi observado por Mello & Mali (2014) e Salgado *et al.* (2008) no desenvolvimento de espumas à base de amido com adição de bagaço de malte, e fibras de celulose e isolado de proteína de girassol, respectivamente.



3.2 Propriedades mecânicas

Ensaios das propriedades mecânicas foram realizados de modo a avaliar possíveis aplicações para as estruturas expandidas à base de amido de mandioca com incorporação de casca de arroz. De acordo com os resultados obtidos para o ensaio de tração, mostrados na Tabela 2, maior adição de casca de arroz não proporcionou alteração significativa na tensão de ruptura das amostras preparadas através do método A. Entretanto, para as estruturas obtidas segundo o método B, a tensão de ruptura aumentou significativamente, de 3,5 MPa (B-0C) a 6,2 MPa (B-40C), conforme maior incorporação do resíduo ao sistema. A elongação das amostras desenvolvidas segundo método A reduziu significativamente, de 6 para 3 %, com o aumento da concentração de resíduo incorporado. Machado, Benelli & Tessaro (2017) também observaram redução na elongação de espumas à base de amido de mandioca com maior adição de resíduo do processamento de gergelim. Não houve alteração significativa da elongação das amostras obtidas através da metodologia B. O módulo de elasticidade não sofreu alteração significativa para as espumas obtidas através da metodologia A, enquanto que para as amostras desenvolvidas segundo o método B, houve aumento significativo desta grandeza, indicando maior rigidez das estruturas com maior teor de resíduo.

Tabela 2 - Propriedades de tração das estruturas à base de amido de mandioca, com e sem incorporação de casca de arroz, obtidas por diferentes metodologias.

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
A-0C	1,5 ± 0,4 ^d	6 ± 1 ^a	36 ± 1 ^c
A-10C	1,7 ± 0,2 ^d	4,9 ± 0,8 ^{a,b,c}	48 ± 11 ^c
A-15C	1,14 ± 0,19 ^d	4,2 ± 0,5 ^{b,c}	34 ± 1 ^c
A-20C	0,92 ± 0,15 ^d	3,0 ± 0,5 ^c	37 ± 5 ^c
B-0C	3,5 ± 0,3 ^c	6 ± 1 ^a	46 ± 8 ^c
B-20C	5,1 ± 0,5 ^b	5,6 ± 0,7 ^{a,b}	76 ± 6 ^b
B-40C	6,2 ± 0,7 ^a	5,8 ± 0,7 ^{a,b}	95 ± 6 ^a

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

Os resultados observados nos ensaios de flexão são mostrados na Tabela 3. Maior adição de casca de arroz não provocou alteração significativa na tensão de ruptura quando os diferentes métodos de preparação das espumas foram analisados separadamente. Entretanto, foi possível perceber que as amostras desenvolvidas segundo o método B foram mais resistentes, com tensão de ruptura máxima de 6,2 MPa (B-20C).

Tabela 3 - Propriedades de flexão das estruturas à base de amido de mandioca, com e sem incorporação de casca de arroz, obtidas por diferentes metodologias.

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
A-0C	2,2 ± 0,5 ^b	11,0 ± 0,9 ^a	18 ± 3 ^b
A-10C	2,0 ± 0,4 ^b	8 ± 1 ^{a,b}	30 ± 7 ^b
A-15C	1,6 ± 0,4 ^b	6,9 ± 0,9 ^{b,c}	32 ± 9 ^b
A-20C	1,4 ± 0,3 ^b	6 ± 1 ^c	33 ± 3 ^b
B-0C	5 ± 1 ^a	0,8 ± 0,3 ^d	725 ± 94 ^a
B-20C	6,2 ± 0,5 ^a	0,8 ± 0,1 ^d	787 ± 95 ^a
B-40C	6 ± 1 ^a	0,78 ± 0,09 ^d	831 ± 232 ^a

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

A elongação das espumas desenvolvidas sem a etapa de pré-gelatinização foi superior, chegando a 11 % (A-0C), mostrando significativa redução com a adição de resíduo. Foi



possível perceber diferença significativa no módulo de elasticidade entre os métodos de desenvolvimento das estruturas expandidas; as amostras que passaram por processo de pré-gelatinização se mostraram mais rígidas.

3.3 Capacidade de absorção de água

Na Tabela 4 estão os resultados obtidos para as amostras quando imersas em água durante 1, 5 e 20 minutos. A amostra controle preparada segundo metodologia A (A-0C) apresentou a maior capacidade de absorção de água, variando de 75 % (1 min) para 233 % (20 min). Foi possível observar que a incorporação de casca de arroz à matriz polimérica causou redução significativa na capacidade de absorção de água das espumas. Após 20 minutos de contato com água, a amostra desenvolvida através do método B, com 20 % de adição de resíduo (B-20C), foi a que absorveu a menor quantidade de água, 70 %.

Tabela 4 - Capacidade de absorção de água (CAA) em diferentes tempos de imersão das estruturas à base de amido de mandioca, com e sem incorporação de casca de arroz, obtidas por diferentes metodologias.

Amostra	CAA 1 min (%)	CAA 5 min (%)	CAA 20 min (%)
A-0C	75 ± 15 ^a	103 ± 10 ^a	233 ± 56 ^a
A-10C	35 ± 3 ^b	60 ± 5 ^b	129 ± 21 ^b
A-15C	36 ± 6 ^b	59 ± 10 ^b	150 ± 41 ^{a,b}
A-20C	27 ± 2 ^b	58 ± 3 ^b	152 ± 44 ^{a,b}
B-0C	37,8 ± 0,6 ^b	63 ± 4 ^b	120 ± 5 ^b
B-20C	24 ± 7 ^b	34 ± 9 ^c	70 ± 9 ^b
B-40C	18 ± 1 ^b	31 ± 4 ^c	91 ± 23 ^b

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

4 Conclusões

Através dos métodos de obtenção de espumas utilizados neste estudo foi possível obter estruturas à base de amido de mandioca com incorporação de diferentes teores de casca de arroz. De forma geral, as amostras obtidas através da metodologia com pré-gelatinização da matriz polimérica (método B) apresentaram uma melhora nas propriedades quando comparadas com as obtidas pelo método A. Além disso, a adição do resíduo ao sistema foi capaz de proporcionar maior resistência às espumas, tornando-as mais rígidas com adição de 40 % de casca de arroz. A capacidade de absorção de água também foi alterada devido à incorporação do resíduo; para as espumas desenvolvidas segundo método B, esses valores foram consideravelmente menores.

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que a casca de arroz pode ser considerada um bom agente de reforço quando incorporada às formulações de estruturas expandidas à base de amido de mandioca, incrementando as propriedades das espumas e tornando-as apropriadas para uso comercial como embalagens para alimentos.

Referências

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Papel e Cartão: Determinação da capacidade de absorção de água – Método de Cobb; NBR NM ISO 535:1999.** 1999.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard test method for tensile properties of plastics (D 638 - 02a).** V. 8, p. 46–58, 2003a.



ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulation Materials (D 790 - 03)**. P. 1–11, 2003b.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Soja, milho e arroz representam mais de 90% da safra 2017**, 2017.

KUMAR, S., SANGWAN, P., DHANKHAR MOR, R.V., BIDRA, S. Utilization of rice husk and their ash: a review. **Res. J. Chem. Environ. Sci.** 1, 126-129, 2013.

MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 115–121, 2017.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciencias Agrarias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MEDINA-JARAMILLO, C. et al. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 187–194, 2017.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187–193, 2014.

PRASARA-A, J.; GHEEWALA, S. H. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 1–9, 2016.

ROSS, A. S. Starch in Foods. **Food Carbohydrate Chemistry**, p. 107–133, 2013.

SALGADO, P.R., SCHMIDT, V.C., MOLINA, S.E., MAURI, A.N. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **J. Food Eng.** 85, 435, 2008.

SOUZA, D. DE. **Obtenção e caracterização de concentrados e hidrolisados proteicos a partir do coproduto arroz quebrado: da extração alcalina aos processos de separação por membranas**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

SOYKEABKAEW, N.; SUPAPHOL, P.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of jute-and flax-reinforced starch-based composite foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 1, p. 53–63, 2004.

SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246–263, 2015.