

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SUSPENSÃO CERÂMICA ADITIVADA COM AMIDO DE MANDIOCA DE DIFERENTES GENÓTIPOS

B. Walber, V. C. Colonetti, D. Hotza, M. G. N. Quadri

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, 88040-900 Florianópolis, SC.

bruwalber@gmail.com

RESUMO

Suspensões cerâmicas de alumina utilizando amido de mandioca como agente ligante e elemento formador de poros foram caracterizadas. Para tanto, suspensões foram produzidas com 7 e 10% m:m amido:alumina utilizando três cultivares de mandioca. As amostras foram avaliadas reologicamente nas temperaturas de 25, 40 e 60°C. Assim, relacionou-se o teor de amilose dos genótipos com a variação da viscosidade e do comportamento reológico dependente do tempo da suspensão cerâmica. Maiores teores de amilose acarretaram maior viscosidade e histerese da barbotina. A escolha da utilização de amido deveu-se a características tais como: baixo custo, não toxicidade, facilidade de obtenção e, principalmente, propriedades inertes, que conferem ao produto final condição de uso sem prováveis danos a saúde e meio ambiente.

Palavras-chaves: Alumina, amido de mandioca, amilose, cerâmica, reologia.

INTRODUÇÃO

Há tempos sabe-se que amidos têm grande importância na indústria de alimentos, sendo amplamente utilizados para melhorar diversas propriedades físico-químicas e empregados principalmente como espessantes e/ou estabilizantes⁽¹⁾. Porém, há algumas décadas, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para utilizar o amido como aditivo em materiais cerâmicos visando amenizar a carga de poluição ambiental desta indústria.

O amido é um polissacarídeo de reserva nos vegetais, existindo na natureza sob a forma de grânulos semicristalinos. Formado de glucose como unidade

monomérica, possui dois componentes majoritários: amilose e amilopectina. Nas células estão localizados os amiloplastos, os quais contêm também pequenas quantidades de lipídeos e proteínas⁽²⁾. Estes grânulos, quando aquecidos na presença de água, intumescem e absorvem água, aumentando a viscosidade da solução e formando um gel, fenômeno este chamado de gelatinização. Esta variação nas características reológicas e morfológicas da suspensão de amido é uma propriedade de importância significativa na formação de corpos cerâmicos porosos^(2,3,4). Além da propriedade gelificante de amidos ser favorável à formação de poros, este material também é ambientalmente amigável e de baixo custo, contrariamente a outros aditivos comumente usados na indústria cerâmica, como por exemplo, a acrilamida, que possui toxicidade neural⁽⁵⁾.

O corpo cerâmico que utiliza amido como aditivo é formado por um método de consolidação direta pois o amido atua como um agente consolidador/ligante das partículas de cerâmica e também como formador de poros⁽⁶⁾.

Cerâmicas porosas apresentam várias propriedades específicas, tais como baixos calor específico, densidade e condutividade térmica, contrapondo a altas permeabilidade e área superficial. Materiais cerâmicos com estas propriedades são potencialmente usados em uma gama ampla de aplicações tecnológicas tais como suportes de catalisadores, biocerâmica, filtros, queimadores de combustão, isoladores acústicos, dentre outros. Para a fabricação dessas cerâmicas o conhecimento do comportamento reológico é essencial para que se possa conceber ou selecionar equipamento destinado ao bombeamento, transporte, moagem, mistura, etc., necessários à fabricação da peça^(7,8).

O comportamento reológico de suspensões varia com a formulação e composição química de cada componente. Ou seja, varia de acordo com os teores de amilose e amilopectina do grão de amido, que é diferente de cultivar para cultivar^(3,8). Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da quantidade de amido e de diferentes cultivares, possuidores de diferentes teores de amilose e amilopectina, na reologia das amostras de barbotina.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Amido: Três cultivares de melhoramento genético de mandioca (01, 25 e 74), foram fornecidos pela Estação Experimental da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), Urussanga, SC, cujos teores de amilose e densidade são dados na Tabela I.

Tabela I. Teor de amilose e de densidade dos três cultivares de mandioca ⁽⁹⁾.

Genótipo	% m amilose	Densidade (g /cm³)
01	18,09	1,42
25	15,00	1,55
74	16,59	1,60

O teor de amilose foi determinado pelo método da concanavalina, e a densidade foi obtida em picnômetro de gás hélio ⁽⁹⁾.

Matriz cerâmica: A matriz cerâmica utilizada foi alumina calcinada, com distribuição de tamanho de partículas em torno de 2 μm ⁽¹⁰⁾. Na Tabela II, estão descritas as características da alumina fornecida pela Alcoa.

Tabela II. Composição química da alumina calcinada⁽¹⁰⁾.

Análise química	Alumina calcinada(% m)
Al₂O₃	99,1
SiO₂	0,029
Fe₂O₃	0,027
Na₂O - Total	0,55
Umidade (300°C)	0,16
Perda ao Fogo (300 a 1000 °C)	0,08

Dispersante: O dispersante utilizado para a pesquisa foi o poliácrlato de sódio (DARVAN[®]).

MÉTODOS

EXTRAÇÃO DO AMIDO

A 500g de mandioca ralada foram acrescentados 2,5L de água, e a mistura foi homogeneizada e filtrada em peneira de 60 mesh. Após a solução ser deixada decantar por 5 h, o sobrenadante foi retirado, e ao decantado foi acrescido 2,5L de água destilada. Após 12 h de decantação, o amido foi retirado do fundo do recipiente e colocado para secar em estufa de ar forçado a 40°C por no mínimo 24 h.

PREPARO DA BARBOTINA

A suspensão cerâmica foi preparada misturando óxido de alumínio - Al_2O_3 , com água destilada, e agitada em moinho de bolas durante 18 h. Posteriormente, foram adicionados amido e dispersante, os quais permaneceram sob agitação em moinho de bolas por 20 min à temperatura ambiente. A barbotina, assim preparada, foi vertida em moldes. As composições de barbotina preparadas são mostradas na Tabela III. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela III. Composições utilizadas no preparo da barbotina.

Amostra	Amido (%m)	Alumina (%m)	Dispersante (%m)	Água destilada (%m)
1	7	34	1	58
1	10	31	1	58
25	7	34	1	58
25	10	31	1	58
74	7	34	1	58
74	10	31	1	58

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

A reologia das amostras foi avaliada nas temperaturas de 25 e 40 °C a taxas de cisalhamento de 0 a 1000 s^{-1} , e na temperatura de 60 °C, a taxas de 0 a 500 s^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

PROPRIEDADES REOLÓGICAS

As propriedades reológicas foram avaliadas à luz de curvas de fluxo e de viscosidade. As Tabelas IV e V mostram que todas as barbotinas feitas com todos os genótipos, a 25 e 40 °C, diminuem a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, o que caracteriza um comportamento pseudoplástico. Porém, a 60 °C, observa-se um aumento significativo da viscosidade e um comportamento dilatante da mistura. Isso pode ser explicado pelo desenvolvimento do fenômeno de gelatinização do amido que ocorre nesta faixa de temperatura. Os grânulos, na presença de água e calor, intumescem e absorvem água, aumentando a viscosidade da solução e este aumento de volume promove um aumento de viscosidade do meio. Esse fenômeno é tradicionalmente conhecido, e normalmente atinge sua completude em faixas de temperaturas de 65 a 90 °C, quando o grau de intumescimento do amido (gramas de amido intumescido por grama amido seco) aumenta de forma significativa⁽¹¹⁾.

É possível observar viscosidades mais altas em todas as temperaturas e taxas de cisalhamento quando a concentração de amido aumenta, pois o aumento da proporção de amido implica em uma diminuição da quantidade das partículas de alumina, que tem partículas menores que os grãos de amido. A 60 °C, o aumento da viscosidade com o efeito do aumento da concentração é ainda maior, pois ao aumento da concentração adiciona-se a gelificação da solução.

Em soluções aquosas de diferentes amidos em concentrações diversas são encontrados maiores viscosidades aparentes para maiores teores de amilose⁽¹²⁾.

As Tabelas IV e V mostram que o genótipo 1, aquele que possui maior teor de amilose, apresentou, em geral, as maiores viscosidades, seguido pelo cultivar 74 e finalmente pelo 25. Além disso, os teores de amilose seguem esta mesma ordem decrescente do conteúdo desse componente. Isso mostra que o teor de amilose influi diretamente na viscosidade da barbotina, acarretando diferenças no comportamento da suspensão.

Tabela IV. Viscosidade das barbotinas a 7% de amido (m/m) dos diferentes genótipos.

γ (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)								
	Genótipo 01			Genótipo 25			Genótipo 74		
	25 °C	40°C	60°C	25°C	40°C	60°	25°C	40°C	60°C
100	31,15	34,42	42,78	8,56	12,32	14,11	26,35	21,68	33,81
200	24,65	28,98	53,02	8,98	11,98	12,32	18,01	18,19	45,12
400	22,01	27,70	15,40	7,77	17,94	15,30	16,37	15,40	129,0
600	21,16	26,88	-	7,25	9,34	-	15,49	12,12	-
800	20,32	23,58	-	6,52	7,46	-	15,08	13,31	-

Tabela V. Viscosidade das barbotinas a 10% de amido (m/m) dos diferentes genótipos..

γ (s ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s)								
	Genótipo 01			Genótipo 25			Genótipo 74		
	25 °C	40°C	60°C	25°C	40°C	60°	25°C	40°C	60°C
100	63,24	118,6 2	135,6	21,22	62,98	67,39	30,46	76,33	85,49
200	49,88	103,5 2	129,1	14,97	55,12	75,83	22,78	70,64	88,61
400	42,28	85,98	188,0	37,99	97,20	227,6	21,62	60,42	243,0
600	41,16	92,88	-	12,52	41,02	-	19,35	56,19	-
800	35,59	78,30	-	11,39	41,01	-	18,98	52,30	-

As curvas de fluxo (dados não mostrados aqui) foram ajustadas segundo o modelo de Ostwald de Wale (Equação A)⁽¹³⁾, com coeficientes de determinação maiores que 0,98, tendo em vista que os resultados não apresentaram uma tensão de escoamento inicial.

$$\tau = \eta \cdot \gamma^n \quad (A)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (mPa), η é a viscosidade do fluido (mPa.s), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e “n” é o fator exponencial (adimensional). Os valores de η e n são mostrados na Tabela VI.

Tabela VI. Parâmetros do modelo de Ostwald De Wale ajustados às curvas de fluxo.

Amostra	η (mPa.s)	n	R
Genótipo 25, 7% amido, 25 °C	9,991	0,921	0,989
Genótipo 25, 7% amido, 40°C	17,22	0,874	0,993
Genótipo 25, 10% amido, 25°C	24,72	0,874	0,991
Genótipo 25, 10% amido, 40°C	107,5	0,851	0,999
Genótipo 74, 7% amido, 25°C	32,47	0,876	0,994
Genótipo 74, 7% amido, 40°C	28,39	0,882	0,995
Genótipo 74, 10% amido, 25°C	44,02	0,870	0,997
Genótipo 74, 10% amido, 40°C	145,1	0,843	0,999
Genótipo 01, 7% amido, 25 °C	42,96	0,907	0,993
Genótipo 01, 7% amido, 40°C	112,2	0,848	0,997
Genótipo 01, 10% amido, 25°C	101,9	0,898	0,993
Genótipo 01, 10% amido, 40°C	225,7	0,843	0,994

A 60 °C (Figura I), para o genótipo 01, pode-se observar um comportamento reopético, contrário ao observado para as demais temperaturas. Fluidos reopéticos, ao contrário dos tixotrópicos, são definidos pelo aumento da viscosidade relacionado à taxa de cisalhamento, para um dado valor da tensão de cisalhamento e de temperatura⁽¹⁴⁾. A 60°C os grãos de amido estão sofrendo o processo de gelatinização, intumescendo, absorvendo água e, portanto, aumentando a viscosidade.

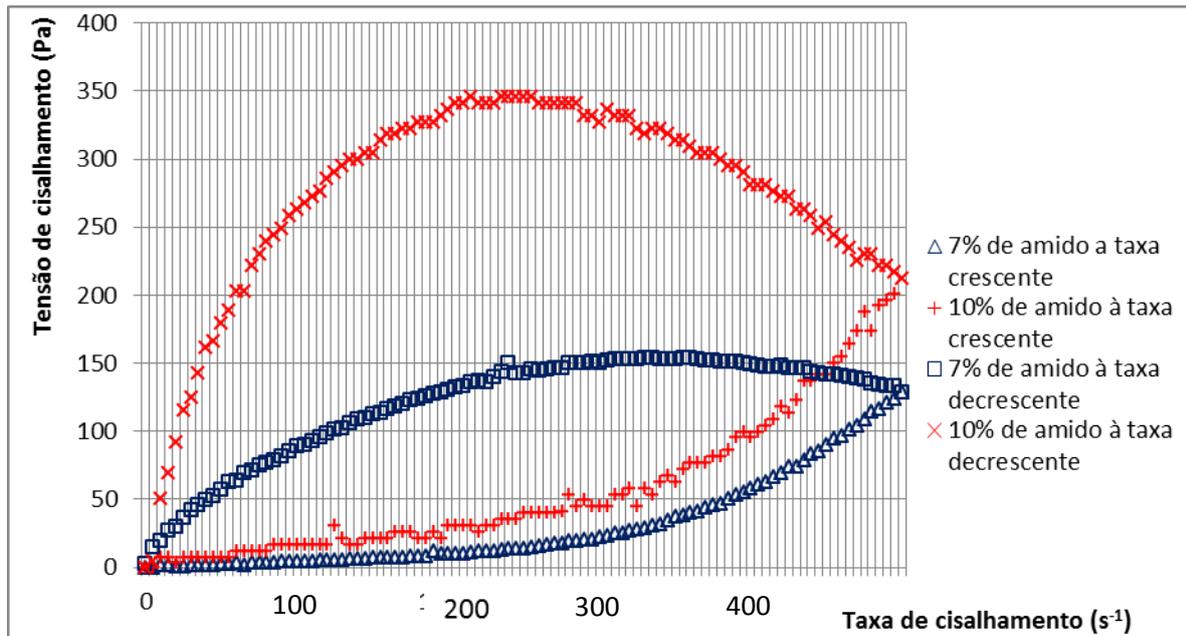


Figura I. Curvas de fluxo para a barbotina formulada com o genótipo 1 a 60°C e diferentes concentrações mássicas.

Os valores de histerese encontrados no presente trabalho são mostrados na Tabela VII. Quando uma suspensão apresenta comportamento reopético, valores negativos são encontrados quando a taxa de cisalhamento varia de crescente a decrescente. Observa-se que a maior histerese ($-11,21 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$) para o genótipo 01 na temperatura de 60 °C foi para a concentração de 10% m:m de amido.

Comportamentos dependentes do tempo evidenciam modificarão sua viscosidade quando agitadas, retornando ao valor inicial quando em repouso. Isso é de extrema importância para o processamento cerâmico, pois elevados valores de tixotropia acabam dificultando etapas do processamento cerâmico, como a descarga de moinhos e a movimentação no tanque de serviço.

Como citado anteriormente, temperaturas menores que 60°C promovem valores menores da tixotropia, o que é benéfico ao processamento cerâmico. A 60°C o aumento da viscosidade com o repouso é vantajosa, pois é interessante a formação de um corpo na moldagem, antes da sinterização, além da ocorrência da gelificação do material para a formação dos poros. Porém, uma desvantagem da elevada tixotropia a essa temperatura é que barbotinas pouco fluidas e com elevada tixotropia tendem a desenvolver grumos, o que diminui homogeneização do corpo a verde e, como consequência, a resistência mecânica da peça⁽¹⁵⁾.

Tabela VII. Histerese para barbotinas formuladas com amido de diferentes genótipos de mandioca.

Genótipo	Histerese (Pa·s ⁻¹)					
	7% - 25°C	7% - 40°C	7% - 60°C	10% - 25°C	10% - 40°C	10% - 60°C
01	379,6	315,4	-4,482.10 ⁴	374,7	1950	-11,21.10 ⁴
25	287,7	426,2	-3289	427,7	1115	-4,246.10 ⁴
74	351,2	302,3	-1,531.10 ⁴	272,8	1396	-7,244.10 ⁴

CONCLUSÕES

Um método de formação de suspensão aquosa de alumina foi apresentado usando amido de mandioca como ligante. As propriedades favoráveis de amido em termos de dispersibilidade em água, capacidade de gelificação, baixo custo e a característica de não toxicidade fazem deste material um ligante promissor para formação de cerâmica porosa.

O estudo reológico mostrou que é possível obter características reológicas diferentes para a suspensão cerâmica quando é utilizado amido proveniente de uma mesma espécie, porém de genótipos diferentes.

Para temperaturas de 25 e 40°C, a suspensão mostrou comportamento tixotrópico onde as curvas de fluxo foram ajustadas segundo o modelo de Ostwald De Wale. A 60 °C foi observada reopexia para todos os genótipos devido à gelatinização do amido.

Por fim, maiores teores de amilose resultaram em suspensões com maiores viscosidades. Assim, a utilização de amidos com altos teores de amilose, ou misturas para obtenção de teores pré-definidos, podem trazer um maior controle do processamento cerâmico, bem como sobre as diferenças nas características de cada cultivar.

REFERÊNCIAS

- (1) AMIDOS: fontes, estruturas e propriedades funcionais. [s.l.:s.n]
Disponível em: http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/124.pdf.
Acesso em 13 de maio de 2012.
- (2) BELITZ, H. D; GROSCH,W. Química de los Alimentos. 2. ed. Zaragoza: Acribia, 1997.
- (3)RAHMAN, M. S. Food Properties Handbook. 2. ed. Boca Raton: CRC Presse, 2009.
- (4) MINATTI, J.L.; SANTANA, J.G.A.; FERNANDES, R.S.; CAMPOS, E. Alumina developed by pre-gelling starch consolidation (PSC). Journal of the European Ceramic Society, n. 29, p. 661–668, 2009.
- (5) JIA, Y.; KANNOA, Y.; XIEB, Z. New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate. Journal of the European Ceramic Society, n. 22, p. 1911–1916, 2002.
- (6) TALOU, M.H.; VILLAR, M.A.; CAMERUCCI, M.A. Thermogelling behaviour of starches to be used in ceramic consolidation processes. Ceramics International, n. 36, p. 1017-1026, 2010.
- (7) REED, James Stalford. *Principles of ceramic processing*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- (8) LISINSKA,G.; LESZYINSKI,W. Potato Science and Technology. London: Elsevier Applied Science, 1989.
- (9) NUNES,E. C; MORESCO, R. Informação Pessoal. Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Morfogênese e Bioquímica Vegetal, 2012.
- (10) ALCOA. Dados de Alumina Calcificada A-2G. Disponível em: <http://www.alcoa.com/brazil/pt/products/pdfs/alumina/A-2.pdf>. Acesso: 28 de novembro de 2012.

- (11) ELLIS, H. S.; RING, S. G.; WHITTAM, M. A. A comparison of the viscous behavior of wheat and maize starch pastes. *Journal of Cereal Science*, v. 10, p. 33-44, 1989.
- (12) XIE, F. et al. Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios. *Journal of Cereal Science*, v. 49, p. 371–377, 2009.
- (13) CHEA, L.; LIA, D.; WANGB, L.; ÖZKANC, N.; CHENA, X. D.; MAOA, Z.; Rheological properties of dilute aqueous solutions of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, p. 385-389, 2008.
- (14) STEFFE, James F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. 2. ed. Freeman Press, 1996.
- (15) RODRIGUES, C. M. V. *Optimização da Barbotina para Enchimento de Alta Pressão de Artigos de Porcelana*. Aveiro: 2009.

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SUSPENSÃO CERÂMICA ADITIVADA COM
AMIDO DE MANDIOCA DE DIFERENTES GENÓTIPOS
RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF CERAMIC SUSPENSION ADDED WITH
CASSAVA STARCH OF DIFFERENT GENOTYPES

ABSTRACT

In this work ceramic suspensions of alumina using cassava starch as a binder and pore-forming element were rheologically characterized. Test samples were prepared with starch from three genotypes of cassava cultivars. These were analyzed rheologically with variations in the percentages of starch at three temperatures. The amylose content of the genotypes was related with the viscosity variation and rheological time dependent of ceramic suspension. Higher amylose content resulted in a higher viscosity and hysteresis of the slip. The choice of using starch was due to characteristics such as: low cost, non-toxicity and, mainly, to inert properties which gives the end product use condition without potential damage to health.

Key-words: alumina, cassava starch, amylose, ceramics, rheology.