

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS
GERAIS

LUAN MENDONÇA SANTOS

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM
DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS

BELO HORIZONTE

2024

LUAN MENDONÇA SANTOS

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM
DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio.

BELO HORIZONTE

2024

Santos, Luan Mendonça.
S237e Estudo e desenvolvimento de amido termoplástico com diferentes
 ácidos orgânicos / Luan Mendonça Santos. – 2024.
 76 f.: il.

Orientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patrício.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação
Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2024.
Bibliografia.

1. Amido - Propriedades mecânicas. 2. Extrusão. 3. Ácido cítrico.
4. Ácido tartárico. 5. Ácido succínico. I. Patrício, Patrícia Santiago de
Oliveira. II. Título.

CDD: 547.78

Ficha elaborada pela Biblioteca - Campus Nova Suíça – CEFET-MG
Bibliotecário: Wagner Oliveira Braga CRB6 - 3261

LUAN MENDONÇA SANTOS

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM
DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 09 de outubro de 2024.

Aprovado pela Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 PATRICIA SANTIAGO DE OLIVEIRA PATRÍCIO
(data: 20/01/2025 14:57:26-0300)
Verifique em: <https://validar.dl.gov.br>

Prof. Dra. Patricia Santiago de Oliveira Patrício

Documento assinado digitalmente
 JUAN PEDRO BRETAS ROA
(data: 10/01/2025 15:47:20-0300)
Verifique em: <https://validar.dl.gov.br>

Prof. Dr. Juan Pedro Bretas Roa

Documento assinado digitalmente
 IVINA PAULA DE SOUZA
(data: 08/01/2025 21:08:52-0300)
Verifique em: <https://validar.dl.gov.br>

Prof. Dra. Ivina Paula de Souza

RESUMO

SANTOS, L. M. Estudo e desenvolvimento de amido termoplástico com diferentes ácidos orgânicos.

O amido é um polímero natural que pertence à classe dos polímeros biodegradáveis. Além disso, está amplamente disponível e tem boa relação custo-benefício, o que o torna um candidato atraente para substituir polímeros de base fóssil. A adição de plastificantes é necessária para processar o amido, resultando na formação de amido termoplástico (TPS). O amido termoplástico é considerado um material biodegradável e sua produção envolve modificações nas interações intramoleculares e intermoleculares. No entanto, suas propriedades mecânicas ainda são consideradas insuficientes para ampla aplicabilidade. Como resultado, extensas pesquisas têm se concentrado na modificação química desse material por meio de reações químicas utilizando ácidos orgânicos naturais ou derivados de vias metabólicas, visando obter um material com melhores propriedades físicas, químicas e mecânicas. Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados fécula de mandioca comercial, glicerina e diferentes tipos de ácidos orgânicos para o processo de extrusão reativa. As amostras foram preparadas utilizando 30% m/m de glicerina, teores de 1%, 3%, 7% e 15% m/m de ácido cítrico, ácido tartárico e ácido succínico. Todas as amostras foram submetidas às análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), ensaio mecânico de tração, índice de fluidez (MFI) e difratômetro de raios X (DRX). Os resultados obtidos pela análise de espectroscopia na região do infravermelho sugerem que houve esterificação no material processado e formação de novas ligações entre as cadeias, além de elucidar uma proporcionalidade relativa entre a esterificação com os respectivos percentuais de ácidos adicionados. Observou-se uma relação de proporcionalidade entre o percentual do ácido adicionado e a fluidez do material processado, corroborando a hipótese da fragmentação da cadeia do amido. Os ensaios mecânicos mostraram uma maior resistência à tração e diminuição da deformação da maioria dos materiais modificados, o que pode estar vinculado às características das moléculas de cada ácido estudado. Observou-se uma diminuição na cristalinidade nos materiais processados com os respectivos ácidos, além da modificação da cristalinidade quando comparados com o amido de mandioca em pó. Através dos resultados obtidos neste trabalho, têm-se a possibilidade de utilização do processamento de extrusão reativa para modificação do amido, além de possibilitar uma análise qualitativa dos materiais obtidos provenientes de cada ácido e suas respectivas características.

Palavras – chave: *Amido termoplástico, extrusão reativa, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico.*

Abstract

SANTOS, L. M. Study and development of thermoplastic starch with different organic acids

Starch is a natural polymer within the class of biodegradable polymers. Furthermore, it is widely available and cost-effective, making it an attractive candidate to replace fossil-based polymers. The addition of plasticizers is necessary to process starch, resulting in the formation of thermoplastic starch (TPS). Thermoplastic starch is considered a biodegradable material and its production involves modifications in intramolecular and intermolecular interactions. However, its mechanical properties are still considered insufficient for wide applicability. As a result, extensive research has focused on the chemical modification of this material through chemical reactions using natural organic acids or those derived from metabolic pathways, aiming to obtain a material with better physical, chemical and mechanical properties. For the development of this work, commercial cassava starch, glycerin, and different types of organic acids were used for the reactive extrusion process. The samples were prepared using 30% m/m of glycerin, 1, 3, 7 and 15% m/m of citric acid, tartaric acid and succinic acid. All samples were subjected to absorption spectroscopy analysis in the FTIR infrared region, thermogravimetric analysis (TGA), mechanical tensile test, flow index (MIF) and X ray diffractometer (XRD). The results obtained by spectroscopy analysis in the infrared region suggest that there was esterification in the processed material and the formation of new bonds between the chains, in addition to indicating a relative proportionality between the esterification and the respective percentages of added acids. A proportional relationship was observed between the percentage of acid added and the fluidity of the processed material, which hypothesized the fragmentation of the starch chain. Mechanical tests showed greater tensile strength and reduced deformation of most modified materials, which may be linked to the molecular characteristics of each acid studied. A decrease in crystallinity was observed in materials processed with the respective acids in addition to the modification of crystallinity when compared to cassava starch powder. Through the results obtained in this work, it is possible to use reactive extrusion processing to modify starch, in addition to enabling a qualitative analysis of the materials obtained from each acid and their respective characteristics.

Keywords: *Thermoplastic starch, reactive extrusion, citric acid, tartaric acid, succinic acid.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação construtiva do polietileno não ramificado a) etileno b) mero (unidade de repetição) c) polietileno.	15
Figura 2. Estruturas típicas das cadeias poliméricas a) linear b) ramificada c) reticulada/ligação cruzada d) em rede.....	16
Figura 3. Imagem representativa das estruturas químicas da: a) glicose, b) amilose e c) amilopectina.....	18
Figura 4. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura dos amidos de: a) milho b) arroz c) batata d) mandioca	19
Figura 5. Esquema e classificação das cadeias de amilopectina	20
Figura 6. Representação de a) estrutura tridimensional das duplas hélices da amilopectina b) estrutura em cachos da amilopectina.	21
Figura 7. Representação esquemática da estrutura cristalina da amilopectina: a) monoclinica e b) hexagonal. Pontos em negrito são a representação de moléculas de água constituintes.....	21
Figura 8. Microscopia óptica mostrando o fenômeno de cruz de malta para o amido de milho com teor de 72% de amilopectina a) com luz polarizada b) natural.....	22
Figura 9. Representação das fases de transição do amido durante processamento térmico....	23
Figura 10. Representação da glicosidação do amido.....	27
Figura 11. Fórmula geral dos ácidos carboxílicos.....	27
Figura 12. Estrutura molecular do ácido cítrico.	28
Figura 13. Representação da reação de esterificação do amido com ácido cítrico	29
Figura 14. Representação da estrutura química do ácido tartárico.....	30
Figura 15. Representação da reação do amido nativo com o ácido tartárico	31
Figura 16. Representação da estrutura química do ácido succínico	32
Figura 17. Representação esquemática dos produtos químicos derivados do ácido succínico.	33
Figura 18. Espectro de FTIR das matérias primas utilizados na produção do TPS.	38
Figura 19. Espectros vibracional de infravermelho do amido modificados por ácidos carboxílicos com diferentes concentrações de ácido para a) TPSC b) TPST c) TPSS.	40
Figura 20. Espectros FTIR para as amostras a) TPSC b) TPST c) TPSS, respectivamente normalizados ressaltando as bandas estudadas.....	43
Figura 21. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para TPS.	44

Figura 22. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para as amostras com ácido cítrico a) TPSC1 b) TPSC3 c) TPSC7 e d) TPSC15.	44
Figura 23. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para as amostras reticuladas com ácido tartárico a) TPST1 b) TPST3 c) TPST7 e d) TPST15.	45
Figura 24. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para as amostras reticuladas com ácido Succínico a) TPSS1 b) TPSS3 c) TPSS7 e d) TPSS15.....	45
Figura 25. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para a) ácido cítrico b) ácido tartárico c) ácido succínico.	47
Figura 26. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para as amostras processada com glicerina e a) ácido cítrico (G.AC) b) ácido tartárico (G.AT) c) ácido succínico (G.AS).	47
Figura 27. Gráfico da variação dos valores da razão A_{1720}/A_{925} e A_{1640}/A_{925} em função da concentração de a) ácido cítrico b) ácido tartárico c) succínico.	48
Figura 28. Curvas termogravimétricas: a) Matéria-prima utilizada b) TPSC c) TPST d) TPSS.	49
Figura 29. Representação gráfica dos valores de índice de fluidez para a) TPSC b) TPST e c) TPSS.	55
Figura 30. Difrátogramas de raios X do amido em pó, TPS juntamente com a) materiais reticulados com ácido cítrico, b) Materiais reticulados com ácido tartárico e c) Materiais reticulados com ácido succínico.	58
Figura 31. Representação gráfica dos valores de a) Deformação b) Módulo Young e c) Resistência a tração.	61
Figura 32. Curvas do Ensaio mecânico para os filamentos dos materiais reticulado a) TPST b) TPSS c) TPSC.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Determinação do teor de amilose e amilopectina em determinados tipos de amido	19
Tabela 2. Temperatura de gelatinização para diferentes tipos de amido	24
Tabela 3. Relação das proporções de reagentes, para produção dos materiais reticulados.	35
Tabela 4 - Identificação dos grupos químicos pela espectroscopia de infravermelho.....	41
Tabela 5. Faixa de temperatura e percentual de perda de massa identificados nos eventos das curvas TG dos reagentes de partida e amido termoplásticos desenvolvidos.	49
Tabela 6. Dados do índice de fluidez para as amostras de TPS modificado medido à temperatura de 140 °C.	54
Tabela 7. Análise dimensional do diâmetro dos filamentos após o processo de extrusão.	57
Tabela 8. Dados obtidos a partir do ensaio de tração para o amido termoplástico e TPS modificado com ácido cítrico (TPSC), ácido Succinico (TPSS) e ácido tartárico (TPST).	60

LISTA DE SIGLAS

TPS	Amido de Mandioca Termoplástico
TPSC1	Amido de Mandioca Termoplástico com 1% de Ácido cítrico
TPSC3	Amido de Mandioca Termoplástico com 3% de Ácido cítrico
TPSC7	Amido de Mandioca Termoplástico com 7% de Ácido cítrico
TPSC15	Amido de Mandioca Termoplástico com 15% de Ácido cítrico
TPST1	Amido de Mandioca Termoplástico com 1% de Ácido Tartárico
TPST3	Amido de Mandioca Termoplástico com 3% de Ácido Tartárico
TPST7	Amido de Mandioca Termoplástico com 7% de Ácido Tartárico
TPST15	Amido de Mandioca Termoplástico com 15% de Ácido Tartárico
TPSS1	Amido de Mandioca Termoplástico com 1% de Ácido Succínico
TPSS3	Amido de Mandioca Termoplástico com 3% de Ácido Succínico
TPSS7	Amido de Mandioca Termoplástico com 7% de Ácido Succínico
TPSS15	Amido de Mandioca Termoplástico com 15% de Ácido Succínico
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
G.AC	Glicerina e Acido Cítrico
G.AS	Glicerina e Acido Tartárico
G.AT	Glicerina e Acido Succinico
AC	Ácido Cítrico
AT	Ácido Tartárico
AS	Ácido Succinico
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivo específico	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Polímeros: Uma visão geral	15
3.2 O Amido e suas características	17
3.3 Propriedades químicas e físicas do amido	20
3.4 Amido termoplástico	22
3.5 Gelatinização e retrogradação.....	23
3.6 Reticulação	25
3.7 Plastificantes (glicerol)	25
3.8 Ácidos Orgânicos.....	27
3.8.1 Ácido cítrico	28
3.8.2 Ácido Tartárico.....	30
3.8.3 Ácido Succínico.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 Reagentes.....	34
4.2 Procedimentos.....	34
4.2.1 Preparo dos materiais.....	34
4.3 Caracterização dos materiais	36
4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	36
4.3.2 Análise termogravimétrica.....	36
4.3.3 Ensaio mecânico	36
4.3.4 Índice de fluidez	37
4.3.5 Difractometria de raios X	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	38
5.2 Análise termogravimétrica.....	48
5.3 Índice de Fluidez.....	53
5.4 Difractometria de raios X	58
5.5 Ensaio mecânico	59

6. CONCLUSÃO	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
<i>APÊNDICE 1 - ANÁLISE TÉRMICA DOS MATERIAIS PROCESSADOS TG E DTG. ...</i>	<i>73</i>

1. INTRODUÇÃO

Há mais de 100 anos que os polímeros sintéticos foram criados a partir de combustíveis fósseis. Esses compostos contribuíram para a expansão da indústria petroquímica, gerando uma grande variedade de usos e campos e por serem de baixo custo, baixa densidade, rápida transformação, propriedades mecânicas e de barreira aceitáveis, além de diferentes funcionalidades, esses materiais se sobressaem no mercado sendo extremamente úteis em diversos setores. ¹

Apesar de suas vantagens, esses materiais têm causado um grande impacto ao meio ambiente, sobretudo quando em grande escala, gerando uma dificuldade no reaproveitamento desses materiais, além de elevados anos para a sua degradação no meio ambiente. Nessa perspectiva, torna-se necessário a utilização e desenvolvimento de materiais que possibilitam menores danos ao meio ambiente de maneira que possa contribuir para uma sociedade mais sustentável e ecologicamente correta. ²

Os problemas de eliminação de resíduos provenientes de embalagens de fontes fósseis tendem a aumentar, logo, o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis para embalagens de curta duração ou de uso único torna-se de extrema importância para a redução de danos ao meio ambiente. Vários polímeros biodegradáveis estão disponíveis no mercado mundial, tais como poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV), poli (ácido láctico) (PLA), poli(adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT), álcool polivinílico (PVA) e poli (succinato de butileno) (PBS), porém, um dos principais problemas é o seu alto custo para produção visando utilização única. ³

Salienta-se que, mesmo que se trate de um material considerado biodegradável, há uma série de fatores que podem afetar a sua decomposição efetiva ao meio ambiente, tais como: forma de descarte, pH, temperatura, nutrientes presentes, oxigênio no meio, entre outros fatores. Logo, nem todos os polímeros biodegradáveis têm degradação efetiva no meio ambiente. ⁴

Entre os polímeros naturais, o amido vem ganhado destaque devido à sua facilidade de remoção, facilidade de disponibilidade e biodegradabilidade. Como resultado, o amido desperta o interesse dos cientistas. ⁵ Liberação de medicamentos, engenharia de tecidos, tratamento de resíduos e embalagem estão entre as aplicações não alimentares do amido modificado ^{6;7}. Entretanto, os polímeros que contém o amido como matéria-prima principal, não possuem todas as propriedades apresentadas pelos plásticos convencionais de origem fóssil.

Sua natureza frágil e afinidade com a água afetam fortemente sua aplicação em embalagens e usos relacionados. Nesta perspectiva, é necessário realizar estudos envolvendo o aprimoramento e desenvolvimento de pesquisas que visam o melhoramento nas propriedades térmicas e mecânicas do amido, além de desenvolver a sua hidrofobicidade quando expostos a sistemas de alta umidade.⁸

O Amido Termoplástico (TPS) é considerado um material biodegradável, seu processo de produção envolve a adição de um plastificante ao amido. Além disso, muito vem sendo estudado sobre as modificações estruturais do amido utilizando ácidos orgânicos naturais ou obtidos através de vias metabólicas. Tem como finalidade a obtenção de um material com propriedades físicas, químicas e mecânicas melhores, visando a utilização desses polímeros de forma biodegradável, ecológica e sustentável.

Neste trabalho foram utilizados ácido cítrico (AC), ácido tartárico (AT) e succínico (AS) como modificadores químicos a partir da reação de esterificação na perspectiva de obter-se um polímero com propriedades físicas e químicas interessantes com possível potencial para substituição dos materiais provenientes de recursos fósseis, porém, biodegradável e antitóxico.

Este trabalho visa a modificação do amido termoplástico utilizando o processamento por extrusão. Os materiais produzidos foram caracterizados quanto as suas propriedades estruturais, mecânicas e térmicas. Foram utilizadas as técnicas de técnicas de espectroscopia no infravermelho, termogravimetria, ensaio mecânico, índice de fluidez difratometria de raios X.

2. OBJETIVO

2.1 *Objetivo geral*

Realizar modificações químicas, visando a modificação do amido termoplástico utilizando o processamento por extrusão

2.2 *Objetivo específico*

Desenvolver o amido termoplástico modificado utilizando extrusora monorosca como reator;

Caracterizar modificações químicas e físicas dos materiais produzidos;

Estudar as modificações estruturais promovidas nos materiais obtidos a partir do processo de esterificação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros: Uma visão geral

Polímeros são compostos de alta massa molar, da ordem de 10^4 a 10^6 , proveniente do grande número de unidades químicas repetidas. Eles podem ser constituídos e classificados como orgânicos ou inorgânicos, sendo o primeiro o mais estudado recentemente.⁹

Os polímeros podem ainda ser diferenciados ou classificados com base na quantidade de monômeros (do grego “mono” um, “meros” parte), tais como: os homopolímeros (constituídos pelas mesmas unidades de repetição), os copolímeros (possuem unidades de repetições distintas), reações de síntese (polímero de adição, condensação ou rearranjo), bem como os comportamentos mecânicos (termoplástico e termorrígido).^{10;11} A Figura 1 aponta um exemplo da fórmula estrutural de uma molécula de etileno, seu respectivo mero e uma molécula do polietileno, sendo este, formado por unidades de repetições iguais.¹²

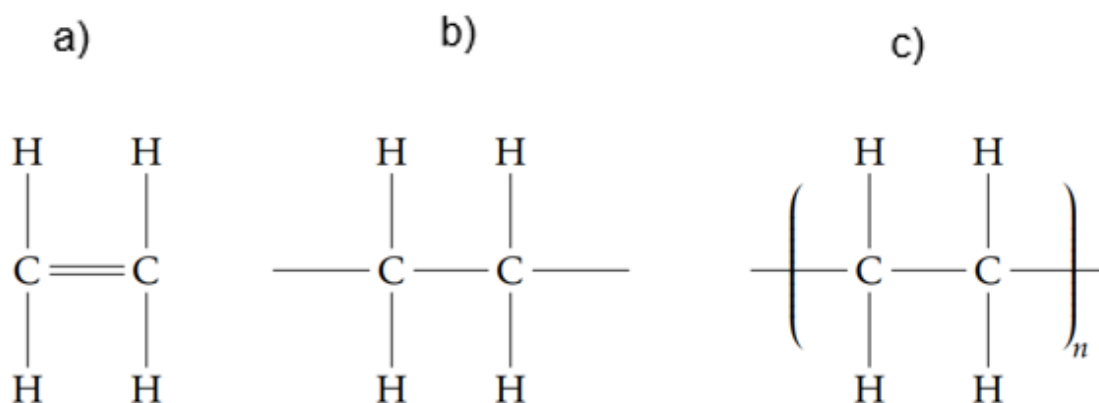


Figura 1. Representação construtiva do polietileno não ramificado a) etileno b) mero (unidade de repetição) c) polietileno (CASTRO, 2017¹²).

No entanto, muito se confunde a relação entre macromoléculas e polímeros, o principal aspecto característico está associado ao fato da alta massa molecular do polímero está vinculado ao grau de repetição de suas unidades simples. Já no caso das macromoléculas, elas são provenientes da sua complexidade molecular, como, por exemplo, as moléculas de alta massa molecular presentes nos organismos vivos, portanto, os polímeros podem ser caracterizados como macromoléculas, mas o inverso não pode ser atribuído.⁹

A estrutura química de cada polímero tem influência de forma direta nas suas propriedades químicas e físicas. Ramificações longas, como no caso do polietileno de baixa

densidade, obtido via radicais livres, onde os átomos de carbono fazem ligações laterais com outras cadeias poliméricas, aumentam a resistência ao impacto, reduzem a densidade e facilitam o processamento.¹³

Já as ramificações curtas como no caso do polietileno linear de baixa densidade, aumentam a cristalinidade e a resistência a tração em relação ao PE de baixa densidade. Essas variações estão associadas à forma com que cada unidade de meros se repete ao longo da cadeia, quando ligado entre si, formando uma cadeia continua, é denominado como cadeia linear (Figura 2a). Quando as unidades são conectadas formando ramificações laterais é denominado polímero ramificado ou não linear (Figura 2b). Já para os polímeros em rede e polímeros de ligação cruzada, a principal diferença está na natureza das ligações que mantêm as cadeias poliméricas juntas na estrutura tridimensional e na forma como essas ligações são formadas (Figuras 2c e 2d). Cada forma estrutural possui características físico-químicas divergentes entre si.⁹ Na Figura 2 são representadas as principais formas de cadeias poliméricas.

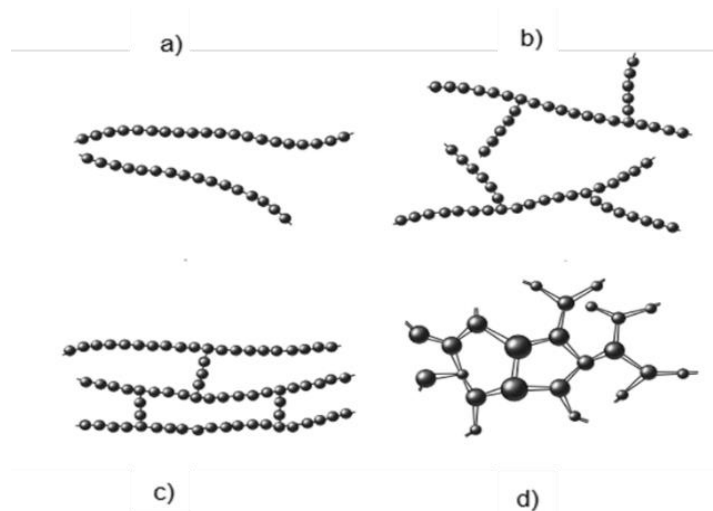


Figura 2. Estruturas típicas das cadeias poliméricas a) linear b) ramificada c) reticulada/ligação cruzada d) em rede (CASTRO, 2012¹²).

Tendo em vista o grande número de pesquisas e desenvolvimento de polímeros e a sua produção na perspectiva de desenvolvimento de novos produtos, muito se tem discutido sobre o processo de degradação desses materiais, uma vez que há a preocupação com o estado ecológico e a poluição mundial. Nos materiais poliméricos o termo degradação se refere a qualquer mecanismo que acarreta danos irreversíveis ao material. Os polímeros podem ser degradados por diversos mecanismos, tais como a fotodegradação, termodegradação, hidrólise, foto-oxidação e oxidação térmica.⁴

Os polímeros naturais ou biopolímeros são aqueles produzidos pela natureza, por plantas, animais ou micro-organismo (fontes renováveis), os quais vêm chamando atenção nos segmentos acadêmico e industrial. Entre eles, os polissacarídeos (amido, colóides, poliosídeos) e proteínas (colágeno, glúten, miofibrilares de peixe, soja, milho entre outras) ganham destaque.

14

Mesmo para materiais considerados biodegradáveis, existe uma série de fatores que podem afetar a sua decomposição efetiva ao meio ambiente, tais como forma de descarte, pH, temperatura, nutrientes presentes, oxigênio no meio, entre outros interferentes, logo, nem todos os polímeros biodegradáveis possuem degradação completa no meio ambiente.¹⁵

O Amido Termoplástico (TPS) (do inglês *thermoplastic starch*) é considerado um material biodegradável. Seu processo de produção envolve ligações intermoleculares com substâncias de baixa massa molar. Além disso, tem-se estudado a modificação química desse polímero utilizando ácidos orgânicos naturais ou obtidos a partir de vias metabólicas, com a finalidade de obter um material com propriedades físicas, químicas e mecânicas melhores, visando a utilização desses polímeros de forma biodegradável, ecológica e sustentável.¹⁶

A seguir, são apontadas as principais características e propriedades das matérias primas utilizadas nesta pesquisa para a obtenção do TPS e também os respectivos TPS's modificados quimicamente.

3.2 O Amido e suas características

O amido é um polissacarídeo consumido entre os seres humanos, com grande variedade de obtenção a partir de diferentes fontes vegetais, como, tuberosas legumes, leguminosas e fruta.¹⁶

Tal substância é composta por cerca de 20 a 30% de amilose, que apresenta uma estrutura aproximadamente linear, constituída de cadeia longa, ligadas por unidades repetitivas de glicose (mero), a partir de ligação glicosídica em $\alpha 1-4$. O restante de composição do amido é majoritariamente constituído de amilopectina, no qual possui uma estrutura de cadeias longas, porém, altamente ramificada nas posições $\alpha 1-4$ e $\alpha 1-6$ ^{16; 18; 19}, conforme apresentado na Figura 3.

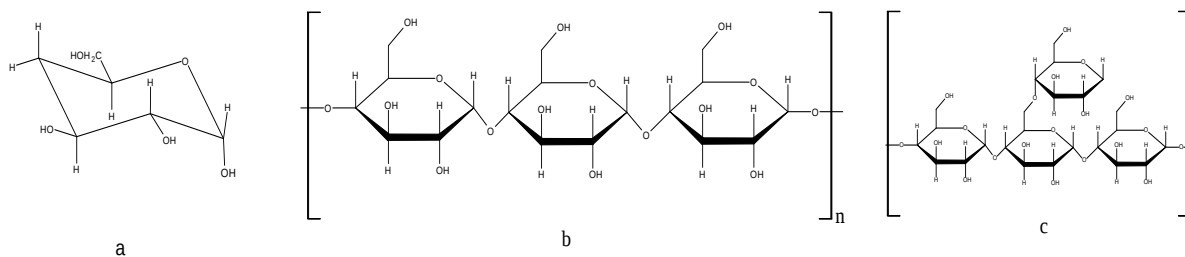


Figura 3. Imagem representativa das estruturas químicas da: a) glicose, b) amilose e c) amilopectina (CHIN; et al., 2012¹⁷).

Em função da organização estrutural desses polímeros (amilose e amilopectina), o amido apresenta estruturas complexas em seu sistema, apresentando regiões cristalinas e amorfas (não cristalinas) rearranjadas de formas alternadas. No domínio não cristalino, constituído pelas interações entre a amilose e a amilopectina, as orientações dessas cadeias são menos ordenadas, promovendo uma região amorfa em sua estrutura.¹⁹

No entanto, as estruturas de amilopectina formam ramificações em formato de dupla-hélice que são agrupadas e estabilizadas pelas interações de hidrogênio em sua estrutura, tal organização gera lamelas cristalina presentes no grânulo do amido. Em geral, a relação de proporcionalidade entre a amilose a amilopectina, além do tamanho dos grânulos, pode determinar a natureza do amido definindo características químicas e físicas de cada fonte, respectivamente.^{20;21}

A literatura apresenta algumas características dos amidos, por exemplo, amidos com granulação redonda, poliédrica, com tamanho da partícula 2-100 µm, com distribuição do tamanho de partícula unimodal, bimodal e trimodal, são característicos de origem botânica.^{21;}
²² Eles, por sua vez, podem ser classificados ainda pelas formas de seus grânulos, mesmo sendo da mesma fonte, como exemplo, os amidos de cereais apresentam distribuição bimodal, obtendo atribuição do tipo A (lenticulares com diâmetro de 10 a 35 µm) e tipo B (grânulos esféricos e pequenos, com diâmetro de 1 a 10 µm).^{22; 23}

Na Figura 4 encontram-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura características de amido de diferentes fontes.

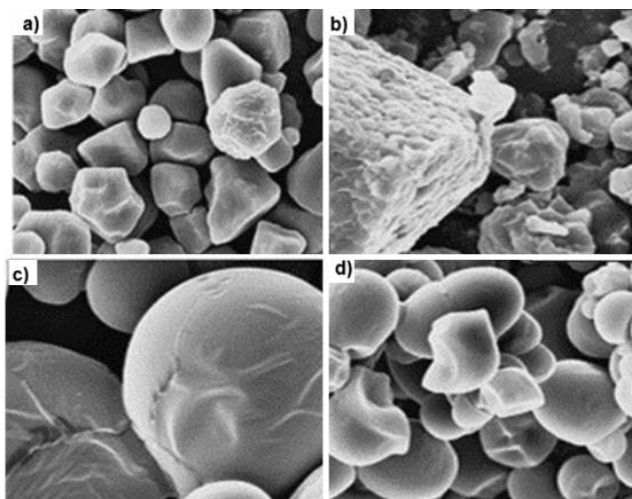


Figura 4. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura dos amidos de: a) milho b) arroz c) batata d) mandioca (GUINESI; et al, 2006 ²⁴).

A amilopectina, constitui grande parte do grânulo do amido e em alguns casos, responsável por aproximadamente 100% da sua constituição. Neste caso, o amido é denominado de amido ceroso ou mutantes. ²¹ A Tabela 1 mostra diferentes variações nas composições de amilose e amilopectina de amido, obtidos de diferentes fontes. ¹⁵

Tabela 1. Determinação do teor de amilose e amilopectina em determinados tipos de amido (BOBBIO; BOBBIO, 1989 ²⁵)

Fonte de amido	% Amilose	% Amilopectina
Arroz	16	84
Batata	18	82
Mandioca	18	82
Milho	25	75
Trigo	24	76
Waxy	0-1	99-100
Milho com alto teor de amilose	58-80	20-48

Tanto a amilose quanto a amilopectina possuem grupo hidroxila (OH), que tem caráter nucleofílico, possuindo afinidade por possíveis reações de substituição, além do grupo éter (-C-O-C) passíveis de rupturas da cadeia. Logo se torna plausível as modificações químicas nessas estruturas, como exemplo, as reações de esterificação, nas quais ocorre a participação desses grupos, na presença de ácidos carboxílicos, durante o processo reacional, podendo levar ao surgimento de ligações cruzadas, alterando a estrutura da cadeia e resultando em propriedades físico-químicas diferentes do material de partida. ¹⁴

3.3 Propriedades químicas e físicas do amido

Outra característica interessante do amido é a sua estrutura de empacotamento/ligação, que também é utilizada para a classificação dos seus grânulos. Tal aspecto é determinado pelo crescimento dos anéis no grânulo, que são organizados em domínios cristalinos e amorfos, alternados, atribuindo características ao polímero como semicristalino, gerando três tipos de polímeros (A, B e C).

A estrutura do tipo A possui a característica de um polímero condensado, monocíclica de amilopectina, são unidas por ligações $\alpha 1-4$ isentas de ramificações, ligada a uma cadeia tipo B através de ligações $\alpha 1-6$. Esse tipo é encontrado na maioria dos cereais. As estruturas do tipo B possuem característica de um polímero de cadeias empacotadas em um arranjo hexagonal; são compostas por unidades glicosídicas ligadas em $\alpha 1-4$ e $\alpha 1-6$, podendo conter uma ou várias cadeias do tipo A, e podem conter cadeias do tipo B unidas por um grupo hidroxila primário (majoritariamente presente em tubérculos).²¹

Os grânulos do tipo C possuem uma estrutura intermediária entre o tipo A e o tipo B, sendo composta por ligações $\alpha 1-4$ e $\alpha 1-6$, com um grupamento final redutor, ou seja, não há crescimento da cadeia nesse ponto. Tais estruturas são encontradas em algumas raízes e sementes (ervilha fava)^{21; 22; 11}, na Figura 5 demonstra a representação esquemática da classificação das cadeias da amilopectina.

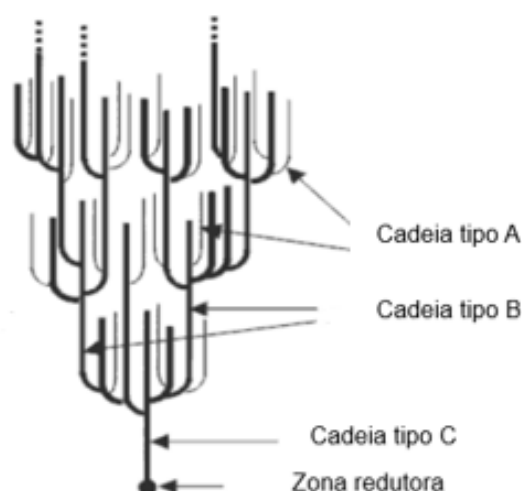


Figura 5. Esquema e classificação das cadeias de amilopectina (DENARDIN; SILVA, 2009²¹).

Muitos tipos de amido possuem características físicas semicristalinas, possuindo aproximadamente 20 a 40% de cristalinidade em sua estrutura. A amilose realiza interação com

a amilopectina, conferindo característica amorfa a estrutura. No entanto, as pequenas ramificações presentes na estrutura da amilopectina conferem ao amido uma característica cristalina, com formato de dupla hélice e comprimento de aproximadamente 5 nm. Além disso, os segmentos que formam regiões cristalinas encontram-se paralelos ao eixo da grande hélice que forma a cadeia polimérica principal.²⁶ Essas regiões são ilustradas na Figura 6.

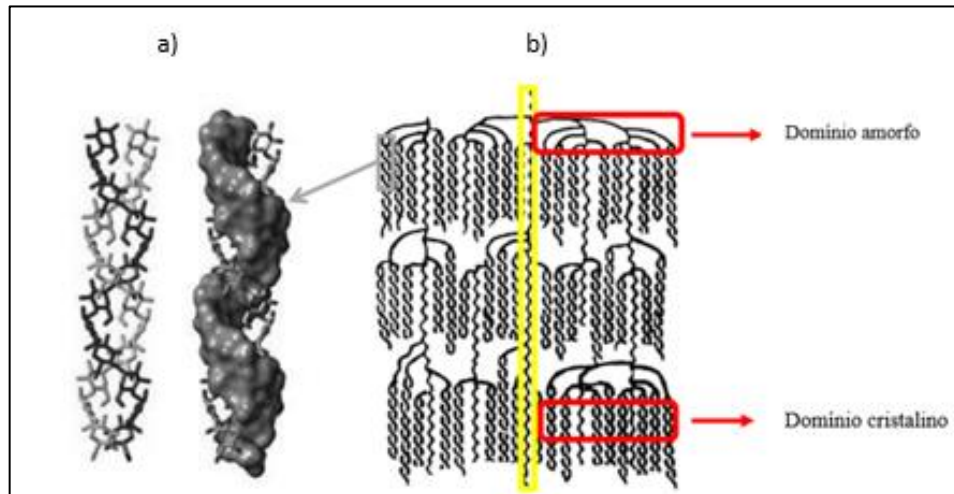


Figura 6. Representação de a) estrutura tridimensional das duplas hélices da amilopectina b) estrutura em cachos da amilopectina¹⁶.

Conforme já apresentado, a cristalinidade se deve principalmente as partes lineares da amilopectina ao longo da ramificação, no qual possuem interações intermoleculares na dupla hélice, alinhando-as e formando micelas cristalinas, sendo uma monoclinica denominada tipo A, e outra hexagonal denominada tipo B. A Figura 7 apresenta os dois tipos de estruturas características proveniente do arranjo da amilopectina.

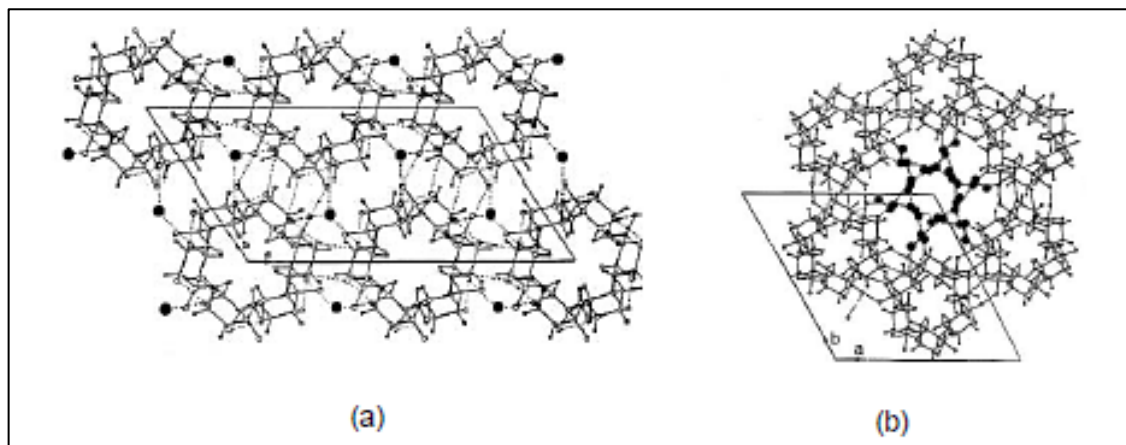


Figura 7. Representação esquemática da estrutura cristalina da amilopectina: a) monoclinica e b) hexagonal. Pontos em negrito são a representação de moléculas de água constituintes (STEPHEN; PHILLIPS, 2016²⁷).

Existe entre as duplas hélices da cadeia da amilopectina ligação de hidrogênio, que se orientam resultando no seu alinhamento. Tais interações geram lamelas isoladas ou radial, proporcionando a formação de estruturas anelares ao redor de um centro comum denominado *hilum*. O grau de orientação é responsável pela formação da estrutura central, podendo ser caracterizada pelo surgimento de refração, com padrões denominados, cruz de malta, observados sob luz polarizada via microscopia ótica conforme apresentado na Figura 8. A birrefringência é conferida aos grânulos e, além disto, quanto maior o teor de amilopectina no amido, maior a presença desse fenômeno.^{2818;21;22}

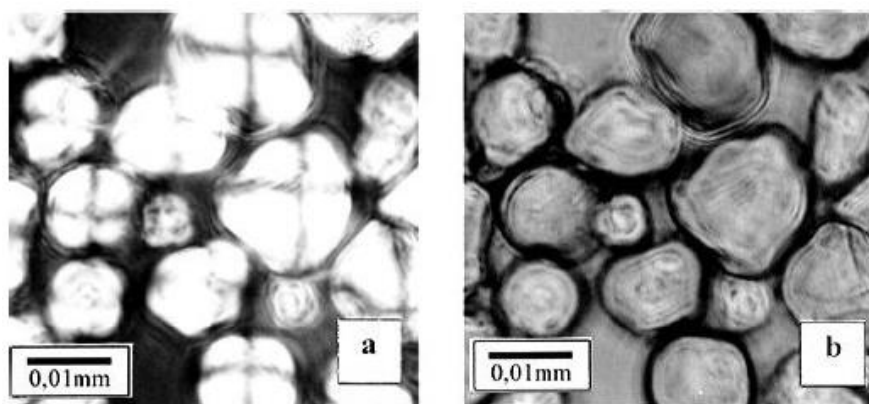


Figura 8. Microscopia ótica mostrando o fenômeno de cruz de malta para o amido de milho com teor de 72% de amilopectina a) com luz polarizada b) natural (SOUZA; ANDRADE, 2000²⁹).

3.4 Amido termoplástico

Quando os grânulos do amido são submetidos a alta temperatura (90-180°C), pressão, cisalhamento, na presença de um plastificante como, por exemplo, água ou glicerol, o produto gerado se torna um material fundido. Neste momento, as moléculas de amilose e amilopectina encontra-se intercaladas e a estrutura cristalina inicial é desconfigurada, dando origem ao material denominado amido termoplástico (TPS).³⁰

O amido por si só possui algumas características físico-químicas insatisfatórias quando comparado a outros materiais termoplásticos, como por exemplo o seu alto grau de permeabilidade à água e baixas propriedades mecânicas dos filmes obtidos.³¹ Dessa forma, é sugerido que o material sofra modificação que permita melhorias nos aspectos físicos para obtenção de um material mais satisfatório para aplicação e inserção desse material ao mercado.³² Gelatinização, reticulação e plastificação são exemplos de modificações que visam melhorias para este material.

3.5 Gelatinização e retrogradação

Os grânulos dos amidos são consideravelmente densos e insolúveis em água à temperatura ambiente (25 °C), entretanto, o amido possui a capacidade de se hidratar de forma reversível até determinado ponto de extensão. Porém, se aquecidos em sistemas aquosos os grânulos podem inchar-se até a irreversibilidade.³³

A partir deste ponto, o amido perde a sua organização estrutural (o fenômeno de birrefringência não é mais observado), ocorrendo assim, o processo denominado de gelatinização do amido. Tal processo é decorrente das perdas das interações de hidrogênio presentes na dupla-hélice nas estruturas cristalinas. A amilopectina gelatinizada encontra-se no estado amorfo; porém, suas cadeias ainda se manifestam em um padrão regular, interligando entre si, formando pequenos corpos esféricos, “bolas de géis”, que são menores que as cadeias lineares.¹⁴

O processo de retrogradação do amido refere-se a um processo no qual as cadeias de amido gelatinizado se reorganizam e formam estruturas cristalinas novamente a partir do processo de resfriamento da gelatinização. Durante o resfriamento, as moléculas de amido tendem a se agrupar e formar ligações de hidrogênio entre si, resultando na formação de redes cristalinas cristais de amido.³⁴

A Figura 9 aponta as possibilidades de ocorrência de rompimento das ligações de hidrogênio proveniente do aquecimento do sistema, além da perda da estrutura cristalina bem como o processo de retrogradação proveniente do resfriamento do sistema.³⁵

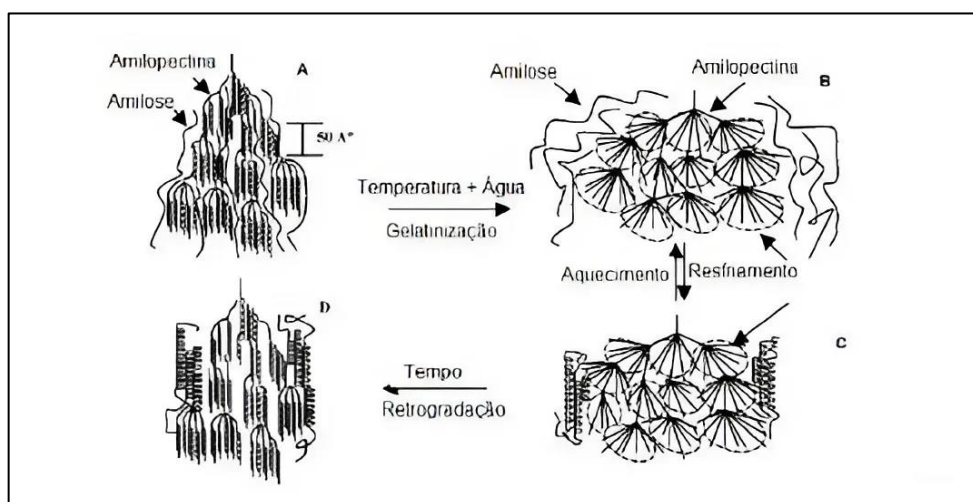


Figura 9. Representação das fases de transição do amido durante processamento térmico (YU; CHRISTIE, 2005³⁵).

Com a aplicação de tensão de cisalhamento pode ocorrer a separação das cadeias; no entanto, com a ausência dessa força, o processo de gelatinização do amido fica restrito pela relação da água e da temperatura do processo. Na fase inicial, com o aumento de temperatura (20°C - 60°C) a água tende-se a penetrar no grânulo do amido, porém, a sua estrutura química não se modifica, sendo preservadas as interações de Van Der Waals e também a sua estrutura cristalina; tal ponto é denominado de temperatura inicial de gelatinização.³⁵

Caso a gelatinização ocorra em zonas limitadas de água, o inchaço do grânulo pode não ser expressivo e assim não promove a gelatinização completa no intervalo de temperatura em que o fenômeno ocorre. Por outro lado, caso a quantidade de água durante o processo de gelatinização seja extremamente elevada, pode ocorrer a possibilidade de rompimento dos grânulos do amido, não colaborando para o processo de fundição do material em temperaturas elevadas, porém, em proporções ideais. Com o processo de gelatinização do grânulo do amido completo, espera-se que o mesmo se torne potencialmente maleável e posteriormente possa fundir exibindo um comportamento viscoelástico similar de um termoplástico fundido.³⁵

A Tabela 2 mostra as temperaturas de gelatinização para determinados tipos de amido.

Tabela 2. Temperatura de gelatinização para diferentes tipos de amido (RÓZ, 2004²⁸)

Amido	Milho	Trigo	Arroz	Tapioca	Batata
Temperatura	62-72°C	58-64°C	68-78°C	49-70°C	59-68°C

Durante o processo de resfriamento da gelatinização, produzindo um gel viscoelástico, as moléculas do amido perdem energia. As ligações de hidrogênio contribuem na reassociação das moléculas com a formação de simples e dupla hélices, além da recristalização dos grânulos.^{18;21} A amilose que é deslocada para as zonas periféricas do grânulo gelatinizado forma uma rede por associação com as demais cadeias, em determinadas condições essa rede pode formar cristais insolúveis podendo ocorrer a precipitação do mesmo ocasionando um sistema multifásico.¹⁴

Nesse processo, a amilose possui maior afinidade do que a amilopectina. No entanto, para que esse fenômeno ocorra existem vários fatores que influenciam, tais como: pH, concentração do amido, efeito de matriz e condições de processamento do material.^{18;21}

3.6 Reticulação

A modificação do amido compreende um processo que consiste na formação de redes entre as cadeias de amilopectina e da amilose com outras estruturas funcionalizantes, como, por exemplo, os ácidos carboxílicos e aldeídos. Como já mencionado, o amido nativo possui propriedade hidrofílica, e as modificações são necessárias para aprimoramento hidrofóbico do material gerado. Assim compreende-se como um amido modificado um material gerado a partir de reações proveniente de radicais hidrofóbicos com maior hidrofobicidade com a cadeia do amido.³⁶

O processo de reticulação do amido ocorre via a modificação química do amido, promovendo ligações cruzadas entre os grupos hidroxilas nas cadeias de amido na presença de uma molécula que possam reagir formando ligações covalentes.^{33; 37} Tal processo é resultado da ação de reagentes bi ou polifuncionais que possuem a capacidade de reagir com estes grupos, na maioria dos casos resultam na esterificação ou eterificação do amido, proporcionando uma rede tridimensional com ligações covalentes.³⁸

Com a reticulação efetivada, as ligações simples do amido são substituídas pelas ligações cruzadas, que impendem o intumescimento dos grânulos. Dessa forma, são obtidas propriedades diferentes TPS, apresentando característica de pasta gelatinizada de maior viscosidade e menor índice de degradação quando submetidas em condições mais extremas, já que o amido modificado se torna mais resistente a calor e a agitação mecânica. Essas condições permitem que o material modificado possua a capacidade de absorção de água ocorra sem o rompimento dos grânulos, apresentando assim, elevada viscosidade com maior estabilidade^{37;38;39} Logo os amidos reticulados possuem uma maior utilização em produtos que necessitam de maior estabilidade física e química.³³

3.7 Plastificantes (glicerol)

Plastificantes são moléculas que possuem baixa massa molecular que aumenta a flexibilidade e a maleabilidade de materiais como plásticos, reduzindo sua rigidez. Tais espécies são inseridas aos polímeros na perspectiva de melhoramento nas suas propriedades mecânicas, como por exemplo, flexibilidade, aprimorando assim a sua aplicabilidade no meio industrial e científico.⁴⁰

Os plastificantes possuem capacidade de reduzir as forças de atração entre as moléculas das cadeias poliméricas no qual permite o deslizamento umas das outras e apesar de mudar as propriedades físico-químicas, os plastificantes não alteram a estrutura química do material. ⁴⁰ Estas substâncias devem ser compatíveis com o polímero, permanecendo no sistema em que foi inserido, não vaporizar durante o processamento do material, ser atóxico, com elevado grau de pureza, podendo diminuir a temperatura de transição vítrea do polímero, além disso, a exsudação do plastificante na estrutura do polímero deve ser mínima ou até mesmo evitada. ⁴¹

No caso do amido, ao se inserir o plastificante, as moléculas dele penetram na fase polimérica distribuindo-se entre as cadeias, aumentando o grau de mobilidade, proveniente das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas livres de ambos. No entanto, quando o processo é realizado sob aquecimento as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido são rompidas ocorrendo o fenômeno de gelatinização. ^{28;40}

Com inserção de baixo teor de plastificante, geralmente, é observado um comportamento vítreo, já com adição de maior teor de plastificante é observado um comportamento similar a géis. Esta diferença está relacionada ao fato de que, com o aumento da quantidade de plastificante menor serão as forças de interação entre as intracadeias de amido, logo, ocorrerá maior mobilidade das cadeias fazendo com que o material possua característica flexível. Assim, adicionando-se um teor muito elevado de plastificante ocorrerão mudanças nas características físicas do material adquirindo baixa viscosidade, similar à de pastas/géis. ²⁸

O glicerol atua como plastificante para o amido devido as interações de hidrogênio entre as hidroxilas presentes em ambas as estruturas moleculares. As interações intracadeias de amidos são quebradas, devido a inserção das moléculas do glicerol no sistema, gerando assim, uma interação entre as cadeias poliméricas do amido com o glicerol, e a permanência dessa molécula no sistema depende da capacidade migração da molécula até a superfície do polímero (exsudação), além da capacidade de volatilização do plastificante, no entanto, quando o plastificante é exsudado para fora do grânulo, pode ocorrer a formação de trincas e ressecamento com o decorrer do tempo prejudicando a estrutura do material. ⁴¹

O glicerol possui a capacidade de quebrar as interações dos anéis de glicose dificultando a aproximação das cadeias poliméricas do amido. Tal processo é favorecido em meio ácido e é denominado de glicosidação do amido (Figura10). Embora ocorra em menor proporção, o fenômeno favorece a reticulação do amido auxiliando nos processos de esterificação do mesmo.

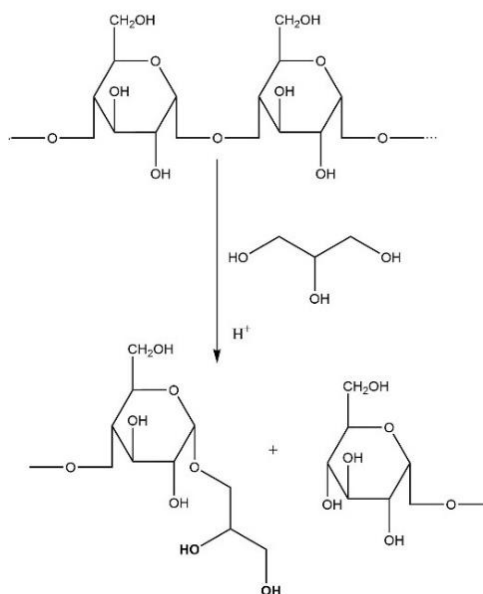


Figura 10. Representação da glicosidação do amido (OLIVEIRA, 2015 ¹⁴).

3.8 Ácidos Orgânicos

Os ácidos orgânicos são aqueles que contêm átomos de carbono na sua estrutura e que possuem maior presença em nosso cotidiano.⁴² Destes, a sua maioria é constituída quimicamente por grupos carboxílicos (COOH), os quais são chamados de ácidos carboxílico conforme apresentado na Figura 11.

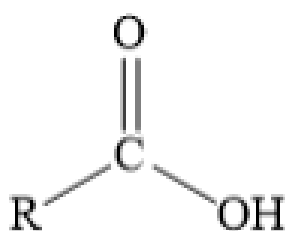


Figura 11. Fórmula geral dos ácidos carboxílicos (FIORUCCI et al., 2002 ⁴²).

Os ácidos carboxílicos possuem propriedades interessantes, dentre elas serem ácidos fracos em meio aquoso, além de possuírem ponto de ebulição elevado proveniente da facilidade de formarem interações intermoleculares, incluindo as interações de hidrogênio.^{43; 44}

Os ácidos carboxílicos produzem ésteres em determinadas reações. Logo, devido à alta aplicabilidade e à facilidade reativa na formação de ésteres, os ácidos carboxílicos se tornam reagentes importantes na construção desses grupos funcionais, que são de extrema importância

para as indústrias de sabores de alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, solventes, plastificantes, materiais de revestimento e fabricação de biodiesel.⁴⁵

Devido à versatilidade dos ácidos orgânicos, eles são altamente utilizados em sínteses orgânicas. Além disso, a maioria desses ácidos apresentam baixa toxicidade e rápida degradação, sendo de grande importância para o desenvolvimento sustentável.⁴⁶

Os ácidos cítrico, tartárico e succínico são exemplos de ácidos orgânicos que são muito utilizados na indústria alimentícia, bem como na utilização no desenvolvimento de pesquisas relacionados a química verde, devido suas propriedades e características químicas com grande potencial de aplicação.⁴⁵

3.8.1 Ácido cítrico

Ácido cítrico (AC) é um ácido orgânico fraco encontrado de forma natural, sendo amplamente utilizado nas indústrias como acidulante INS330 contribuindo nas características ácidas e refrescante nos alimentos e bebidas. Há muito tempo o AC é uma das substâncias químicas do processo fermentativo mais produzidas no mundo, principalmente pela fermentação utilizando-se sacarose ou amido, juntamente na presença de fungo filamentoso denominado *Aspergillus niger* durante o processo ⁴⁷, sua estrutura química é representada na Figura 12.

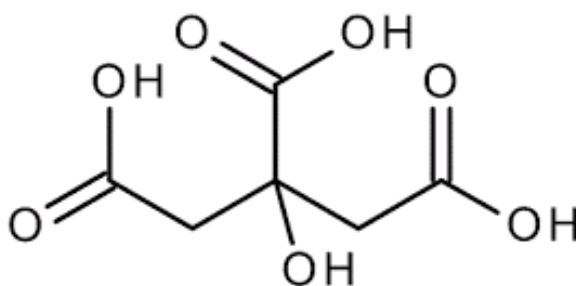


Figura 12. Estrutura molecular do ácido cítrico.

Sua estrutura sólida apresenta característica branca em forma de cristais com sabor ácido e sem odor. Além disso, o AC está presente em todas as células de organismos vivos que necessitam de cadeia carbônica como fonte de energia, sendo um metabólito normal no organismo humano, é quase completamente metabolizado quando ingerido.⁴⁸

A acidez do AC é atribuída à presença de 3 grupos carboxílicos (COOH) e 1 função hidroxila (OH) presentes na sua estrutura, que possibilitam a liberação de um próton, enquanto

o substrato gerado é estabilizado pela ressonância molecular. O AC possibilita inúmeros estudos de reações, como, por exemplo, os estudos relacionados a adição de AC como aditivo modificador no processo de sínteses do amido termoplástico. As reações têm a finalidade de desempenhar determinadas funções no material produzido, tais como: modificação das propriedades mecânicas ⁴⁹, formar anidridos quando submetidos a temperatura superiores a 100 °C devido a desidratação ⁵¹, diminuição da viscosidade ^{51;52}, realizar reação de esterificação, influenciar no comportamento reológico, dentre outras. ^{14;53;54;55}

No caso específico de reações com amido, alguns estudos apontam a possibilidade da reação que pode ocorrer durante o processo de aquecimento do amido na presença do AC ^{54;49} podendo propor o possível mecanismo reacional no processo, conforme mostrado na Figura 13.

Estudos apontam que o AC pode ser utilizado no processo de esterificação do amido por meio da substituição dos grupos hidroxilas presentes na estrutura molecular do amido ^{56;57;58} por grupos carboxílicos presente no ácido. Devido ao AC ser tri-carboxílico, a sua reação juntamente com o amido pode acarretar na formação de um amido monoéster e/ou amido diéster (intercruzados). ^{56;59}

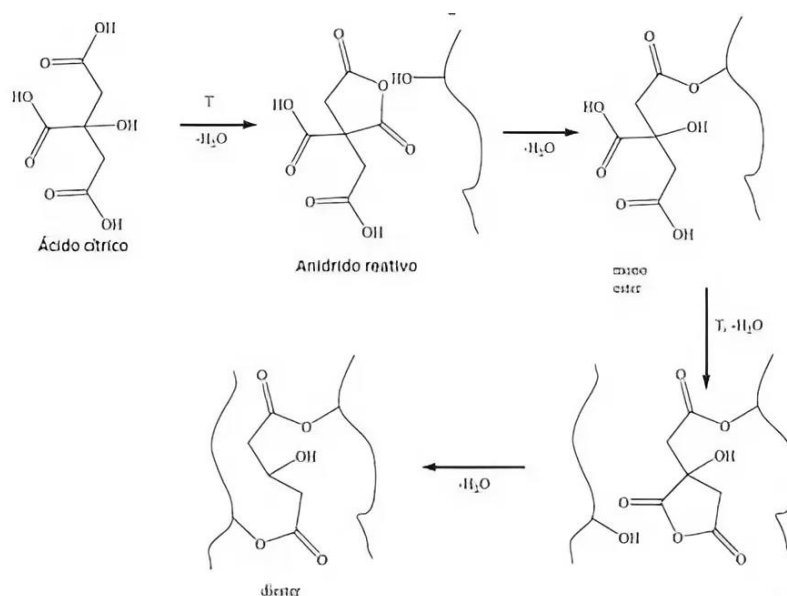


Figura 13. Representação da reação de esterificação do amido com ácido cítrico (KAPELKO-ŻEBERSKA et al., 2016 ⁵⁶).

Além da reação de esterificação, ainda pode ocorrer processo de intercruzamento ao serem utilizados reagentes com capacidade multifuncional, realizando assim ligações tipo éster, intra e intermoleculares nos grânulos do amido. ⁶⁰

Lee e colaboradores (2022) estudaram as propriedades físico-químicas do amido de batata tratadas com AC, obtendo resultados de maior resistência mecânica do material com maior inserção de ácido. Além disso, observou-se menor pico cristalino e menor poder de inchaço do amido modificado a partir do aumento do pH do material. Tais processos foram caracterizados a partir da difratometria de raios X e intumescimento, respectivamente.⁶⁰

Lv e colaboradores (2022) realizaram uma investigação do efeito da esterificação do AC sobre a estrutura e as propriedades físico-químicas do amido de chufa (tubérculo muito consumido na Espanha). A partir das análises dos espectros de FTIR, RMN e DRX confirmaram a formação do amido esterificado neste processo. Além disso observaram uma proporcionalidade entre o grau de substituição e o aumento da resistência mecânica do material obtido. Porém verificaram um menor grau de cristalinidade do amido modificado.⁶¹

3.8.2 Ácido Tartárico

O ácido tartárico (AT) é um composto orgânico, denominado oficialmente como 2,3-dihidroxibutanodióico. Tal composto apresenta 2 grupamentos funcional ácido carboxílico (COOH) e 2 grupamentos funcionais álcool (OH) em sua estrutura química, conforme apresentado na Figura 14.

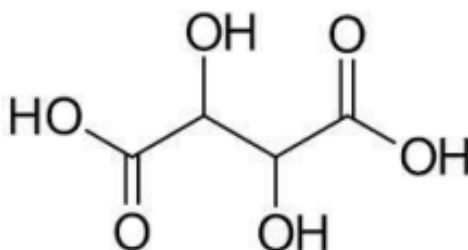


Figura 14. Representação da estrutura química do ácido tartárico (LV et al., 2022⁶¹).

O AT é um ácido dihidroxisuccínico, é encontrado de forma natural em frutas, tais como bananas, uvas e tamarindo⁶², sendo estável quando isolado. O ácido tartárico é um sólido cristalino, branco, inodoro e solúvel em água e apresenta forte paladar azedo devido à sua característica ácida.⁶³

Na síntese química a produção do AT ocorre a partir do ácido maléico (C₄H₄O₄) com peróxido de hidrogênio (H₂O₂), na presença do ácido túngstico (H₂WO₄) como catalisador.⁶⁴ Um composto intermediário, ácido cis-epóxi succínico, é gerado e, posteriormente, hidrolisado para a formação do AT.⁶⁵ O AT é amplamente utilizado nos setores industriais, principalmente

nos setores alimentício e farmacêutico, tendo utilidade no controle de acidez e controle de microrganismos. Seu mercado é consideravelmente promissor, principalmente nos seguimentos da produção de vinhos como um intensificador de sabor, seguido pela produção de emulsificantes e produtos farmacêuticos.⁶⁶

Devido o AT conter grupos carboxilas, a substância pode promover a reticulação do amido proveniente da substituição dos grupos hidroxilas do amido, formando ligação éster proveniente do processo de esterificação^{17;67}, conforme apresentado na Figura 15.

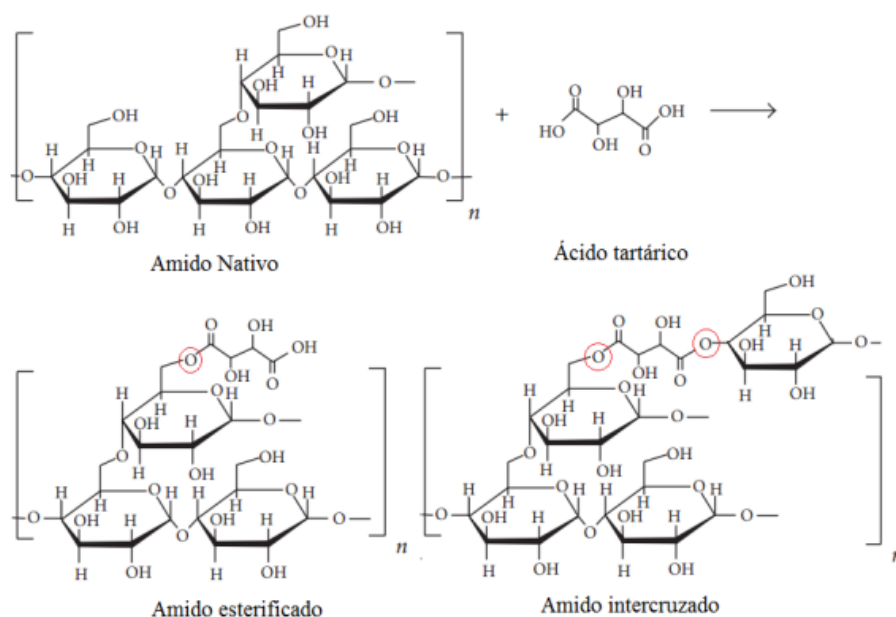


Figura 15. Representação da reação do amido nativo com o ácido tartárico (CHIN et al., 2012¹⁷).

O AT é utilizado na produção de filmes de amidos com o objetivo de melhorar as propriedades do polímero, especialmente as mecânicas.⁶⁸ Jochym e colaboradores utilizaram o AT como modificador do amido de batata, obtendo dextrina ácida resistente à digestão enzimática.⁶⁸ Teacã e colaboradores (2013) estudaram a aplicação de micropartículas de amido modificado com o AT em filmes constituído de celulose e glicerol e observaram uma melhoria nas propriedades mecânicas do material produzido.⁶⁹

Zhang e outros pesquisadores estudaram o efeito do teor de ácido tartárico na homogeneidade, morfologia e propriedades de poli (butileneadipato-co-tereftalato) de amido termoplástico. Neste trabalho, os autores utilizaram as técnicas de FTIR, índice de fluidez e ensaio mecânico, obtendo resultados que evidenciam que o teor do ácido tartárico adicionado

promove maior fluidez do amido termoplástico, além de alcançar a fase homogênea e melhorar as propriedades de tração.⁷⁰

3.8.3 Ácido Succínico

O ácido Succínico (AS), também conhecido como ácido butano dióico ($C_4H_6O_4$), é um ácido orgânico que faz parte do metabolismo energético em células vegetais e animais, estando envolvido no ciclo de Krebs. O AS possui um grande leque de aplicabilidade no setor industrial, além de semelhança com os ácidos maleico e fumárico, diferenciando-se dos demais pela sua cadeia carbônica.⁷¹

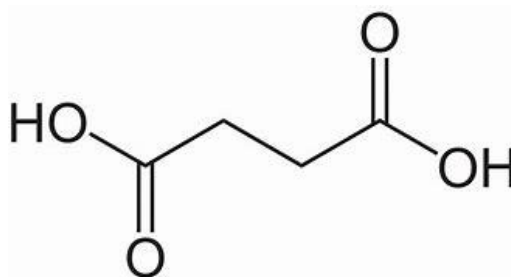


Figura 16. Representação da estrutura química do ácido succínico (LUPIAÑEZ et al., 1974 ⁷¹).

A primeira purificação do AS foi feita a partir de uma substância ácida encontrada em uma resina de árvore conhecida como âmbar. O ácido é empregado nos setores alimentícios e farmacêuticos.⁷² Grande parte da produção do AS vem de reações químicas em que derivados de petróleo são utilizados como fonte de partida da síntese.⁷³

O AS tem sido apontando como o ácido orgânico de maior leque de aplicabilidade nos setores industriais, sua produção anual segue em cerca de 20.000 a 30.000 toneladas, produzido por rotas químicas a partir do anidrido maléico.⁷⁴ Tal demanda e alta produção do AS estão associadas à sua molécula ser percussora de construção/síntese de outras moléculas que também são de interesses científicos e industriais gerando uma série de novas substâncias.^{75;76;77} A Figura 17 mostra diferentes produtos e moléculas que podem ser sintetizados a partir do AS.⁷³

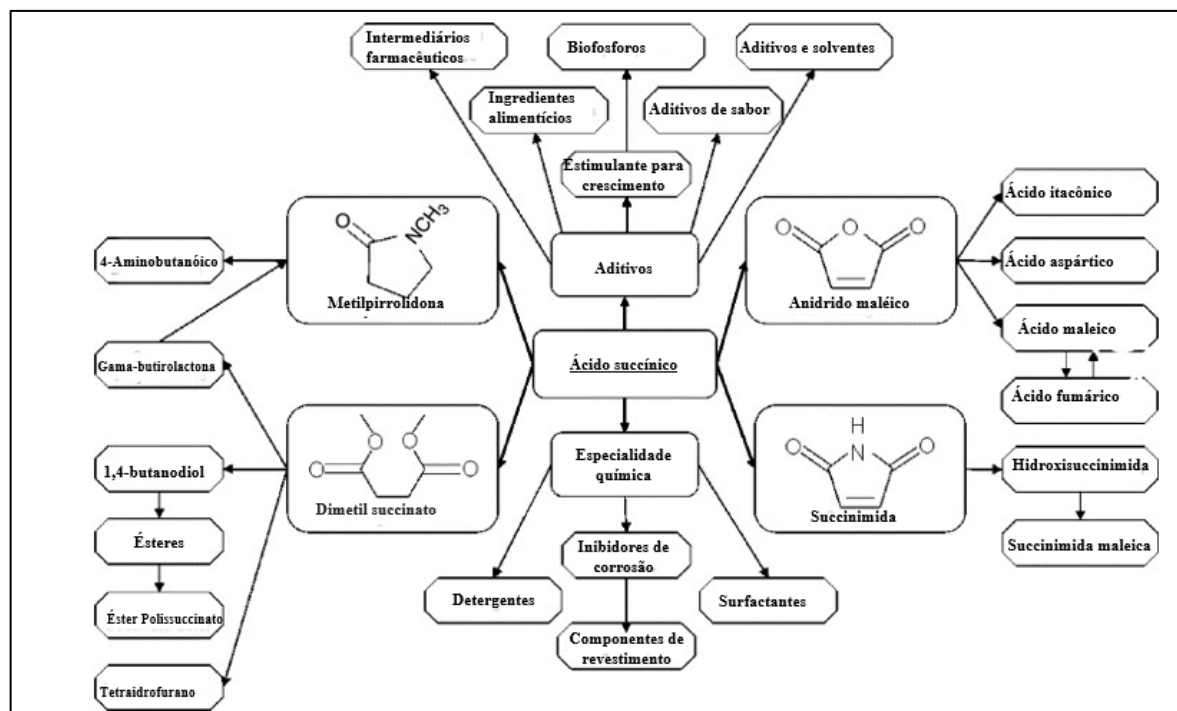


Figura 17. Representação esquemática dos produtos químicos derivados do ácido succínico (LEE et al., 2018⁶⁰).

Existe um grande interesse do estudo do AS relacionado ao processo de sínteses de polímeros biodegradáveis, como os succinatos de polibutileno (PBS) e poliamidas.^{78;79} Algumas pesquisas mostram a utilização do AS para a modificação de determinados materiais tais como a utilização na funcionalização e intercalação da brucita.⁸⁰

Tavares e colaboradores (2013) estudaram o AS como agente esterificante utilizando os métodos de ensaio mecânico, teste de solubilidade em água, Microscopia eletrônica e varredura para caracterização dos filmes de amido e álcool polivinílico. Neste estudo foi observado que a presença de AS, proporcionou a formação da ligação de grupos ésteres nas cadeias de amido, com características mais hidrofóbicas, reduzindo a solubilidade em água.⁸¹

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Para obtenção dos materiais modificados foram utilizados os seguintes reagentes

- Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) P.A. (Neon)
- Ácido Tartárico ($C_4H_6O_6$) P.A. (Anidrol)
- Ácido Succínico ($C_4H_6O_4$) P.A. (Anidrol)
- Glicerina ($C_3H_8O_3$) P.A. (Chemiflex).
- Fécula de mandioca (Pachá)

4.2 Procedimentos

4.2.1 Preparo dos materiais

Foi realizado o preparo prévio da fécula de mandioca com a finalidade de remoção parcial de umidade da amostra. Foi realizada a pesagem da fécula em uma balança semi-analítica (BEL *Engineering*) em um recipiente de alumínio e em seguida levado a estufa (Solab – SL100) durante 30 minutos na temperatura de 100 °C.

Após pré-tratamento, foi realizado a pesagem de 70g da fécula em um involucro de polipropileno de baixa densidade (saquinho comercial). Logo em seguida foi adicionado as proporções de 1 %, 3 %, 7 % e 15 % (m/m) dos ácidos em relação a massa do amido. Tal processo foi realizado de forma individualizada para os respectivos ácidos e proporções. Após a adição do ácido foi adicionado 30g de glicerina, sendo homogeneizado de forma manual até que o material se desprendesse da superfície do recipiente. Para os materiais G.AC (glicerina e ácido cítrico), G.AT (glicerina e ácido tartárico), e G.AS (glicerina e ácido succínico), foi realizado uma homogeneização rigorosa sob aquecimento controlado em 100 °C na chapa aquecedora por 20 min. As denominações e proporções de todos os materiais de estudo são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Relação das proporções de reagentes, para produção dos materiais reticulados.

Denominação	Amido (g)	Glicerina (g)	Quantidade de ácido (g)			Massa total(g)
			Ácido Cítrico	Ácido Tartárico	Ácido Succínico	
TPS	70	30	*	*	*	100
TPSC1	70	30	0,7	*	*	100,7
TPSC3	70	30	2,1	*	*	102,1
TPSC7	70	30	4,9	*	*	104,9
TPSC15	70	30	10,5	*	*	110,5
TPSS1	70	30	*	0,7	*	100,7
TPSS3	70	30	*	2,1	*	102,1
TPSS7	70	30	*	4,9	*	104,9
TPSS15	70	30	*	10,5	*	110,5
TPST1	70	30	*	*	0,7	100,7
TPST3	70	30	*	*	2,1	102,1
TPST7	70	30	*	*	4,9	104,9
TPST15	70	30	*	*	10,5	110,5
G.AC	*	30	2,1	*	*	32,1
G.AT	*	30	*	2,1	*	32,1
G.AS	*	30	*	*	2,1	32,1

A junção, ácido, fécula, e glicerina foi extrudada na extrusora mono rosca L/D 3 mm da marca Thermoscientific – Haake – PolyLab QC. Além desse processo existe 2 condições importantes para o processamento do material, sendo elas a temperatura e velocidade de rotação. Tais condições podem ser adaptadas de acordo com o material de estudo ou material a ser processado.

O equipamento utilizado possui 4 regiões de aquecimento, zona de alimentação, compressão, dosagem e matriz, dessa forma, é possível usufruir dessas características para modificar as temperaturas de cada processo com a finalidade de controlar os processos térmicos dentro da extrusora. Já as velocidades de rotação proporcionam calor por cisalhamento, uma vez que o diâmetro da rosca aumenta no decorrer das etapas, podendo elevar a temperatura além da que já está programada, dessa forma tais etapas, são cruciais para processamento de qualquer material pelo método de extrusão.

As misturas deste trabalho foram processadas nas condições de rotação de 30 rpm e temperaturas das zonas de 100 °C, 120 °C, 120 °C e 110 °C, respectivamente, processo e condições similares são apresentados no trabalho de Souza e colaboradores.¹¹

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Análises FTIR foram realizadas para as amostras de TPS modificado com ácido cítrico (TPSC), ácido succínico (TPSS) e ácido tartárico (TPST). A espectroscopia no infravermelho foi realizada com o espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21 com acessório ATR. Trinta varreduras foram realizadas em temperatura ambiente entre 4.000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Alguns espectros foram normalizados, a partir do sinal em 925 cm^{-1} que não participa/impacta nos sinais de interesse de análise, para verificação de possíveis tendências no espectro. Além disto, os espectros obtidos na análise de FTIR foram particionados nas bandas de interesse, na região 1500 a 1800 cm^{-1} associada a C=O, sendo plotadas no software *Origin Pro 8*. A partir disso, foram determinadas as áreas das bandas mencionadas utilizando a deconvolução pelo método de Gauss afim de verificar e obter as áreas de interesse. A mesma região (925 cm^{-1}) foi utilizada para obter-se áreas para realização de análise gráfica.

4.3.2 Análise termogravimétrica

Os materiais processados bem como a matéria-prima utilizada foram submetidas a análise termogravimétrica em fluxo de ar sintético, variando a temperatura ambiente até 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} no DTG-60H da Shimadzu com massa média de 5 mg.

4.3.3 Ensaio mecânico

Os materiais dúcteis apresentam dois tipos de deformação a elástica (quando o material tende a voltar ao tamanho original ao ser submetido a carga aplicada e a Lei de Hooke é obedecida, sendo a tensão e proporcional a deformação) e a plástica foram identificados nas curvas. O polímero semicristalino inicia, a deformação plástica após a deformação elástica, no qual o material não retorna ao seu tamanho original.

A fratura ocorre após os planos cristalinos presentes na estrutura dos polímeros começarem a se desorganizarem devido à ruptura das suas interações intermoleculares. A tensão máxima de resistência é a força máxima que o material suporta. O módulo de elasticidade ou módulo de *Young* é obtido pela razão entre tensão e deformação relativa, dentro do limite elástico, identificado na curva de tração em função da deformação para a região com comportamento linear.

O teste neste trabalho foi realizado utilizando o equipamento Instron EMIC 23-20, com célula de carga de 0,5 kN, garra metálica GR001 com capacidade máxima de 5 kN. O teste foi realizado no próprio filamento com comprimento médio de 80 mm e área de performance de 50 mm com parâmetro de deslocamento de 10 mm min⁻¹, sendo utilizado um paquímetro digital (MinyMix) com resolução 0,1 mm para aferição das medidas. Foram utilizados 10 filamentos para teste em cada material processado, utilizando como referência aquele que apresentou menor desvio médio entre eles.

4.3.4 Índice de fluidez

As determinações do índice de fluidez foram efetuadas em um plastômetro de extrusão VIDSO Modelo I KL-MI-VP *Melt Flow Index* padronizado de acordo com a Norma ASTM D-1238 método A. As medidas foram efetuadas a 140 °C com 2160 g e 3800 g a depender do material. Os valores de índice de fluidez apresentados correspondem a uma média de dez determinações.

4.3.5 Difractometria de raios X

Foram obtidos filmes de 1 mm de espessura e cortados em discos com diâmetro aproximado de 2,5 cm, para melhor encaixe no amostrador do equipamento. A análise também foi realizada no amido em pó. Os difratogramas foram obtidos em Difrátômetro de raios X (Shimadzu – XRD7000), com tubo anodo de cobre, usando monocromador de cristal de grafite acoplado. O modo operacional utilizado foi de tempo fixo, com alcance de varredura de 5° a 80° (2 θ), utilizando 0,02 graus por passo, sendo o passo 1 segundo. O tubo de raios X foi operado a 30 mA e 40 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 18 encontra-se os espectros de FTIR da matéria-prima utilizada no processamento do amido termoplástico bem como do TPS obtido.

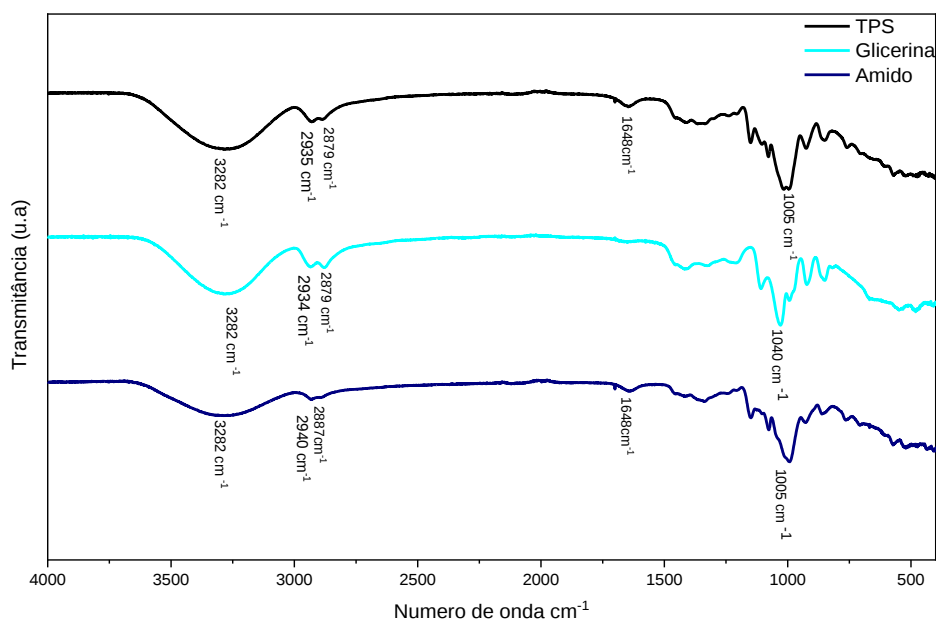


Figura 18. Espectro de FTIR das matérias primas utilizados na produção do TPS.

A partir dos espectros, foi possível analisar as bandas de absorção características dos materiais. Em 3282 cm^{-1} , observa-se uma banda intensa e larga, característica de vibrações de estiramento dos grupos hidroxila ($\nu\text{O-H}$) presente nas estruturas do amido, TPS e da glicerina. As bandas em torno de 2934 cm^{-1} e 2879 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas das ligações C-H também presente nas estruturas químicas dos materiais de partida. A banda em 1648 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação dos grupos hidroxilas ($\delta\text{O-H}$) identificadas nos espectros amido e TPS, pode ser atribuída a -OH presente na umidade e também ligadas à cadeia do amido.

Para a glicerina, a banda encontrada próxima de 1040 cm^{-1} se refere à vibração de estiramento da ligação C-O de álcoois ($\nu\text{C-O}$). As bandas que aparecem entre 1200 cm^{-1} a 810 cm^{-1} são referentes às vibrações associadas ao esqueleto da cadeia carbônica, incluindo as deformações das ligações C-H, além da banda de 1005 cm^{-1} de maior intensidade, associada ao estiramento do grupo éter (C-O) presente na molécula do amido.

Foram realizadas análises de FTIR para as amostras TPS modificado com ácido cítrico (TPSC), succínico (TPSS) e tartárico (TPST). Na Figura 19 encontra-se os espectros referentes ao TPS modificado: TPST (Figura 19a), TPSC (Figura 19b), TPSS (Figura 19c). A Tabela 4 mostra as principais bandas encontradas nos espectros de FTIR e as devidas associações com os grupamentos químicos das estruturas de cada material. Os espectros de FTIR dos amidos termoplásticos modificados mostram bandas já identificadas nos espectros de materiais de partida, sendo algumas deslocadas, como a banda larga e intensa observada na faixa de 3293 cm^{-1} a 3283 cm^{-1} característica das vibrações de estiramentos -OH.

Essa banda pode ser afetada pela presença de umidade nas amostras e interações intra e intermoleculares entre os grupos hidroxilas do amido, álcool e glicerina. Nos espectros obtidos para os materiais processados, foram também observadas bandas referentes à estrutura química dos ácidos, como as acopladas em 1726 cm^{-1} a 1698 cm^{-1} estão vinculadas às vibrações de estiramento da carbonila -C=O do éster ($\nu\text{C=O}$). Essa ligação química é influenciada pelo efeito indutivo molecular, devido às interações entre os grupos químicos da estrutura dos compostos, deslocando a banda para mais baixa energia dependendo do ácido analisado. As bandas de absorção em 1200 cm^{-1} a 1244 cm^{-1} e 1005 cm^{-1} a 1011 cm^{-1} estão associadas às vibrações de estiramento do grupo C-O-C ($\nu\text{C-O-C}$) e são as mais intensas observadas no espectro de amido.

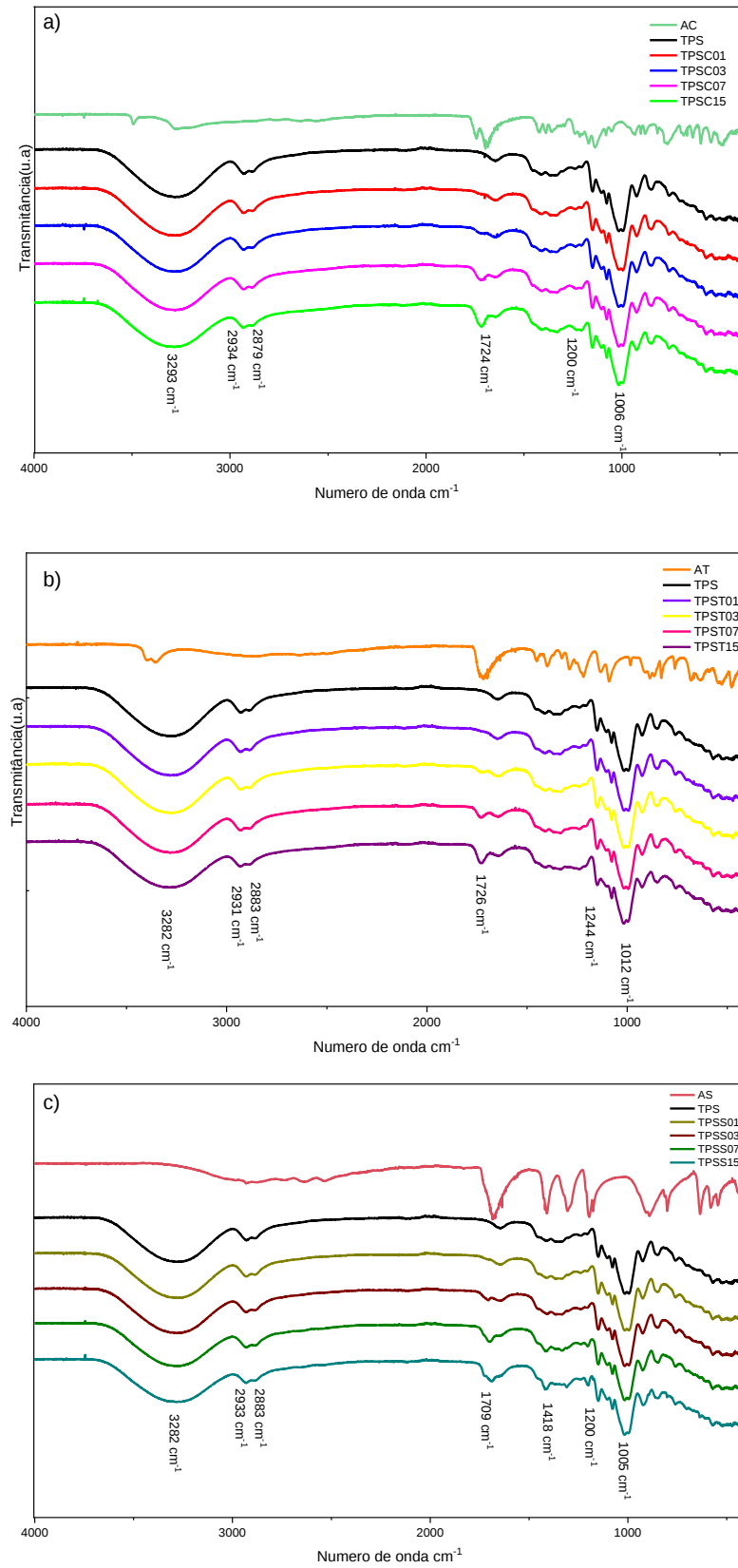


Figura 19. Espectros vibracional de infravermelho do amido modificados por ácidos carboxílicos com diferentes concentrações de ácido para a) TPSC b) TPST c) TPSS.

Tabela 4 - Identificação dos grupos químicos pela espectroscopia de infravermelho.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupos Químicos	Material
3282	nO-H	Amido, TPS e glicerina
2934	nC-H	
2879	nC-H	Amido, TPS, glicerina e ácidos
1800-1700	nC=O	Ácidos carboxílicos
1648	dO-H	Amido, TPS
1100-900	nC-O	Amido, TPS, e ácidos
1040	nC-O (álcool)	Glicerina
1000-811	dC-H	Amido, TPS, glicerina e ácidos

Os espectros normalizados obtidos para o TPSC, TPSS e TPST são apresentados na Figura 20 com o intuito de avaliar as intensidades relativas das bandas. Foi observada uma menor intensidade de banda na região de 3293 cm⁻¹ a 3283 cm⁻¹, característica dos estiramentos -OH, para amostras com maior teor de ácido quando comparadas entre si, especialmente para o ácido cítrico. Os grupos hidroxila estão presentes nas estruturas químicas do amido, glicerina e ácidos orgânicos adicionados e, portanto, esperava-se observar um aumento da intensidade desses grupos com a adição dos ácidos no TPS. Somado a isso, foi observada, para os diferentes TPSS, uma redução na intensidade da banda em aproximadamente 1105 cm⁻¹ com o aumento do teor do ácido. A redução da intensidade das bandas pode indicar que as ligações foram rompidas durante o processamento dos amidos termoplásticos.

Em contrapartida, foi identificado um aumento na intensidade das bandas em 1726 cm⁻¹ a 1709 cm⁻¹, associado ao estiramento da carbonila (νC=O) dos ésteres, para todos os amidos termoplásticos modificados. Além disso, verifica-se que o perfil da referida banda no espectro dos ácidos puros (Figura 19) apresenta diferença quando comparado ao espectro de cada um dos TPS modificados. Esses resultados podem estar relacionados ao aparecimento de ligação éster envolvendo os grupos hidroxila do amido, da glicerina ou de ambos, com os grupos carboxílicos dos respectivos ácidos.

Outra hipótese a considerar é a possibilidade de os ácidos carboxílicos estarem aderidos às superfícies dos grânulos de amido. Nesse caso, tanto as bandas referentes aos grupamentos hidroxila quanto carboxila deveriam ter sua intensidade aumentada com o aumento do teor de ácido presente nas amostras. Diante dessa hipótese, foi realizado um procedimento de lavagem desses materiais, seguido do monitoramento do pH da água coletada. Não foi identificada

alteração do pH do meio após a lavagem dos filamentos, indicando que provavelmente os ácidos estão incorporados à estrutura do amido ou como plastificante ou como reagente.

Gebresas e colaboradores apresentaram um estudo comparativo sobre o potencial de reticulação de filmes de amido de milho por ácidos carboxílicos, no qual evidenciaram o surgimento da banda entre 1728 cm⁻¹, 1725 cm⁻¹ e 1738 cm⁻¹ para amostras preparadas com ácidos cítrico, oxálico e tartárico, respectivamente, utilizando o método casting. Tal evidência corrobora uma possível reação entre os ácidos e o amido devido à ausência desses sinais no TPS desenvolvido e no amido de milho. Maturana e seus colaboradores indicaram a hipótese de que os ácidos estudados possuem um alto potencial de reticular o amido, ocasionando a formação de éster durante o processo de reticulação. Entretanto, os autores não avaliaram as intensidades relativas das bandas observadas nos seus estudos. Essa avaliação pode ser um caminho para a melhor compreensão das reações ocorridas no desenvolvimento do amido modificado.

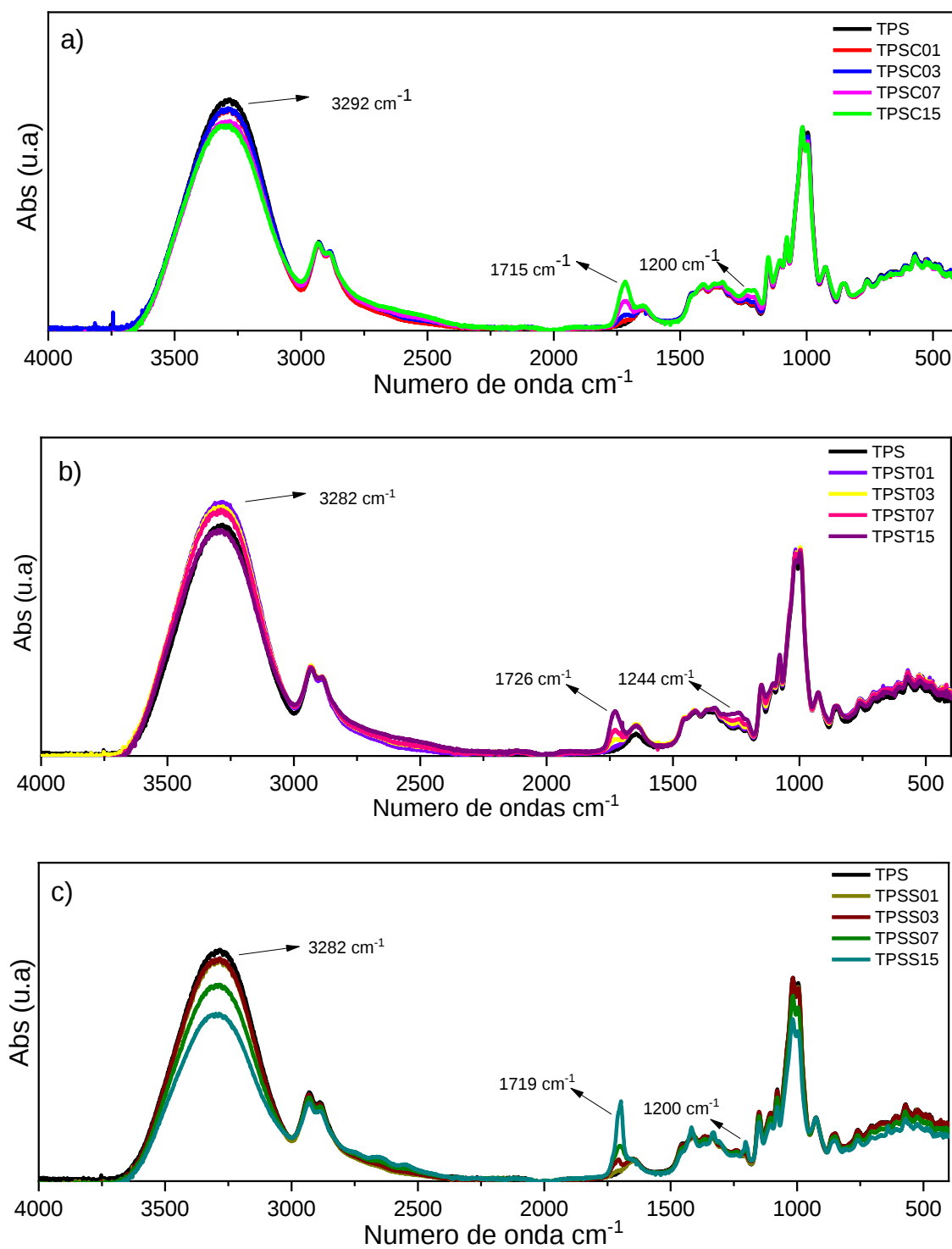


Figura 20. Espectros FTIR para as amostras a) TPSC b) TPST c) TPSS, respectivamente normalizados ressaltando as bandas estudadas.

5.1.1 Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1}

As Figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam os estudos de deconvolução de bandas identificadas nos espectros de infravermelho na região de 1500 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} .

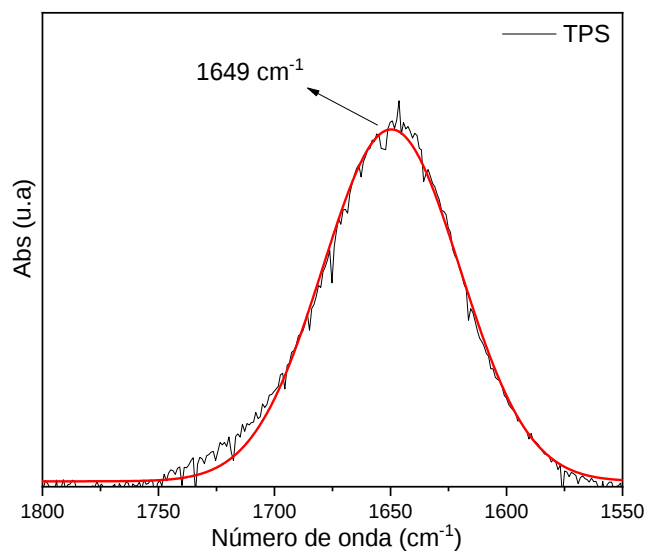


Figura 21. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para TPS.

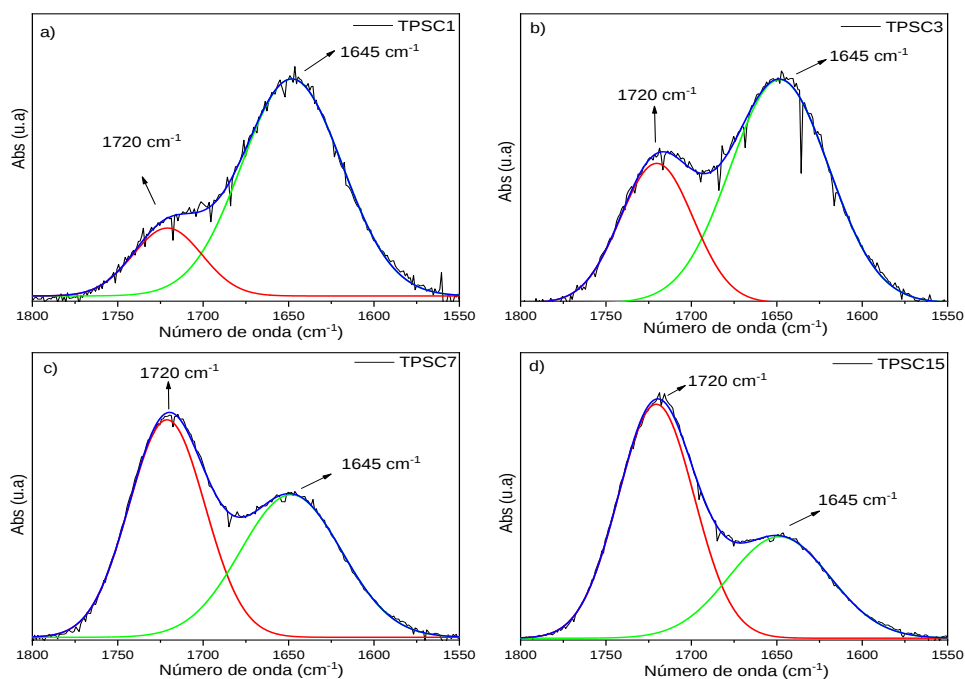


Figura 22. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para as amostras com ácido cítrico a) TPSC1 b) TPSC3 c) TPSC7 e d) TPSC15.

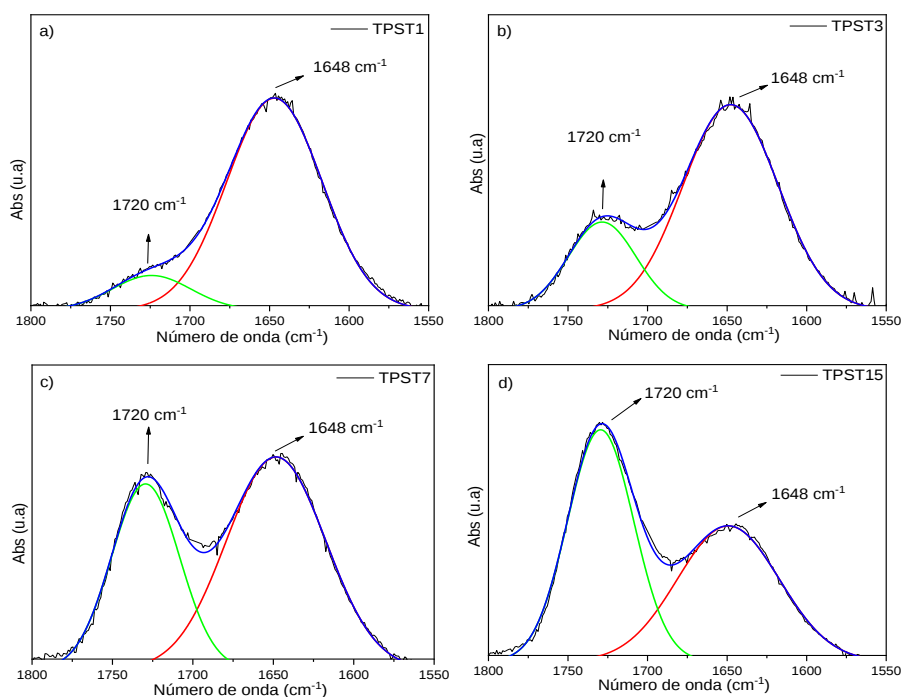


Figura 23. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para as amostras reticuladas com ácido tartárico a) TPST1 b) TPST3 c) TPST7 e d) TPST15.

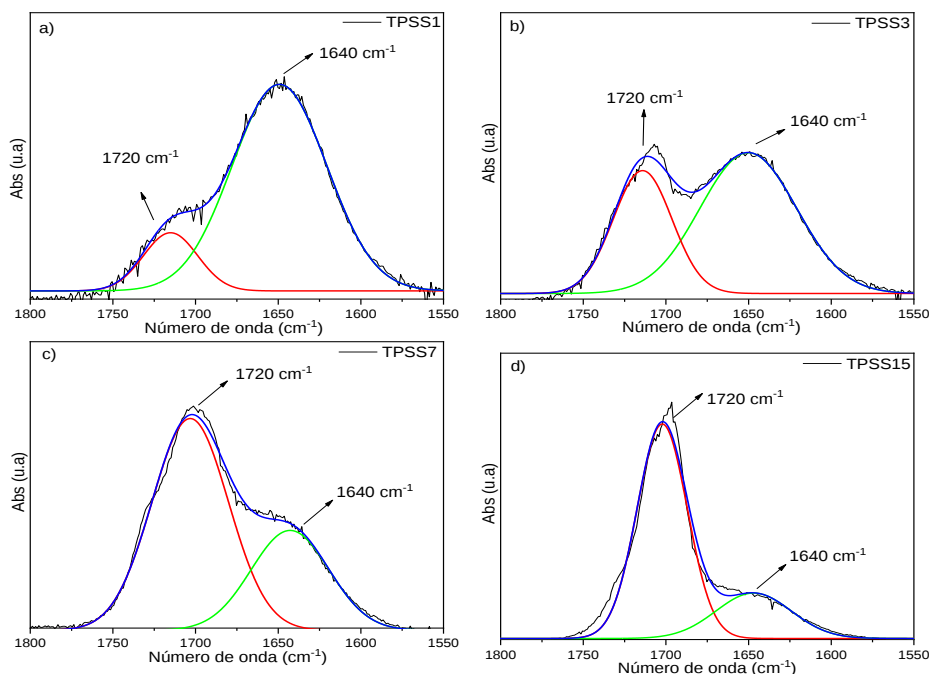


Figura 24. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para as amostras reticuladas com ácido Succínico a) TPSS1 b) TPSS3 c) TPSS7 e d) TPSS15.

No espectro do TPS (Figura 21) observa-se uma banda de baixa intensidade em 1649 cm^{-1} diferindo dos demais espectros analisados, em que são observadas duas bandas na região.

Essa banda é associada principalmente as deformações de O-H presente nas moléculas de água que compõem a estrutura do amido. Quando comparados os espectros dos amidos modificados TPSC, TPST e TPSS (Figuras 22, 23 e 24), verifica-se um aumento da intensidade da banda em 1720 cm^{-1} em relação à banda em torno de 1640 cm^{-1} com aumento da concentração dos três ácidos carboxílicos estudados. Embora essa tendência seja independente do ácido carboxílico utilizado, o perfil da banda associada à carbonila para cada um deles é diferente, conforme observado na Figura 25.

Apenas o ácido tartárico apresenta a banda em torno de 1733 cm^{-1} mais intensa que a banda em menor número de onda (1680 cm^{-1}). Então, os resultados obtidos para os três TPS modificados podem estar associados ao processo de esterificação entre o ácido carboxílico com as macromoléculas do amido. Contudo, considera-se também a possibilidade da ocorrência da reação entre o ácido e a glicerina ocasionando o surgimento de novas ligações e estruturas químicas.

A partir da análise dos espectros, foi possível verificar que os diferentes ácidos foram capazes de influenciar as reações com o amido, glicerina, ou ambos, durante o processamento dos materiais na extrusora. O ácido cítrico possui três grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) e um grupo hidroxila ($-\text{OH}$) ligado a um esqueleto de seis carbonos. Já o ácido tartárico possui dois grupos carboxílicos e dois grupos hidroxilas em uma cadeia de quatro carbonos. A presença de dois grupos hidroxila adicionais aumenta a capacidade de formar ligações de hidrogênio quando comparado à estrutura do ácido succínico, que possui dois grupos carboxílicos. A comparação das intensidades relativas das bandas em $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C=O}$) e 1680 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$ e $\delta\text{O-H}$) reflete a proporção entre os grupos carboxílicos e hidroxilas de cada ácido: o ácido succínico apresenta uma discreta banda em 1680 cm^{-1} , visto que não possui hidroxilas adicionais. Por outro lado, o ácido tartárico apresenta a banda com maior intensidade devidos as duas hidroxilas, sendo uma a mais que o ácido cítrico.

Na perspectiva de verificar algum comportamento que fosse possível diferenciar as bandas de absorção proveniente do processo de esterificação entre ácido/glicerina e ácido/amido, foi realizado um ensaio em um sistema contendo apenas glicerina e os respectivos ácidos sob aquecimentos. O resultado das deconvoluções das bandas visualizadas na faixa de 1550 a 1800 cm^{-1} são apresentados na Figura 26, para o sistema contendo glicerina e ácido.

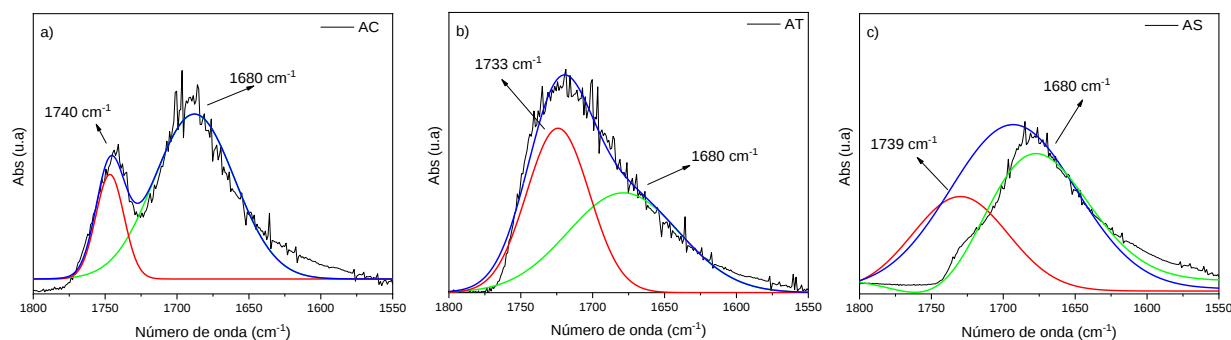


Figura 25. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para a) ácido cítrico b) ácido tartárico c) ácido succínico

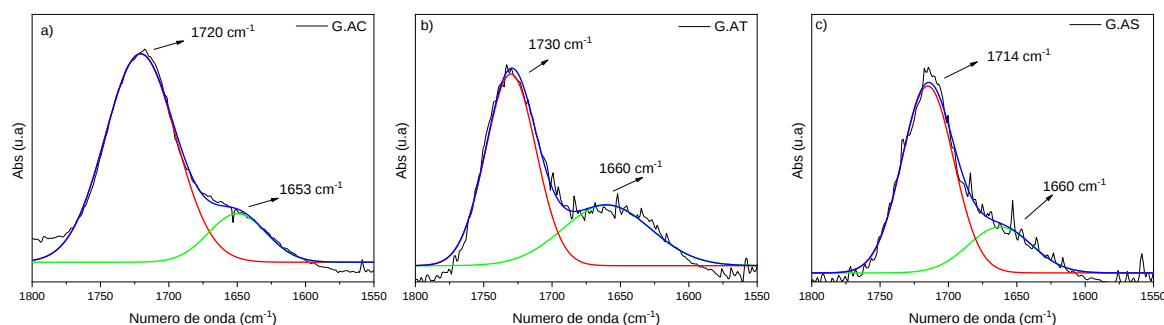


Figura 26. Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} para as amostras processada com glicerina e a) ácido cítrico (G.AC) b) ácido tartárico (G.AT) c) ácido succínico (G.AS).

Ao se comparar as Figuras 25 e 26, observa-se que as bandas associadas às vibrações de estiramento do grupo C=O aparecem em menor número de onda, 1720 cm^{-1} . Essas bandas não são somente derivadas das estruturas dos ácidos carboxílicos, mas devem-se à formação de grupos ésteres durante o processamento, com base nas intensidades relativas. Ao comparar os perfis das bandas mostrados na Figura 26 com aqueles das Figuras 22, 23 e 24, verifica-se similaridade para concentrações mais elevadas de cada um dos ácidos. Esses resultados demonstram a possibilidade de formação de ésteres na glicerina. Contudo, reações de esterificação do amido ainda podem ocorrer.

A Figura 27 mostra um comportamento das áreas das bandas da região de 1720 cm^{-1} (A_{1720}) e 1640 cm^{-1} (A_{1640}) em função da concentração dos ácidos orgânicos. Todas as bandas foram divididas pela área da banda em 925 cm^{-1} , a mesma banda utilizada para normalização dos espectros de FTIR, a fim de obter-se dados semiquantitativos. Observou-se que o valor da razão referente à banda em torno de 1645 cm^{-1} , que está associada à estrutura química dos ácidos carboxílicos, mantém-se semelhante, mesmo com o aumento do teor de ácido para todos

os materiais. Por outro lado, há um aumento da intensidade da área vinculada à absorção da banda de 1720 cm^{-1} , evidenciando a ocorrência das reações de esterificação com o aumento do teor de ácido carboxílico.

A glicerina tem preferência nas reações de esterificação com ácidos carboxílicos quando comparada ao amido devido à sua estrutura química e maior mobilidade. A glicerina, sendo um triálcool, possui três grupos hidroxila altamente reativos e acessíveis, facilitando a formação de ésteres. Em contraste, o amido, um polissacarídeo com uma estrutura polimérica complexa, possui grupos hidroxila menos disponíveis devido às ligações intermoleculares e intramoleculares e à menor mobilidade. Esses fatores resultam em uma maior facilidade e eficiência para a glicerina participar das reações de esterificação em comparação ao amido.

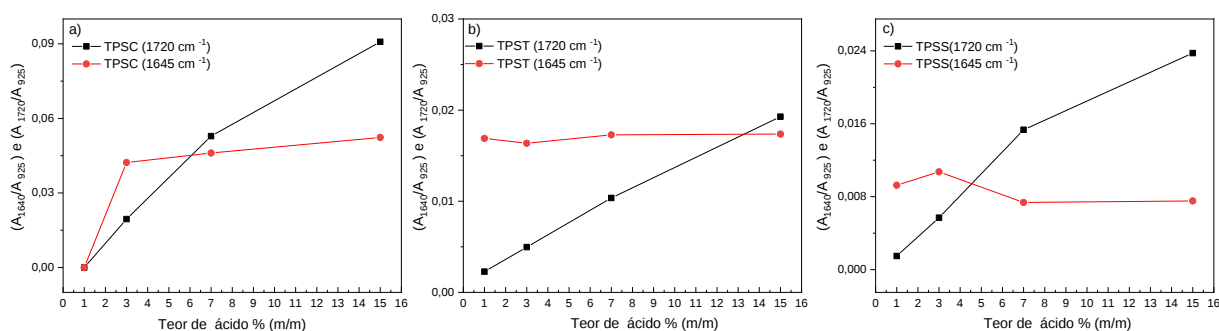


Figura 27. Gráfico da variação dos valores da razão A_{1720}/A_{925} e A_{1640}/A_{925} em função da concentração de a) ácido cítrico b) ácido tartárico c) succínico.

5.2 Análise termogravimétrica

Na Figura 28, encontram-se apresentadas as curvas termogravimétricas obtidas para a matéria-prima utilizada no processamento do TPS e demais amidos termoplásticos modificados com ácido cítrico, ácido succínico e ácido tartárico. A estabilidade térmica e o perfil de degradação foram avaliados para os materiais de partida, TPS e TPS modificados. Na Tabela 5, estão mostradas as temperaturas de decomposição e as respectivas perdas de massa percentual obtidas das curvas TG dos grupos de amido termoplástico TPSC, TPST e TPSS. Já as DTG encontram-se no Anexo 1.

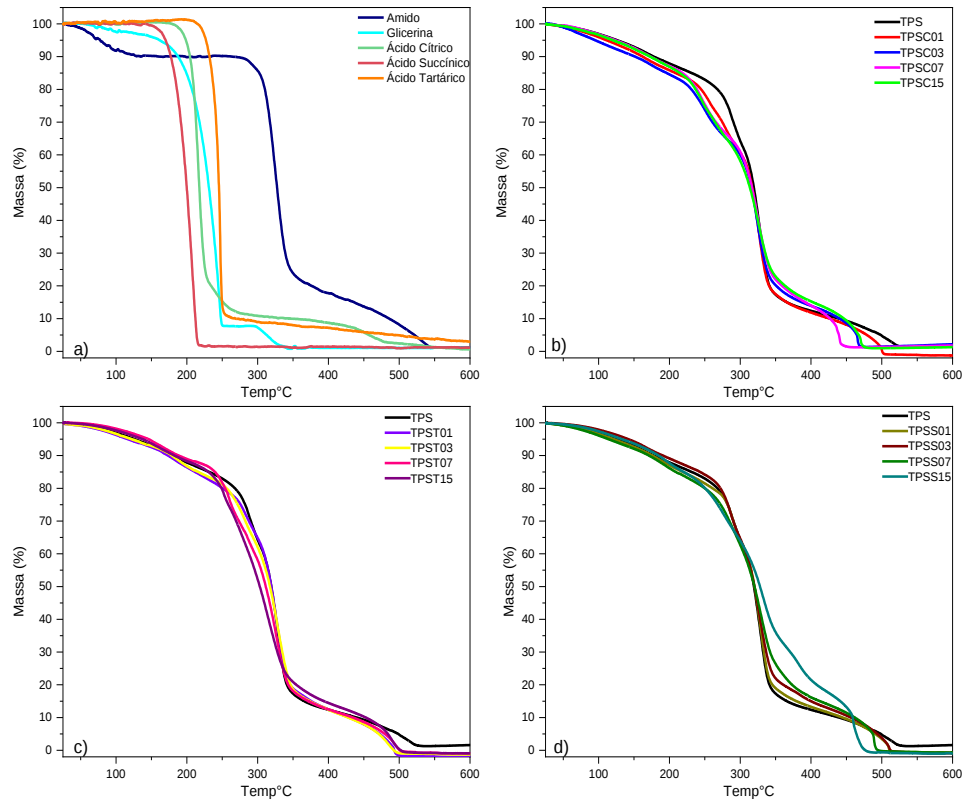


Figura 28. Curvas termogravimétricas: a) Matéria-prima utilizada) b) TPSC c) TPST d) TPSS.

Tabela 5. Faixa de temperatura e percentual de perda de massa identificados nos eventos das curvas TG dos reagentes de partida e amido termoplásticos desenvolvidos.

Amostras	ΔT (°C)	%M	ΔT (°C)	%M	ΔT (°C)	%M	ΔT (°C)	%M	ΔT (°C)	%M
Glicerina	51-160	7,5	200-249	85,8	-	-	297-334	6,8	-	-
Ácido Cítrico	-	-	172-226	78,3	-	-	-	-	422-475	9,1
Ácido Tartárico	-	-	200-258	90,7	-	-	-	-	-	-
Ácido Succínico	-	-	147-224	99,2	-	-	-	-	-	-
Amido	42-111	10,1	-	-	-	-	299-362	64,2	497-548-	15,9
TPS	75-200	9,7	-	-	258-288	10,0	298-341	64,2	493-524-	13,4
TPSC01	76-152	8,8	156-212	7,6	230-295	20,7	299-350	46,7	450-505	14,4
TPC03	38-158	10,9	162-210	3,8	226-285	21,2	295-355	46,2	452-476	15,7
TPSC07	57-151	7,5	157-216	6,0	226-289	20,7	290-352	46,7	425-488	16,5
TPSC15	51-157	8,4	168-214	5,4	218-284	20,7	293-356	44,8	456-481	18,2
TPST01	55-147	8,3	170-251	12,8	260-299	13,4	305-386	45,5	485-503	17,9
TPST03	68-145	8,8	170-240	8,5	243-293	17,6	299-357	45,3	446-508	14,0
TPST07	69-139	5,4	147-221	7,1	240-298	28,5	303-349	42,9	464-506	16,2

TPST15	56-125	4,1	146-218	7,3	235-285	25,3	289-350	40,0	454-515	19,4
TPSS01	57-143	6,5	176-255	9,5	261-300	19,8	307-349	46,6	490-518	14,2
TPSS03	55-146	5,4	158-261	11,9	271-300	20,2	305-357	43,6	474-520	17,1
TPSS07	66-159	8,2	170-233	9,5	253-297	18,1	304-368	43,3	463-503	18,5
TPSS15	55-157	7,0	181-243	12,3	253-300	16,2	306-374	36,5	446-486	25,6

Nota: ΔT °C Representa a temperatura inicial do processo T_{onset} – a temperatura final do processo T_{endset} .

Para a glicerina, identificaram-se três eventos de decomposição térmica na curva TG, sendo o primeiro proveniente da perda de umidade e de substâncias voláteis, T_{onset} 51 °C e T_{endset} 119 °C, com perda de 2,6%. Já no segundo evento, ocorre a decomposição da glicerina, T_{onset} 156 °C e T_{endset} 249 °C, com perda de aproximadamente 86% da massa da substância. A curva termogravimétrica da glicerina apresenta um evento em T_{onset} 297 °C e T_{endset} 334 °C, com perda de 6,9% de massa referente à decomposição de resíduos carbonáceos e ainda à degradação de compostos residuais, visto que o grau de pureza do reagente utilizado é de 99,7%. Tal evento pode estar associado à decomposição parcial de alguns sais hidratados já presentes na composição da glicerina ou formados durante a sua decomposição.⁸³

O ácido cítrico apresentou 3 eventos de degradação térmica sendo os dois primeiros acoplados, com T_{onset} 172 °C e T_{endset} 226 °C com perda de massa de 78 % e o segundo com T_{onset} 422 °C e T_{endset} 475 °C com 9% de perda de massa. Já os ácidos tartáricos e succínico apresentaram apenas um evento de degradação, ocorrendo em T_{onset} 200 °C e T_{endset} 258 °C, com perda de massa de 91% para o primeiro e T_{onset} 147 °C e T_{endset} 224 °C com perda de massa de 99 % para o segundo, conforme apresentado na Figura 28a). A estabilidade térmica dos ácidos é diferente, sendo a do ácido tartárico maior que a do ácido cítrico, que por sua vez é maior que a do ácido succínico (AT>AC>AS). Conforme discutido anteriormente para os resultados obtidos pela análise de FTIR, a estrutura química dos ácidos em relação aos grupamentos carboxilas e hidroxilas apresenta diferenças que são responsáveis pela variação da estabilidade térmica dos mesmos.

Conforme apresentado na Figura 28 a), foi possível evidenciar, para o amido, 3 eventos de decomposição térmica, sendo o primeiro T_{onset} 42 °C e T_{endset} 111 °C, apresentando perda de massa em torno de 10%. Tal processo está associado a perda de água e voláteis de massa molar baixa derivados de processos de extração e purificação do amido. Já o segundo evento, ocorre em T_{onset} 299 °C e T_{endset} 362 °C com perda de massa em torno de 64%, caracterizando a primeira etapa de degradação do amido. Segundo Aggarwal e Dollimore (1999), tal processo é

proveniente da eliminação dos grupos polihidroxílicos, decomposição e despolimerização das cadeias de amido gerando a formação de molécula menores.⁸⁴ Já o terceiro evento com T_{onset} 497 °C e T_{endset} 548 °C, com perda de aproximadamente 10 % de massa, está vinculado à decomposição da matéria residual, como indicado por Aggarwal e Dollimore como resíduos carbonáceos.

O TPS produzido a partir do processamento do amido e glicerina nas proporções descritas na Tabela 3 (p. 37) apresentou 4 eventos de perda de massa na curva TG. O primeiro evento com T_{onset} 75 °C e T_{endset} 130 °C com perda de massa de 9,7 % e finalizado próximo ao início do segundo evento, T_{onset} 258 °C e T_{endset} 288 °C, com perda de massa em torno de 11 %. É plausível que esta perda de massa também esteja associada ao segundo evento de decomposição da glicerina visto que ela ocorre próximo a região observada. Já o terceiro evento ocorre com T_{onset} 298 °C e T_{endset} 341 °C com perda de massa de 45% na curva TG do TPS. É possível associá-lo ao evento de decomposição visualizado na curva TG do amido em faixa de temperatura semelhante, porém, esse evento aparece de forma mais alargada devido à decomposição da glicerina na mesma faixa. A possibilidade de interação do amido com a glicerina após a plastificação também retarda a liberação da glicerina durante os eventos de degradação térmica. O evento seguinte que ocorre em T_{onset} 493 °C e T_{endset} 524 °C, com perda de massa em torno de 13%, foi associado a última etapa de decomposição térmica do amido, conforme mencionado anteriormente e novamente apresentando semelhança com a curva de TG do amido.

Para as amostras de TPSC, foram observadas a ocorrência de 5 eventos térmicos na curva TG. O primeiro e o segundo são acoplados e estão relacionados a perda de umidade, bem como a saída de compostos de baixa massa molar provenientes da degradação da glicerina. Um terceiro evento foi evidenciado no T_{onset} 218 e T_{endset} 295 °C, com pequenas variações à medida que a concentração de ácido aumenta. A perda de massa no terceiro evento térmico varia entre 18 a 20%. Tal evento pode estar relacionado à decomposição da glicerina esterificada, conforme hipótese sugerida a partir das análises dos espectros de FTIR, ou ainda, de fragmentos de cadeias do amido. As reações de esterificação do amido, podem originar fragmentos de menor massa molar, este evento não foi observado na curva do TPS, então, provavelmente está associado à presença do ácido carboxílico na mistura.

As decomposições referentes ao quarto e quinto evento ocorrem de forma similar ao que foi observado para o TPS, sendo o quarto evento com predominância da degradação do amido T_{onset} 290 °C e T_{endset} 355 °C, com perda de massa de aproximadamente 40%. Esse evento

apresentou semelhança com o observado para o TPS e não foi verificada relação da porcentagem de perda de massa com o aumento do teor do ácido cítrico. O valor teórico calculado para a perda de massa nesse intervalo seria de aproximadamente 45%, levando-se em consideração o teor de amido na mistura final (~70%), apresentando semelhança com o valor obtido na curva TG para as amostras TPSC com diferentes teores de ácido.

O quinto evento ocorre com T_{onset} 425 °C e T_{endset} 500 °C com perda de massa em torno de 14 a 19%. Tal faixa está em temperaturas intermediárias entre as registradas na segunda etapa de decomposição na curva TG do ácido cítrico e na terceira etapa de degradação do amido. Então, pode-se ter contribuição da decomposição das cadeias de amido e de cada ácido cítrico na última etapa de degradação térmica dos TPSC. Contudo a degradação do quinto evento térmico possui T_{endset} maior para o TPS quando comparado ao TPSC, atingindo o menor valor para o TPSC07. A redução do T_{endset} pode estar relacionada a redução do tamanho de cadeia do amido promovida pela quebra das ligações glicosídicas na presença do ácido e as reações de esterificação do amido. Além do grupo de amostras do TPSC, os grupos do TPSS e TPST mostraram o mesmo comportamento em relação ao quinto evento de degradação térmica, com valores maiores de T_{endset} .

De maneira geral, as curvas TG do TPSS e TPST apresentaram regiões de decomposição similares ao descrito para o TPSC. Os percentuais de perda de massa estão na mesma ordem de grandeza para o amido modificado com os ácidos apresentado poucas diferenças entre si. No entanto, ao se comparar as temperaturas de decomposição do amido, apresentando T_{onset} 218 °C e T_{endset} 300 °C, observa-se que o TPSS possui uma maior estabilidade térmica que o TPST, e este, por sua vez, é mais estável que o TPSC. A estabilidade térmica dos TPS modificados (TPSS > TPST > TPSC) não seguem a mesma sequência da estabilidade dos ácidos carboxílicos individualmente (AT > AC > AS). De fato, a estrutura dos ácidos pode influenciar nas reações de modificações químicas do amido e, portanto, na estrutura química das cadeias modificadas.

Carbo Dabove (2013), em seu estudo no qual avaliou polímeros à base de glicerol e com diferentes ácidos carboxílicos (cítrico, succínico, ftálico, maleico, glutárico, adípico), observou curvas TG semelhantes para as amostras desenvolvidas. No entanto, para o material processado na presença de ácidos orgânicos com maior quantidade de grupos funcionais carboxila, uma menor estabilidade térmica foi observada quando comparado aos demais. ²

Os autores explicam que essa diferença pode estar vinculada à ocorrência de reações de hidrólise, favorecidas pela presença dos grupos funcionais, resultando na decomposição parcial das cadeias poliméricas. Os resultados apresentados pelos autores são concordantes com os

obtidos neste trabalho, visto que o grupo de materiais denominado TPSC apresentou uma menor estabilidade térmica que os demais. O TPSC é derivado do ácido cítrico, que possui três grupos carboxílicos em sua estrutura química, o que possibilita maior probabilidade de reações de hidrólise nos processos de esterificação na formação de amido monoéster e/ou diéster, conforme hipótese apresentada por Kapelco-Zerbeska e colaboradores (2016), demonstrada na Figura 13. Além disso, o AC, quando comparado ao AT e AS, possui uma cadeia carbônica mais longa, porém ramificada; esses fatores combinados levam a uma estabilidade intermediária do AC.⁵⁶

No entanto, o número de grupos carboxílicos não é o único fator determinante para a estabilidade dos ácidos. Os grupos hidroxila presentes nas estruturas dos ácidos aumentam a capacidade de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que pode aumentar a estabilidade térmica do ácido. Os ácidos succínico e tartárico possuem dois grupos carboxílicos, porém diferem entre si quanto ao número de grupos hidroxila adicionais. O ácido tartárico, com dois grupos hidroxila, apresenta a maior estabilidade térmica devido à maior possibilidade de formar interações químicas com as carboxilas. As interações de hidrogênio podem tornar mais impedidos os grupos químicos envolvidos, dificultando a ocorrência das reações de esterificação. Os fatores combinados associados às diferenças estruturais dos ácidos podem influenciar não somente nas propriedades térmicas, mas também nas reações de esterificação da glicerina e das cadeias do amido.

5.3 *Índice de Fluidez*

O índice de fluxo de fusão (MFI) é definido como a massa de material escoado ao aplicar uma carga a uma temperatura definida durante um intervalo de tempo específico (ASTM D1238-13). Os resultados indicam a capacidade de escoamento do material e podem ser relacionados com a massa molar por relação de proporcionalidade inversa. A Tabela 6 e a Figura 29 mostram os valores obtidos e a representação gráfica do ensaio de índice de fluidez para as amostras de TPS modificadas, respectivamente.

Tabela 6. Dados do índice de fluidez para as amostras de TPS modificado medido à temperatura de 140 °C.

Índice de fluidez		
<i>Amostra</i>	<i>Índice de Fluidez g/10min e 2160g de carga</i>	<i>Desvio</i>
TPSC1	1,54	±0,51
TPSC3	4,55	±0,75
TPSC7	20,14	±0,90
TPSC15	56,98	±0,91
Índice de fluidez		
<i>Amostra</i>	<i>Índice de Fluidez g/10min 2160g de carga</i>	<i>Desvio</i>
TPST1	5,00	±1,66
TPST3	8,40	±1,47
TPST7	18,18	±2,17
TPST15	55,20	±5,26
Índice de fluidez		
<i>Amostra</i>	<i>Índice de Fluidez g/10min 3800g de carga</i>	<i>Desvio</i>
TPSS 1	2,51	±0,21
TPSS 3	7,40	±0,21
TPSS 7	16,18	±0,55
TPSS 15	28,65	±0,78

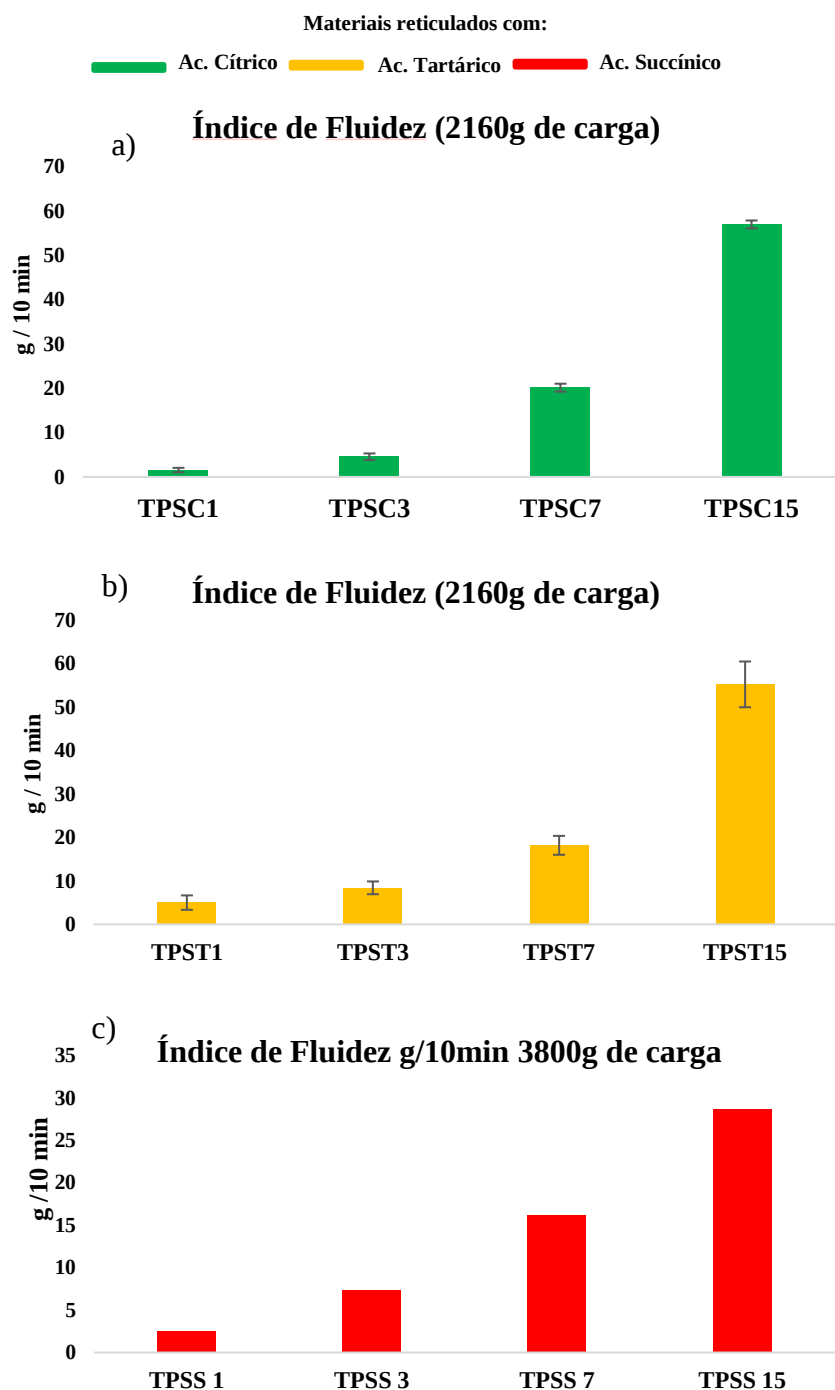


Figura 29. Representação gráfica dos valores de índice de fluidez para a) TPSC b) TPST e c) TPSS.

A presença dos ácidos orgânicos no sistema em questão promove um aumento no índice de fluidez nos materiais estudados.

As amostras TPSC1 e TPSC3, com teores de ácido cítrico de 1% e 3% m/m, respectivamente, apresentam índices de fluidez relativamente baixos, com aumento de 2,9 vezes do segundo em relação ao primeiro. Isso indica que, em concentrações mais baixas de

ácido cítrico, identifica-se um discreto efeito plastificante do ácido, devido à redução da resistência do TPS à deformação durante o escoamento. A amostra TPSC7 apresenta um aumento de 4,4 vezes no índice de fluidez em comparação à TPSC3, um incremento superior ao observado entre TPSC7 e TPSC15, que foi de 2,8 vezes. O aumento elevado do MFI para a amostra TPSC7 pode ser associado ao aumento do efeito de reticulação, além da ação plastificante do ácido cítrico em níveis elevados, permitindo uma maior fluidez do material sob força. Para promover a reticulação, reações de hidrólise ocorrem, tornando muitas cadeias menores e consequentemente com menor massa molar, o que pode culminar no aumento do índice de fluidez. É provável que a redução das massas molares de algumas cadeias tenha um impacto significativo, contrabalanceando a formação das ligações cruzadas que levaria à redução do índice de fluidez.

Para o ácido succínico, observa-se um comportamento mais gradual na relação entre o aumento do teor de ácido e o aumento relativo no índice de fluidez (1,7, 2,1 e 3,0, respectivamente), quando comparado ao ácido cítrico. Destaca-se que a adição de ácido succínico provoca uma maior modificação na fluidez do TPS nas concentrações mais baixas, de 1% e 3% em massa.

O ácido tartárico apresenta uma tendência de aumento de fluidez mais próxima à do ácido succínico, com aumentos mais significativos nas concentrações mais baixas (1% e 3% m/m) e uma redução gradual no aumento relativo nas concentrações mais altas (7% e 15% m/m). Tanto o ácido tartárico quanto o succínico têm um efeito mais controlado com a adição do ácido, enquanto o ácido cítrico provoca mudanças mais drásticas nas propriedades do material à medida que a concentração aumenta.

Novamente, verifica-se que o comportamento do TPS frente aos diferentes ácidos orgânicos é influenciado pelas reações entre cada um dos ácidos e o amido ou a glicerina devido às suas diferentes estruturas químicas. Os efeitos de plastificação e reticulação podem ocorrer ao mesmo tempo, promovendo um balanço entre as modificações de cada uma das propriedades.

Tabela 7. Análise dimensional do diâmetro dos filamentos após o processo de extrusão.

Amostra	Diâmetro mm	Desvio %
TPS	4,05	±0,19
TPSC1	3,15	±0,11
TPSC3	2,52	±0,11
TPSC7	2,43	±0,08
TPSC15	2,06	±0,06
TPST1	3,31	±0,08
TPST3	2,75	±0,09
TPST7	2,61	±0,18
TPST15	2,11	±0,07
TPSS 1	4,01	±0,05
TPSS 3	3,87	±0,09
TPSS 7	3,63	±0,04
TPSS 15	3,19	±0,10

O índice de fluidez é um parâmetro inversamente proporcional à viscosidade, logo, tal propriedade é dependente das estruturas moleculares dos materiais de partida, das massas moleculares, da presença de ramificações estruturais, que fazem parte da constituição do polímero, a qual depende das condições de polimerização.^{86;87}

A adição de ácidos pode resultar na quebra das ligações durante o inchaço do amido, bem como durante o processo de esterificação, na qual se pode levantar a hipótese da fragmentação da cadeia carbônica durante esses processos, o que pode auxiliar no aumento da fluidez dos TPS modificados. A cadeia carbônica do ácido succínico, que apresenta menor quantidade de grupos que podem reagir e/ou interagir com outras moléculas (grupos OH e COOH), tem um efeito negativo na reação de reticulação, o que pode ser atribuído à sua característica menos ácida e menos solúvel devido à ausência desses grupos. Logo, devido à sua ação menos efetiva, o TPSS apresentou menor índice de fluidez que os demais.

Tais observações também foram constatadas no trabalho de Carvalho e Zambom, publicado em 2015, em que realizaram um estudo da reticulação de ácido cítrico e ácido ascórbico em filmes de amido. Em seus estudos, observaram uma diminuição na extensão da cadeia e menor viscosidade para as amostras processadas, que foram provenientes e proporcionais à quantidade de ácido adicionada, além do tipo do ácido utilizado.⁸⁸

Durante o processamento, os autores observaram que a viscosidade do fundido diminuiu sensivelmente e os materiais fundidos subsequentes apresentaram um aumento da aderência (caráter adesivo), assim como apresentado neste trabalho. Os autores também levantaram a

hipótese de que a reação responsável pela fragmentação macromolecular não foi devida ao cisalhamento mecânico, mas sim à ação específica do ácido carboxílico adicionado.⁸⁸

5.4 Difratomia de raios X

Na Figura 30 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos para o amido em pó, Amidos termoplástico (TPS) juntamente com os materiais processados com ácido cítrico, tartárico e succínico.

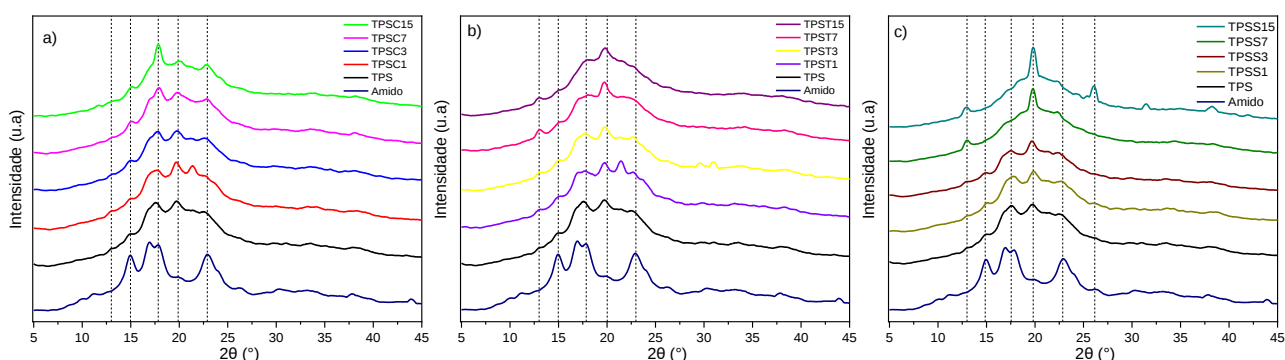


Figura 30. Difratomas de raios X do amido em pó, TPS juntamente com a) materiais reticulados com ácido cítrico, b) Materiais reticulados com ácido tartárico e c) Materiais reticulados com ácido succínico.

Conforme apresentado na Figura 30, para o amido utilizado, são observados picos mais intensos em 2θ em 15° , 17° , 18° e 23° , bem como um halo que corresponde a fase amorfa do amido. Os difratogramas mostram padrões característicos de picos que correspondem à estrutura cristalina do amido. De acordo com a literatura os difratogramas exibem padrão semicristalino do amido tipo A ou C_A ⁹¹. Especialmente caracterizado pelo pico duplo em 17 e 18° . O tipo C apresenta células unitárias tanto do tipo A como do tipo B e no tipo C_A há predominância de estruturas associadas ao amido tipo A.

O difratograma do TPS mostra uma redução significativa na intensidade e nitidez dos picos, especialmente em 23° (2θ). A diminuição na intensidade dos picos cristalinos está associada a mudanças na organização molecular do amido, sugerindo a redução da sua cristalinidade, típico do processo de plastificação do amido. Contudo, tanto a plastificação do amido quanto a modificação por reações químicas com ácidos orgânicos podem alterar a intensidade e a posição desses picos de difração. Por outro lado, identifica-se o surgimento de um pico mais intenso em 2θ igual a 20° . Também foi observado o surgimento de um pico de pequena intensidade em 2θ igual a 13° . Os picos em 2θ 13° e 20° constituem o padrão

característico de perfil de difração de estruturas do Tipo V associadas organização das cadeias da amilose⁹². As cadeias de amilose compõe preferencialmente a fase amorfa do amido, ao contrário da amilopectina que origina as regiões cristalinas.

Para as amostras modificadas com ácido cítrico (Figura 30a) verifica-se uma diminuição gradual na intensidade dos picos de difração e alargamento das curvas à medida que o teor de ácido aumenta, quando comparado ao amido. Esse resultado indica que concentrações mais elevadas de ácido cítrico induzem uma maior desorganização da estrutura do amido. Também, observa-se uma diminuição nos padrões cristalográficos do tipo V quando comparado ao TPS, a partir do TPSC1. Contudo, o pico em 18° torna-se relativamente mais intenso que os demais, indicando que o amido perde parcialmente sua cristalinidade. Como já mencionado, o ácido cítrico pode atuar como plastificante, o que justifica a redução de cristalinidade. A atuação do ácido como agente reticulante também poderia interferir na organização das cadeias de amilose e amilopectina e no conseqüentemente no padrão de cristalitos.

Em contrapartida os difratogramas das amostras TPST e TPSS apresentam maior contribuição do perfil tipo V em relação às amostras TPSC, observado pela permanência e aumento de intensidade em 2 θ igual a 13° e 20° à medida em que aumenta o teor de ácido. Para o TPSS esse efeito torna-se ainda mais evidente. O perfil cristalográfico assemelha-se mais ao do TPS que do amido puro. Os ácidos succínico e tartárico, respectivamente, parecem induzir mais desorganização na estrutura semicristalina do amido em comparação ao ácido cítrico, tendo o efeito de plastificação mais acentuado em maiores teores, ressaltado pela perda de 2 θ igual a 18° e 23° e aumento da intensidade do pico em 20°.

No amido modificado, a introdução dos ácidos orgânicos tem um efeito sobre a estrutura semicristalina do amido do tipo A. Segundo Teaça e colaboradores (2013)⁶⁹, existe a possibilidade de penetração dos ácidos no grânulo de amido através de canais e cavidades podendo romper a estrutura cristalina dos grânulos. Além disso pode ocorrer a cristalinidade tipo V indicando que a estrutura ordenada de longo alcance do amido de mandioca foi quase completamente interrompida durante o processamento dos materiais.⁶⁹

5.5 Ensaio mecânico

A Tabela 8 apresenta os dados obtidos a partir das curvas tensão em função da deformação para o amido termoplástico e demais grupos de amidos modificados com ácidos carboxílicos, já a Figura 31 demonstra graficamente os dados proveniente da Tabela 8.

Tabela 8. Dados obtidos a partir do ensaio de tração para o amido termoplástico e TPS modificado com ácido cítrico (TPSC), ácido Succinico (TPSS) e ácido tartárico (TPST).

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação (%)
TPS	$3,4 \pm 0,1$	$0,50 \pm 0,05$	$93,5 \pm 3,4$
TPSC1	$9,8 \pm 0,6$	$1,11 \pm 0,10$	$53,3 \pm 5,2$
TPSC3	$8,5 \pm 1,4$	$0,94 \pm 0,24$	$60,3 \pm 7,1$
TPSC7	$4,3 \pm 0,8$	$0,36 \pm 0,06$	$67,2 \pm 8,2$
TPSC15	$2,1 \pm 0,5$	$0,10 \pm 0,03$	$62,7 \pm 8,2$
TPST1	$43,1 \pm 2,9$	$3,56 \pm 0,85$	$26,3 \pm 4,8$
TPST3	$16,4 \pm 1,7$	$2,27 \pm 0,40$	$37,7 \pm 4,1$
TPST7	$11,0 \pm 3,4$	$0,69 \pm 0,12$	$16,1 \pm 3,8$
TPST15	$4,9 \pm 0,7$	$0,42 \pm 0,06$	$18,1 \pm 3,6$
TPSS1	$13,5 \pm 1,9$	$1,99 \pm 0,15$	$42,1 \pm 2,5$
TPSS3	$11,8 \pm 0,8$	$1,54 \pm 0,16$	$37,7 \pm 7,2$
TPSS7	$8,4 \pm 0,8$	$0,96 \pm 0,2$	$51,5 \pm 8,4$
TPSS15	$5,7 \pm 0,8$	$0,83 \pm 0,06$	$50,1 \pm 5,8$

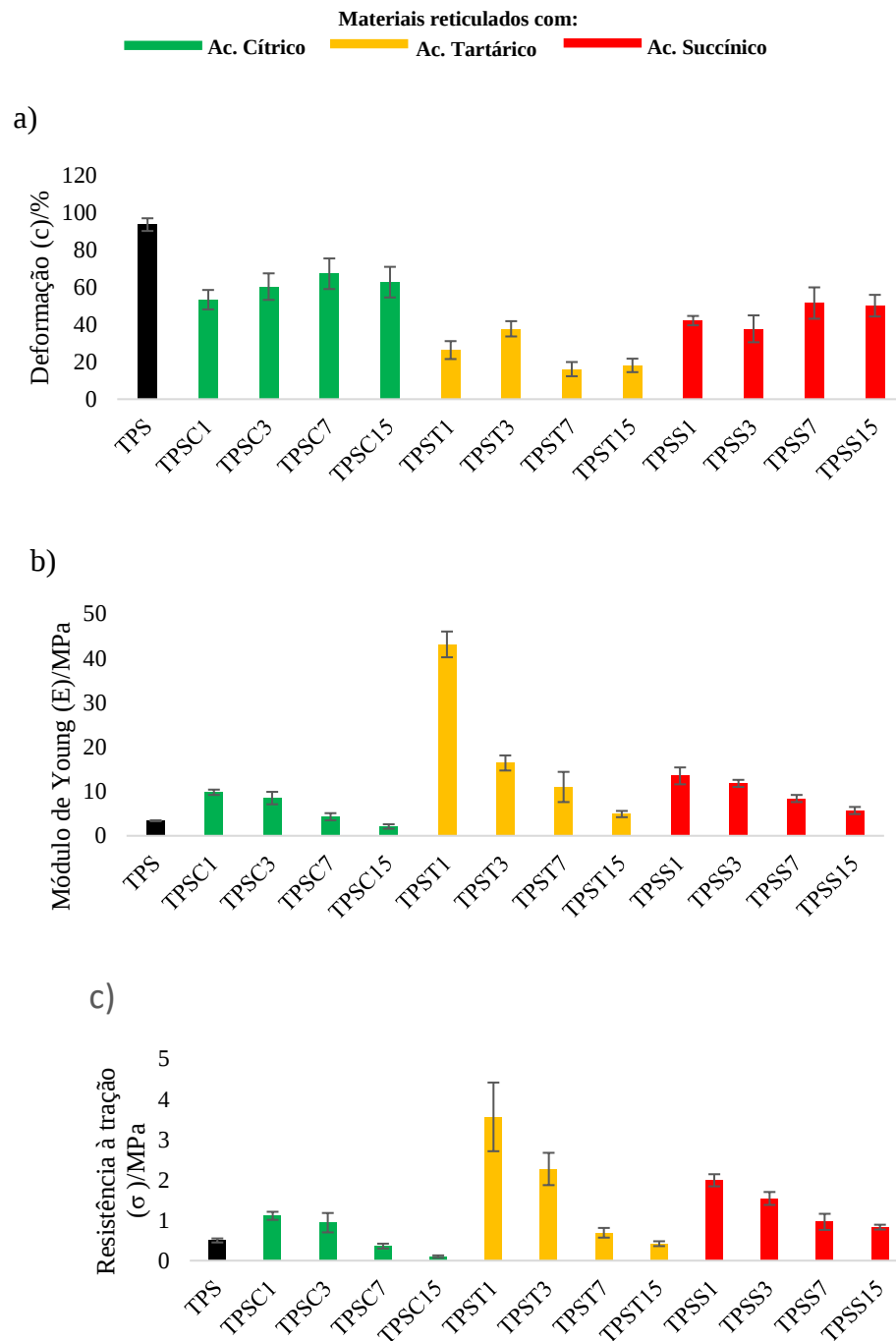


Figura 31. Representação gráfica dos valores de a) Deformação b) Módulo Young e c) Resistência a tração.

Conforme pode ser observado na Tabela 8, juntamente com o gráfico apresentado na Figura 31, a resistência à tração e o módulo de *Young* do TPS foram inferiores a todos os materiais avaliados. Entretanto, o TPS alcançou maiores deformações até a ruptura, indicando

que o material é flexível, porém com menor rigidez. A glicerina, como já é conhecido na literatura, é um bom plastificante para o amido, conferindo a ele tais propriedades.¹¹

No entanto, após a obtenção do TPS modificado com ácidos carboxílicos, verificou-se um aumento significativo no módulo de *Young* e na resistência à tração de todos os materiais preparados, com exceção do TPSC15. Por outro lado, verificou-se uma redução na deformação dos materiais em relação ao TPS.

Com a adição de 1% m/m de ácido cítrico (TPSC1), houve um aumento significativo no módulo de *Young*, que atingiu 9,8 MPa, sugerindo uma maior rigidez em comparação ao TPS puro. Além disso, a resistência à tração também apresentou uma melhora, alcançando 1,11 MPa. No entanto, essa modificação resultou em uma redução na deformação, que diminuiu para 53,3%. Com 3% m/m de ácido cítrico (TPSC3), a resistência à tração se manteve elevada, em 0,94 MPa, e o módulo de *Young* permaneceu alto, 8,5 MPa, enquanto a deformação aumentou, chegando a 60,3%. Já com a adição de 7% m/m de ácido cítrico (TPSC7), o módulo de *Young* apresentou uma queda para 4,3 MPa, acompanhado por uma diminuição na resistência à tração, que caiu para 0,36 MPa, enquanto a deformação aumentou para 67,2%. Finalmente, para o TPSC15, observou-se o módulo de *Young* mais baixo, de 2,1 MPa, e uma resistência à tração mínima, de apenas 0,10 MPa, enquanto a deformação se manteve relativamente alta, em 62,7%. Para as amostras modificadas com menores teores de ácido cítrico, foi verificada uma melhora nas propriedades mecânicas de rigidez e resistência à tração e um discreto aumento no índice de fluidez quando comparadas às amostras com elevado teor.

A redução nas propriedades mecânicas, rigidez (módulo de *Young*) e resistência à tração vem acompanhada do aumento na fluidez, ao contrário do que foi observado para as amostras com menores teores de AC. Isso acontece porque a maior mobilidade das cadeias poliméricas geralmente resulta em uma diminuição na coesão entre as cadeias, o que compromete a capacidade do material de suportar cargas e deformações. A redução da cristalinidade, observada nos difratogramas de raios X, contribui para o aumento da fluidez e flexibilidade e perda da resistência e rigidez. Os resultados combinados mostram que o ácido cítrico não atua somente, e nem preferencialmente, como plastificante, podendo ter uma ação como agente reticulante.

A reticulação pode envolver as cadeias poliméricas do amido e da glicerina, como sugerido a partir dos resultados de FTIR. Além disso, verifica-se que, para maiores concentrações de ácido cítrico, há perda das propriedades mecânicas de resistência à tração e rigidez e melhora relativa da deformação. A capacidade de plastificação do ácido torna-se

maior; porém, soma-se a isso o efeito das reações de hidrólise, que podem tornar-se mais intensas a ponto de romper as cadeias do amido, reduzindo sua massa molar mais drasticamente, o que justifica o aumento elevado no índice de fluidez. Esses resultados mostram que o ácido cítrico atua não apenas como plastificante, mas também como agente reticulante do amido, prevalecendo uma ou outra ação dependendo do teor de ácido utilizado.

Reddy e Yang apresentaram no seu trabalho que concentrações de ácido cítrico inferiores a 5% (m/m em relação ao amido) proporcionaram melhora relativamente baixa na resistência à tração. A adição de concentrações acima de 5% (m/m) resultou na diminuição da resistência à tração dos filmes. A reticulação interconecta as cadeias poliméricas do amido, resultando em aumento do grau de interações intercadeias, o que pode resultar no aumento da resistência à tração em comparação com os filmes de amido não reticulados.⁸⁵

A espectroscopia vibracional de infravermelho indica a ocorrência das reações de reticulação do amido, a partir da análise das bandas observadas na região de 1730 cm^{-1} . Resultados similares também foram alcançados por Ning e colaboradores⁵⁵, em que propuseram que o AC promoveu hidrólise parcial do amido e reduziu o tamanho das suas cadeias. Os autores pontuam que o amido granular foi desestruturado, plastificado, fundido, mas também parcialmente despolimerizado, enfraquecendo as interações entre as moléculas do amido.

Em relação ao ácido succínico, observa-se que, com a adição de 1% m/m de ácido succínico (TPSS1), o módulo de *Young* é o mais alto entre as amostras, atingindo 13,5 MPa. A resistência à tração também é elevada, com 1,99 MPa, enquanto a deformação é de 42,1%, reduzida em relação ao TPS. Nesse caso, um bom equilíbrio entre rigidez e flexibilidade é alcançado. Ao aumentar a concentração para 3% (TPSS3), há perda em todas as propriedades mecânicas: o módulo de *Young* diminui para 11,8 MPa, a resistência à tração cai para 1,54 MPa e a deformação também é reduzida, para 37,7%. Quando a concentração de ácido succínico chega a 7% (TPSS7), o módulo de *Young* continua a cair, atingindo 8,4 MPa, e a resistência à tração diminui ainda mais, para 0,96 MPa. No entanto, a deformação aumenta consideravelmente, alcançando 51,5%. O mesmo comportamento é observado para a amostra TPSS15. Assim como discutido para o AC, na concentração de 7% m/m há modificação na resposta do sistema frente à adição do ácido. O perfil cristalográfico observado para as amostras TPSS7 e TPSS15 mostra uma diferença mais acentuada em relação ao amido do que as amostras com menores teores de ácido. Como já mencionado, a redução da cristalinidade resulta na perda de rigidez e resistência do amido, assim como no aumento da deformação até a ruptura.

Com 1% m/m de ácido tartárico, o módulo de *Young* e a resistência à tração atingiram os valores mais altos entre as amostras, 43,1 MPa e 3,6 MPa, respectivamente. A deformação até a ruptura atingiu o menor valor dentre as amostras com o mesmo teor de ácido, 26,3 MPa. No entanto, ocorre uma queda acentuada na rigidez e na resistência à tração para a amostra TPST3, com valores ainda mais baixos em TPST7 e TPST15. Esse comportamento sugere que o ácido tartárico pode promover maior reticulação na concentração de 1% m/m, tornando o material mais rígido, mas em concentrações mais elevadas, o efeito plastificante começa a prevalecer, resultando em um material mais flexível. O maior grau de reticulação pode promover a redução da massa de algumas cadeias poliméricas do amido, o que justificaria o mais pronunciado aumento no índice de fluidez para esse teor de ácido orgânico. Na Figura 32, estão mostradas as curvas obtidas no ensaio de tração uniaxial das amostras avaliadas no trabalho em questão.

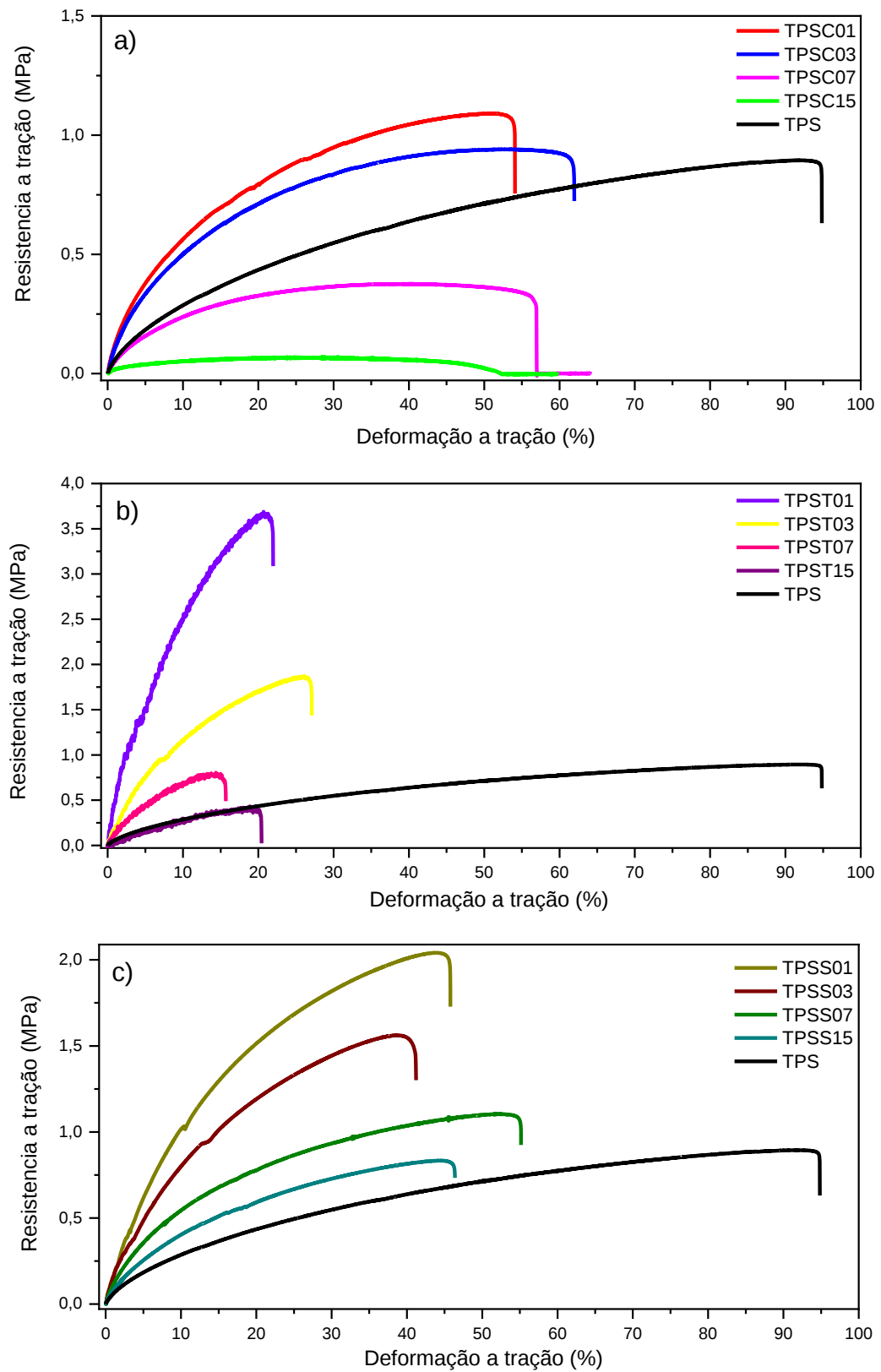


Figura 32. Curvas do Ensaio mecânico para os filamentos dos materiais reticulado a) TPST b) TPSS c) TPSC.

6. CONCLUSÃO

Estudos indicaram a possível esterificação do amido devido à evidência de possíveis alterações estruturais. Na análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), foi possível observar o surgimento da ligação (C=O) de éster, a partir do aparecimento de bandas na região próxima a 1720 cm⁻¹, comprovando a reação de esterificação. As análises de deconvolução evidenciam a ocorrência de modificação por reações químicas de esterificação envolvendo os grupos hidroxila da glicerina na presença das carboxilas do ácido; no entanto, observa-se que a esterificação do amido ainda pode ocorrer.

Quanto à análise termogravimétrica, foi possível observar a ocorrência de eventos térmicos que não são observados nos materiais de partida, sugerindo que a extrusão reativa promoveu a formação de ligações químicas entre as cadeias de amido, glicerina e seus respectivos ácidos.

O ensaio mecânico mostrou que para os três grupos de amostras, a resistência à tração do amido termoplástico contendo 1% e 3% m/m de ácido também é maior quando comparada ao TPS, diferentemente do que ocorre com valores elevados de ácidos, levando à hipótese de que elevados teores de ácido estão provavelmente vinculados à maior eficiência da hidrólise catalisada pelos ácidos, que leva à quebra das cadeias poliméricas.

Para as análises de índice de fluidez, sugere-se que a adição de ácidos resulta na quebra das ligações durante o inchaço do amido, o que pode ter ajudado no aumento da fluidez dos TPS modificados.

Além disso, verifica-se que a fluidez e a flexibilidade aumentam com a redução da cristalinidade nos difratogramas de raios X, enquanto a resistência e a rigidez diminuem.

Os resultados obtidos sugerem que a modificação química com diferentes ácidos pelo processo de extrusão leva à formação de materiais com propriedades melhores quando comparados ao TPS. No entanto, observa-se que para aplicação, as características de cada ácido utilizado no processo de modificação influenciam na obtenção do material final.

Foi observado que o processo de extrusão reativa se torna um método viável para a obtenção de amido termoplástico modificado com diferentes tipos de ácidos orgânicos. Além disso, as diferentes concentrações levam à obtenção de materiais com características distintas, sendo necessário uma análise crítica de qual material de interesse se pretende obter.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PULGARIN, H. L. C. Effect of surfactant content on rheological, thermal, morphological and surface properties of thermoplastic starch (TPS) and polylactic acid (PLA) blends. **Heliyon**, v. 8, n. 10, 2022.
2. CARBO DABOVEP, D. A. Desenvolvimento de polímeros à base de glicerol. [Dissertação]. São Carlos. Universidade Federal de São Carlos, 2013.
3. FILICIOTTO L.; ROTHENBERG G. Biodegradable plastics: Standards, policies, and impacts. **ChemSusChem**, v. 14, n. 1, p. 56-72, 2021.
4. FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. 3. Mackenzie. 2013.
5. KHAN B. et al. Thermoplastic starch: A possible biodegradable food packaging material-A review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, 2017.
6. ADEWALE, P. et al. Starch modification for non-food, industrial applications: Market intelligence and critical review, **Carbohydrate Polymers**, v. 291, 2022.
7. ALVES, Z. et al. Design of heat sealable starch-chitosan bioplastics reinforced with reduced graphene oxide for active food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 291, 2022.
8. ZHAO, B. et al. Starch-based carriers of paclitaxel: A systematic review of carriers, interactions, and mechanisms. **Carbohydrate Polymers**, v. 291, 2022.
9. AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1, Manole. 2007.
10. CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 3. Artiber, São Paulo, 2022.
11. SOUZA, C. **Modificação química de amido termoplástico por extrusão reativa**. [Dissertação]. 112 f. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2021.
12. CASTRO, P. B. **Modelo de dano dúctil-hidrolítico acoplado para materiais elasto-viscoplásticos baseado em atualizações constitutivas variacionais**. [Tese]. 95 f. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2017.
13. COUTINHO, F. et al. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, p. 1–13, 2003.
14. OLIVEIRA, C. F. P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese). 175 f. Universidade de São Paulo, 2015.
15. STEVENS, E.S. Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics. **Journal of Chemical Education**, v. 79, 2002.
16. BEMILLER, J. N. Starches: molecular and granular structures and properties. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**, v. 3, p.159–189, 2019.
17. CHIN, S. F. et al. Synthesis and characterization of novel water-soluble starch tartarate nanoparticles. **International Scholarly Research Notices**, 2012.
18. DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimentos de Fennema**. 5. Artmed. 2018.
19. DONMEZ, D; et al. Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: Starch gelatinization and retrogradation. **Current Opinion in Food Science**, n. 39, p. 103–109, 2019.

20. SCHMIELE, M.; SAMPAIO, U. M, Clerici MTPS. Basic principles: Composition and properties of starch. **In: Starches for Food Application**. Elsevier, p. 1-22, 2019.
21. DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945–954, 2009.
22. ELIASSON, A. C. **Starch in food: Structure, function and applications**. 1. Woodhead Publishing. 2004.
23. VANDEPUTTE, G. E. et al. Rice starches. II. Structural aspects provide insight into swelling and pasting properties. **Journal of Cereal Science**, v. 38, n. 1, p. 53–59, 2003.
24. GUINESI, L. S. et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, Amsterdam. v. 447, p. 190-196, 2006.
25. BOBBIO F. O.; BOBBIO P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2. São Paulo: Varela, 1989.
26. CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273–1335, 1998.
27. STEPHEN A.M.; PHILLIPS, G. O. **Food polysaccharides and their applications**. 2. Boca Ratn: CRC press. 2016.
28. RÓZ, A. L. **Preparação e caracterização de amidos termoplásticos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese). 201 f. Universidade de São Paulo. 2004.
29. SOUZA, R. C. R.; ANDRADE T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.
30. AVEROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. 44, n. 3, p. 231–274, 2004.
31. PUNIA, S. Barley starch: Structure, properties and in vitro digestibility - A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 155, p. 868–875, 2020.
32. BANGAR, S. P. et al. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 30, 2021.
33. BORBA V. S. et al. **Modificações do amido e suas implicações tecnológicas e nutricionais. In: Ciência e Tecnologia de Alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas**. 3. Editora Científica Digital. p. 428–457, 2004.
34. GALLANT, D. J; BOUCHET B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v. 32, n. 4, p.177–191, 1997.
35. YU, L.; CHRISTIE, G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. **Journal of Materials Science**, v. 40, p.111–116, 2005.
36. LERMEN F. H.; COELHO T. M.; ASSAD, N. Conservação da Laranja na Aplicação de Amido Modificado Hidrofóbico. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 7, n. 4, 2012.
37. CARMONA-GARCIA R. et al. Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*). **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p.17–122, 2009.
38. OJOGBO, E.; OGUNSONA, R. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7, 2020.

39. CHATAKANONDA, P.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Relationship of gelatinization and recrystallization of cross-linked rice to glass transition temperature. **Cereal Chemistry**, v. 77, n. 3, p. 315–319. 2000.
40. BANEGAS, R. S. **Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas**. [Dissertação]. 92 f. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
41. RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. 1. São Paulo: Artliber. 2000.
42. FIORUCCI, A. R.; SOARES M. H. F. B.; CAVALHEIRO E. T. G. Ácidos orgânicos: dos primórdios da química experimental à sua presença em nosso cotidiano. **Química Nova na Escola**, v. 15, 2002.
43. HARRIS, D. C. Quantitative chemical analysis. **Freeman & Company**, New York, USA. 2010.
44. SOLOMONS, T. W.G.; FRYHLE, C.B. **Química orgânica**. 12. Rio de Janeiro: LTC. 1999.
45. KRUIS, A.J. et al. Microbial production of short and medium chain esters: Enzymes, pathways, and applications. In: **Biotechnology Advances**, v 37, Elsevier Inc. 2019.
46. OPPONG, F. et al. Esters as a potential renewable fuel: A review of the combustion characteristics. **Fuel Processing Technology**, v. 229, 2022.
47. RODRIGUES; C. **Desenvolvimento de bioprocesso para produção de ácido cítrico por fermentação no estado sólido utilizando polpa cítrica**. [Dissertação]. 107 f. Universidade Federal do Paraná. 2006.
48. ABOU-ZEID, A.; ASHY, M. A. Production of Citric Acid: A Review. **Resíduos Agrícolas**, v. 9, n. 1, p. 51-76, 1984.
49. RAQUEZ, J. M. et al. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 2, p. 159–169. 2008.
50. MA. X.; et al. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p.1–8, 2009.
51. LIU, H. et al. Effect of the ways of adding stearic acid on properties of sweet potato starch and sweet-potato-starch-based films. **Starch-Stärke**, v. 68, p. 76–83, 2016.
52. SHI, R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 748–755, 2007.
53. JIUGAO, Y. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch-Stärke**, v. 57, n. 10, p. 494–504, 2005.
54. NING, W. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v 67, n 3, p. 446–453, 2007.
55. WANG, N. et al. Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/Poly (lactic acid) Blends. **Starch-Stärke**, v. 59, n. 9, p. 409–417, 2007.
56. KAPELKO-ŻEBERSKA, M. et al. Analysis of molecular structure of starch citrate obtained by a well-established method. **LWT-Food Science and Technology**, v. 69, p. 334–341. 2016.
57. MEI, J. Q. et al. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 378–384, 2015.

58. OLSSON, E. et al. The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1505–1513, 2013.
59. XIE, X.; LIU, Q. Development and physicochemical characterization of new resistant citrate starch from different corn starches. **Starch-Stärke**, v. 56, n. 8, p. 364–370, 2004.
60. LEE S.Y.; LEE K. Y.; LEE, H. G. Effect of different pH conditions on the in vitro digestibility and physicochemical properties of citric acid-treated potato starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, n.107, p. 1235–1241, 2018.
61. LV, X. et al. Effect of citric acid esterification on the structure and physicochemical properties of tigernut starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 222, p. 2833–2842, 2022.
62. GOPI, D. et al. A novel green template assisted synthesis of hydroxyapatite nanorods and their spectral characterization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 107, p. 196–202, 2013.
63. SILVA, G. D. L. **Investigação de Novas Metodologias de Análise e Controle de Qualidade para o Ácido Tartárico**. [Tese]. 92 f. Universidade Federal de Minas Gerais. 2017.
64. CHURCH, J. M.; BLUMBERG, R. Synthesis of tartaric acid. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 1780–1786, 1951.
65. SERRA, F. et al. Análise isotópica C-13 e O-18 para determinar a origem do ácido L-tartárico. **Comunicações Rápidas em Espectrometria de Massa**, v. 19, n. 10, p. 1227–1230, 2005.
66. BLAIR G. T.; DEFRATIES, J. J. Hydroxy dicarboxylic acids. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 2000.
67. OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 159–164, 2012.
68. YUN, Y. H.; YOON, S. D. Effect of amylose contents of starches on physical properties and biodegradability of starch/PVA-blended films. **Polymer Bulletin**, v. 64, p. 559-568, 2010.
69. TEACĂ, C. A.; BODÎRLĂU, R.; SPIRIDON, J. Effect of cellulose reinforcement on the properties of organic acid modified starch microparticles/plasticized starch bio-composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 307-3015, 2013.
70. ZHANG, S. et al. Effects of tartaric acid contents on phase homogeneity, morphology and properties of poly (butyleneadipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch bio-composites. **Polymer Testing**, v. 76, p. 385–395, 2013.
71. LUPIAÑEZ, J. A. et al. Succinic acid production by yeasts grown under different hypoxic conditions. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 3, p. 113–116, 1974.
72. ZEIKUS, J. G.; JAIN, M.K.; ELANKOVAN, P. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, p. 545–552, 1999.
73. SONG, H.; LEE. Y. Production of succinic acid by bacterial fermentation. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 3, p. 352–361, 2006.
74. KIDWELL, H. Bio-succinic acid to go commercial. *Biopharma-Reporter*. Com. Disponível em: <https://www.outsourcing-pharma.com/Article/2008/01/24/bio-succinic-acid-to-go-commercial>. Acesso em 18 de fev 2024.

75. DELHOMME, C.; BOTZ, D.; KÜHN, F. E. Succinic acid from renewable resources as a C 4 building-block chemical—a review of the catalytic possibilities in aqueous media. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 13–26, 2006.
76. MCKINLAY, J. B.; ZEIKUS, J. G.; VIEILLE, C. Insights into *Actinobacillus succinogenes* fermentative metabolism in a chemically defined growth medium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 11, p. 6651–6656, 2005.
77. WERP, T.; PETERSEN, G. Top value added chemicals from biomass: volume I—results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. **National Renewable Energy Lab.**, Golden, CO (US). 2004.
78. RUDNER, M. S. et al. Ligação de hidrogênio intramolecular em etanos dissustituídos. Uma comparação de ligação de hidrogênio NH...O- e OH...O- por meio de análise conformacional de ânions 4-amino-4-oxobutanoato (succinamato) e monohidrogênio 1,4-butanoato (monohidrogênio succinato). **J. Phys. A.**, v. 109, n. 40, p. 9076-9082, 2005.
79. WILLKE, T. H.; VORLOP, K. D. Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, p. 131–142, 2004.
80. WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. **Química Nova**, n. 28, p. 24–29, 2005.
81. TAVARES, M. A. et al. Ácido succínico como agente esterificante na produção de filmes de amido e álcool polivinílico. **12º Congresso Brasileiro de Polímero**, 2013.
82. GEBRESAS, G. A.; SZABÓ, T.; MAROSSY, K. A comparative study of carboxylic acids on the cross-linking potential of corn starch films. **Journal of Molecular Structure**, v. 1277, 2023.
83. MATURANA CORDOBA, A. Y. **Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável**. [Tese]. 170 f. Universidade de São Paulo. 2017.
84. AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A method of comparison between corn starch and its products using thermal analysis. **Instrumentation Science & Technology**, v. 27, n. 3, p. 191–197, 1999.
85. REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.
86. BREMNER, T.; RUDIN, A.; COOK, D. G. Melt flow index values and molecular weight distributions of commercial thermoplastics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41, n. 8, p. 1617–1627, 1990.
87. ROCHA, M. C. G. M.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. Índice de fluidez: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 4, n. 3, p. 33–37, 2013.
88. CARVALHO, A. J.F.; ZAMBON, M. D. Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 4, p. 387–390, 2005.
89. CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Propriedades gerais do amido**. 1. São Paulo: Fundação Cargill, p. 530–575, 2001.
90. LOPEZ-RUBIO, A. et al. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. **Biopolymers**, v. 89, n. 9, p.761–768, 2008.

91. MATUSINHO, I. A. D. S. et al. Influence of starch source on properties of blends based on thermoplastic starch and poly(butylene-adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 7, 2024.
92. KAWABATA, A. et al. Physico-chemical properties of starches from cassava, arrowroot and sago. **J. Jpn. Soc. Starch Sc.**, v. 31, n. 4, 1984.

APÊNDICE 1 - ANÁLISE TÉRMICA DOS MATERIAIS PROCESSADOS TG E DTG.

