

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

ÍTALO ROCHA COURA

**EFEITO DA METODOLOGIA DE INCORPORAÇÃO DE
ADITIVOS NO AMIDO VIA PROCESSOS DE EXTRUSÃO**

BELO HORIZONTE – MG

2025

ÍTALO ROCHA COURA

**EFEITO DA METODOLOGIA DE INCORPORAÇÃO DE
ADITIVOS NO AMIDO VIA PROCESSOS DE EXTRUSÃO**

Tese de Doutorado 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 Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

BELO HORIZONTE – MG

2025

Coura, Ítalo Rocha.
C858e Efeito da metodologia de incorporação de aditivos no amido via
processos de extrusão / Ítalo Rocha Coura. – 2025.
94 f. : il.
Orientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patrício.

Tese (doutorado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química
de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2025.
Bibliografia.

1. Fécula de mandioca. 2. Amido. 3. Ácido cítrico. 4. Polímeros -
Biodegradação. I. Patrício, Patrícia Santiago de Oliveira. II. Título.

CDD: 668.413

ATA DE Nº 04 DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos dezesseis dias do mês de janeiro do ano de dois mil e vinte cinco às quatorze horas instalou-se de forma híbrida a banca examinadora de defesa de tese de doutorado do candidato **ÍTALO ROCHA COURA**, discente do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais no CEFET-MG. A banca examinadora foi composta pelas professoras dra. Eliane Ayres, UEMG, e dra. Mercês Coelho da Silva, UNIFEI, examinadoras externas que participaram por webconferência, e pelos professores dra. Priscila Pereira Silva Caldeira e dr. Ildfonso Binatti, examinadores internos, e dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício orientadora e presidente da banca examinadora que participaram de forma presencial. Deu-se início a abertura dos trabalhos, por parte da professora Patrícia Patrício, que, após apresentar os membros da banca examinadora e esclarecer a tramitação da defesa, de imediato solicitou ao candidato que iniciasse a apresentação da tese intitulada **“Efeito da metodologia de incorporação de aditivos no amido via processos de extrusão”**, marcando um tempo de quarenta minutos para a apresentação. Concluída a exposição, a presidente passou a palavra aos examinadores Eliane Ayres, Mercês Silva, Priscila Caldeira e Ildfonso Binatti. Em seguida, a professora Patrícia Patrício fez suas considerações sobre o trabalho em julgamento. Por fim, a Banca Examinadora reuniu-se, sem a presença do candidato e do público, para julgamento e expedição do resultado. O discente foi considerado **APROVADO**. Nada mais havendo a tratar, a presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata assinada por todos os membros participantes da Banca Examinadora.

Belo Horizonte, 16 de janeiro de 2025

Documento assinado digitalmente
 **PATRICIA SANTIAGO DE OLIVEIRA PATRICIO**
Data: 29/08/2025 16:24:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício (presidente)

Documento assinado digitalmente
 **ILDEFONSO BINATTI**
Data: 17/01/2025 19:40:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ildfonso Binatti

Documento assinado digitalmente
 **PRISCILA PEREIRA SILVA CALDEIRA**
Data: 17/01/2025 18:52:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Priscila Pereira Silva Caldeira

Documento assinado digitalmente
 **MERCES COELHO DA SILVA**
Data: 20/01/2025 19:34:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Mercês Coelho da Silva

Documento assinado digitalmente
 **ELIANE AYRES**
Data: 21/01/2025 15:18:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Eliane Ayres

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, em especial ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, pela oportunidade de desenvolvimento intelectual e profissional, pelo auxílio financeiro e pela estrutura do Campus Gameleira.

À minha orientadora, Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício, pela paciência e carinho durante tantos anos de monitoria, iniciação científica, conclusão de graduação, mestrado e doutorado. Por ter sido mais que uma orientadora, uma amiga que confiou, direcionou e me apoiou em muitas tomadas de decisão profissionais e pessoais, muito obrigado.

Aos demais professores do programa, em especial aos professores Dr. Patterson Patrício de Souza e Dr. Emerson Fernandes Pedroso, por terem sido fonte de aprendizado dentro e fora das salas de aula.

Aos meus colegas de trabalho, por cada café compartilhado, momentos de descontração e de discussões intelectuais riquíssimas. Não há meio melhor de se desenvolver a pesquisa que escutando opiniões amigas.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e ao Departamento de Química, que me acolheram como um dos seus professores e permitiu um dos momentos de maior evolução em minha carreira até o momento. Obrigado pela paciência e carinho de todos.

Aos meus amigos que saíram comigo para momentos de desabafo e renovação de energias, porque nem só de café vive o homem, a cerveja também ajuda.

À minha família, as pessoas mais importantes na minha vida, agradeço pelo ontem, o hoje e o amanhã. Quem sou é reflexo de cada um deles, avôs, avós, tios (as), primos (a), irmãos, pai e mãe.

RESUMO

EFEITO DA METODOLOGIA DE INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS NO AMIDO VIA PROCESSOS DE EXTRUSÃO

COURA, I. R.; PATRÍCIO, P. S. de O.

O amido é um polímero natural de fácil obtenção e baixo custo que apresenta dificuldades de processamento e resistências químicas e mecânicas que impossibilitam sua aplicação como plástico de *commodities*. Por isso, diversas pesquisas visam modificar as estruturas do amido para aumentar seu leque de aplicações. Um dos reagentes de modificação do amido é o ácido cítrico (AC), diferentes publicações apresentam resultados variados da combinação desses dois materiais sem aprofundamento dos motivos que direcionam essas interações. Com o objetivo de desenvolver novos materiais ambientalmente amigáveis e conhecer a atividade do ácido cítrico e da glicerina na matriz de amido de mandioca, foram produzidos amidos modificados por duas metodologias distintas, estudou-se os produtos finais (filamentos e filmes) e intermediários (em determinadas etapas de processamento), por análises estruturais (teor de amilose:amilopectina, espectroscopia de Infravermelho, cromatografia), térmicas (termogravimetria, DSC), mecânicas (tração) e comportamento hidrofílico (molhabilidade e intumescimento). Ambas as metodologias resultaram em reações químicas e formação de ésteres pela adição de AC ao amido, confirmada pela presença de bandas em 1730 cm^{-1} nos espectros de FTIR. A mudança de ordem de adição dos agentes modificantes ao amido resultou em materiais distintos em relação as propriedades mecânicas e hidrofílicas que sugeriram que o AC, aplicado via Metodologia 1, promoveu plastificação do amido, reduzindo sua resistência mecânica e aumentando a hidrofiliabilidade, enquanto que, aplicado via Metodologia 2, promoveu a reticulação parcial do amido, aumentando sua resistência mecânica e reduzindo sua hidrofiliabilidade. Os resultados apresentados indicaram que, a partir da adição dos mesmos reagentes, é possível produzir diferentes polímeros amigáveis ao meio ambiente, de baixo custo e que apresentem propriedades adequadas às propostas de aplicação.

Palavras-chave: Amido de Mandioca, Amido modificado, Ácido cítrico, Biodegradável.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagem modificada do relatório da UNEP (2021) que ilustra os problemas promovidos pelo lixo marinho e plástico.....	15
Figura 2. Representações da unidade de repetição do amido por (A) projeção de Haworth e (B) fórmula tridimensional.	16
Figura 3. Representações esquemáticas das cadeias organizadas em (A) amilose e (B) amilopectina. Adaptado de BULÉON et al (1998) ⁷	16
Figura 4. Representação das células unitárias para organizações do tipo A à esquerda e do tipo B à direita. Adaptado de BULÉON et al (1998). ⁷	17
Figura 5. Representação da organização de um grânulo formado de amido. Adaptado de BULÉON et al (1998). ⁷	18
Figura 6. Estrutura química da glicerina.....	20
Figura 7. Estrutura química do ácido cítrico.	23
Figura 8. Reação de hidrólise ácida do amido.	23
Figura 9. Reação de reticulação do amido pelo ácido cítrico.	24
Figura 10. Fluxogramas das metodologias de processamento 01 à esquerda e 02 à direita.....	27
Figura 11. Fotografias dos produtos da Metodologia 01 com proporções de AC iguais a (A) 00; (B) 03; (C) 10.	31
Figura 12. Fotografias de ATP _{M1} 10 após 30 dias de armazenamento (A) antes e (B) depois de secagem em estufa.	32
Figura 13. Reação de esterificação entre ácido carboxílico e álcool.	32
Figura 14. Gráfico gerado pela curva de calibração e regressão linear da absorvância das soluções em comprimento de onda igual a 610 nm.	33
Figura 15. Espectros de FTIR dos materiais precursores.	35
Figura 16. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 01 e proporção 00.	36
Figura 17. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 01 e proporção 03.	37
Figura 18. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 01 e proporção 10.	37
Figura 19. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M1-00.	38
Figura 20. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M1-03.	39
Figura 21. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M1-10.	39
Figura 22. Razão entre alturas das bandas em 1722/1650 cm ⁻¹ para os materiais de M1-03.	40

Figura 23. Razão entre alturas das bandas em 1722/1650 cm^{-1} para os materiais de M1-10.	40
Figura 24. Proposta de mecanismo de degradação térmica com quebra da ligação α 1-4.	41
Figura 25. Proposta de mecanismo de degradação térmica com quebra da ligação α 1-6.	41
Figura 26. Valores de razões de absorbâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M1-00.	42
Figura 27. Valores de razões de absorbâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M1-03.	42
Figura 28. Valores de razões de absorbâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M1-10.	43
Figura 29. Cromatogramas dos materiais de M1-00.	44
Figura 30. Cromatogramas dos materiais de M1-03.	45
Figura 31. Cromatogramas dos materiais de M1-10.	45
Figura 32. Curvas de TGA (esquerda) e DTG (direita) dos materiais precursores.	47
Figura 33. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M1-00.	48
Figura 34. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M1-03.	50
Figura 35. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M1-10.	51
Figura 36. Curvas de (A) primeiro aquecimento, (B) resfriamento e (C) segundo aquecimento por DSC dos materiais precursores.	54
Figura 37. Curvas de primeiro aquecimento por DSC para materiais da Metodologia 01.	56
Figura 38. Curvas de resfriamento por DSC dos materiais da Metodologia 01.	57
Figura 39. Curvas do segundo aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 01.	58
Figura 40. Curvas representativas dos ensaios de tração uniaxial para os materiais (a) ATP _{M1} 00, (b) ATP _{M1} 03, (c) ATP _{M1} 10.	59
Figura 41. Frames retirados da análise de molhabilidade dos materiais da Metodologia 01.	60
Figura 42. Fotografias das secções transversais dos filamentos produzidos pela Metodologia 1 (A) antes e (B) depois de submersos em água por 60 minutos. Os teores de AC são indicados pelos números (1) 00; (2) 03 e (3) 10 % em massa. As barras de escala são todas iguais a 5 mm.	61
Figura 43. Fotografias dos produtos da Metodologia 02 com proporções de AC iguais a (A) 00; (B) 03; (C) 10.	62
Figura 44. Fotografias de corpos de prova após armazenamento prolongado de (A) ATP _{M2} 10; (B) ATP _{M2} 03 e (C) ATP _{M1} 10.	63
Figura 45. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 02 e proporção 00.	65

Figura 46. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 02 e proporção 03.	65
Figura 47. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 02 e proporção 10.	66
Figura 48. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M2-00.	66
Figura 49. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M2-03.	67
Figura 50. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M2-10.	67
Figura 51. Razão entre alturas das bandas em $1728/1650\text{ cm}^{-1}$ para os materiais de M2-03.	68
Figura 52. Razão entre alturas das bandas em $1728/1650\text{ cm}^{-1}$ para os materiais de M2-10.	68
Figura 53. Valores de razões de absorbâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M2-00.	69
Figura 54. Valores de razões de absorbâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M2-03.	69
Figura 55. Valores de razões de absorbâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M2-10.	70
Figura 56. Reação de condensação de glicerina em dímero.	70
Figura 57. Espectros de FTIR dos materiais GA e seus precursores.	71
Figura 58. Cromatogramas dos materiais de M2-00.	73
Figura 59. Cromatogramas dos materiais de M2-03.	73
Figura 60. Cromatogramas dos materiais de M2-10.	74
Figura 61. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M2-00.	75
Figura 62. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M2-03.	76
Figura 63. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M2-10.	76
Figura 64. Curvas do segundo aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 02.	81
Figura 65. Curvas representativas dos ensaios de tração uniaxial para os materiais (a) ATP_{M200} , (b) ATP_{M203} , (c) ATP_{M210}	83
Figura 66. Gráficos de barras de tensão máxima dos materiais sobre tração uniaxial.	84
Figura 67. Gráficos de barras de módulo de elasticidade dos materiais sobre tração uniaxial.	85
Figura 68. Gráficos de barras de deformação na ruptura dos materiais sobre tração uniaxial.	86
Figura 69. Frames retirados da análise de molhabilidade dos materiais da Metodologia 02.	87

Figura 70. Fotografias das secções transversais dos filamentos produzidos pela Metodologia 02 (A) antes e (B) depois de submersos em água por 60 minutos. Os teores de AC são indicados pelos números (1) 00; (2) 03 e (3) 10 % em massa. As barras de escala são todas iguais a 5 mm. 88

Figura 71. Gráficos de barras de variação de diâmetro após 30 e 60 minutos de imersão em água dos filamentos. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teores de AC para cada amostra, relativas à uma mistura de 70:30 (m/m) de amido e glicerina.	26
Tabela 2. Massa medidas para produção da curva de calibração.....	28
Tabela 3. Características organolépticas dos filamentos produzidos pela Metodologia 01.	31
Tabela 4. Valores referentes à regressão linear da curva de calibração..	34
Tabela 5. Valores de teor Am:Ap dos materiais produzidos pela Metodologia 01.	34
Tabela 6. Dados dos sinais para as amostras produzidos pela Metodologia 01 em tempos de retenção entre 5 e 15 min.	44
Tabela 7. Dados dos sinais em tempos de retenção entre 15 e 19 min para os materiais de M1-10.	46
Tabela 8. Eventos térmicos da TGA dos materiais precursores.	47
Tabela 9. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à ambiente para os materiais da Metodologia 01.....	49
Tabela 10. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à 150 °C para os materiais da Metodologia 01.....	50
Tabela 11. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à 250 °C para os materiais da Metodologia 01.....	51
Tabela 12. Valores relacionados ao evento térmico de perda de massa de amido para os materiais da Metodologia 01.	52
Tabela 13. Dados dos eventos térmicos do primeiro aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 01.	55
Tabela 14. Dados dos eventos térmicos do segundo aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 01.	57
Tabela 15. Dados de resistência mecânica dos materiais da Metodologia 01.	59
Tabela 16. Valores de ângulo de contato dos materiais da Metodologia 01.	60
Tabela 17. Características organolépticas dos filamentos produzidos pela Metodologia 02.	62
Tabela 18. Valores de teor Am:Ap dos materiais produzidos pela Metodologia 02.	64
Tabela 19. Dados dos sinais para as amostras produzidos pela Metodologia 02 em tempos de retenção entre 5 e 15 min.	72
Tabela 20. Dados dos sinais em tempos de retenção entre 15 e 19 min para os materiais de M2-03 e M2-10.	74
Tabela 21. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à ambiente para os materiais da Metodologia 02.....	77

Tabela 22. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à 150 °C para os materiais da Metodologia 02.	78
Tabela 23. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à 250 °C para os materiais da Metodologia 02.	78
Tabela 24. Valores relacionados ao evento térmico de perda de massa de amido para os materiais da Metodologia 02.	79
Tabela 25. Dados dos eventos térmicos do segundo aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 02.	82
Tabela 26. Dados de resistência mecânica dos materiais da Metodologia 02.	83
Tabela 27. Valores de ângulo de contato dos filmes da Metodologia 02.	87

LISTA DE ABREVIATURAS

UNEP – Programa Ambiental das Nações Unidas (traduzido do inglês)
PBS – Polibutileno succinato
PHB – Poli(3-hidroxibutirato)
Am:Ap – Amilose:Amilopectina
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
TPS – Amido Termoplástico (traduzido do inglês)
PBAT – Poli(butileno adipato co-tereftalato)
DRX – Difração de Raios-X
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
AC – Ácido Cítrico
AN – Amido Nativo
DMSO – Dimetilsulfóxido
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (traduzido do inglês)
GPC – Cromatografia por Permeação em Gel (traduzido do inglês)
FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier (traduzido do inglês)
ATR – Reflectância Total Atenuada (traduzido do inglês)
TGA – Análise Termogravimétrica (traduzido do inglês)
DTG – Termogravimetria Derivada (traduzido do inglês)
UV-Vis – Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível
M1- Metodologia 1
M2- Metodologia 2

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1. Problema Abordado	14
3.2. Amido	15
3.2.1. Amido modificado e agentes modificantes.....	19
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
4.1. Preparo de Amostras.....	26
4.1.1. Metodologia 1	26
4.1.2. Metodologia 2	27
4.1.3. Produção de filmes	27
4.2. Determinação do Teor de Amilose e Amilopectina	28
4.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	29
4.4. Cromatografia por Permeação em Gel.....	29
4.5. Análises Térmicas.....	29
4.6. Tração Uniaxial	30
4.7. Molhabilidade	30
4.8. Intumescimento	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1. Metodologia 1	31
5.1.1. Observações organolépticas	31
5.1.2. Determinação do teor de amilose e amilopectina	33
5.1.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	35
5.1.4. Cromatografia por permeação em gel	43
5.1.5. Análises térmicas	46
5.1.6. Tração uniaxial.....	59
5.1.7. Molhabilidade.....	60
5.1.8. Intumescimento	60
5.2. Metodologia 2	61
5.2.1. Observações organolépticas	61
5.2.2. Determinação do teor de amilose e amilopectina	64

5.2.3.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	64
5.2.4.	Cromatografia por permeação em gel	71
5.2.5.	Análises térmicas	75
5.2.6.	Tração uniaxial.....	82
5.2.7.	Molhabilidade.....	87
5.2.8.	Intumescimento	87
6.	CONCLUSÃO.....	90
7.	REFERÊNCIAS.....	92

1. INTRODUÇÃO

No ano de 2021, o Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP)¹ publicou um relatório sobre o problema causado pelo descarte de plásticos pós consumo e sua acumulação nos oceanos. No documento é relatado que os danos ambientais, sociais e econômicos aumentaram, mesmo após anos de execução de políticas públicas voltadas para a conscientização e incentivo a reciclagem e consumo consciente dos plásticos. Em alguns países, há legislações direcionadas à regulação da utilização de consumíveis “plásticos”, visando redução de seu descarte e acúmulo. Além da reciclagem, o uso de polímeros considerados amigáveis ao meio ambiente, que podem ser classificados como (i) polímeros verdes e (ii) oxi-biodegradáveis, não é uma solução ao problema, após o levantamento de pontos negativos associados ao pós-consumo desses tipos de materiais. A primeira classe citada perdura no ambiente, visto que é estruturalmente similar aos polímeros convencionais. A segunda gera micropartículas, que são reconhecidas como poluentes de alto impacto ao meio ambiente, de tal forma que a utilização de plásticos oxi-biodegradáveis foi proibida nos países participantes da União Europeia em 2019.¹ Sendo assim, o apelo ambiental é uma oportunidade ao desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis e atóxicos (amigáveis ao meio ambiente).

Polímeros amigáveis ao meio ambiente podem ser de origem sintética ou natural. Os materiais sintéticos e biodegradáveis apresentam preços elevados quando comparados aos polímeros usuais e os naturais apresentam propriedades físico-químicas indesejáveis para substituição dos polímeros usuais. Então, há necessidade de estudos que possam oferecer alternativas na direção de solucionar esses entraves.^{2,3}

No âmbito do Brasil, dentre os polímeros naturais, o amido se destaca devido as condições favoráveis de cultivo das suas diversas matérias-primas. Pesquisas que visam à melhoria de suas propriedades, a partir de modificações químicas ou estruturais nas cadeias poliméricas, são desenvolvidas desde a década de 1990. A glicerina é o principal agente modificante que permite o processamento térmico do amido (plastificante), por isso, é utilizada em grande parte de publicações sobre amido modificado.⁴ O ácido cítrico, composto químico de baixo custo e atóxico, também aparece em diferentes pesquisas de modificação do amido; porém, salienta-se que há muitas possibilidades de interações deste com as cadeias poliméricas de amido, sendo o direcionamento e mecanismos reacionais pouco discutidos na literatura atual. Nesse contexto, o estudo de metodologias com possibilidade de auxiliar na elucidação e direcionamento das reações ocorridas do amido, na presença de ácido cítrico e glicerina em diferentes condições reacionais é atrativo, não só para a comunidade científica, mas também para o mercado consumidor.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral é desenvolver materiais poliméricos, biodegradáveis, de baixo custo, a base de amido, além de contribuir na elucidação das espécies químicas formadas no meio reacional entre os agentes modificantes e o amido de mandioca.

Os objetivos específicos são: (i) promover modificações químicas e estruturais no amido de mandioca por metodologias distintas; (ii) estudar suas propriedades a partir de análises organolépticas, estruturais, térmicas, mecânicas e hidrofiliabilidade.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Problema Abordado

Discussões sobre poluição do meio ambiente, principalmente marinho, por descartes plásticos, impulsionaram o desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Mesmo com a possibilidade de reciclagem, o acúmulo de plásticos como lixo marinho aumentou ao longo do tempo. Esse acúmulo gera problemas ambientais, sociais e econômicos que foram apresentados pelo Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP) em 2021.¹

Na Figura 1, retirada e modificada do relatório da UNEP, são apresentados alguns exemplos de como o lixo plástico presente no ambiente marinho promove danos biológicos (danos físicos em animais, intoxicação humana, etc), econômicos (problemas de transporte de mercadorias) e sociais (perdas de patrimônio, áreas recreativas e bem-estar humano). Além dos danos dos macrolásticos que persistem por muitos anos no ambiente (como poluição de áreas de lazer, estrangulamento de animais e emaranhamento em hélices de barcos), os polímeros usuais se degradam ao longo do tempo, reduzindo a dimensão de peças plásticas em microplásticos e nanoplásticos. Os danos causados pela presença de microplásticos, como intoxicação por ingestão direta ou contaminação do ambiente pela liberação de aditivos adicionados às peças originais, são reconhecidos e discutidos de forma a proibir a produção de plásticos de degradação acelerada que não são biodegradáveis. Os danos gerados por partículas menores (nanoplásticos) ainda não foram estabelecidos, sendo necessários os estudos e as medidas de precaução.¹

Na tentativa de apresentar soluções para o problema, algumas alternativas surgiram, como polímeros verdes, oxi-biodegradáveis e biodegradáveis. Sabe-se que materiais classificados como (i) polímeros verdes e (ii) oxi-biodegradáveis, antes reconhecidos como amigáveis ao meio ambiente, não o são de fato. Os polímeros verdes possuem a mesma estrutura que os derivados de petróleo, mas são produzidos por fontes renováveis. Eles apresentam vantagem quanto a redução de emissão de carbono, mas não impactam na redução do acúmulo após o descarte pois perduram no ambiente. Já os polímeros oxi-biodegradáveis, são polímeros usuais aditivados com materiais que promovem a aceleração da degradação no ambiente; eles geram microplásticos, que também resultam em grandes problemas ambientais; por esse motivo, o Parlamento Europeu proibiu o uso de plásticos oxi-biodegradáveis desde 2019.^{1,5}

Os polímeros biodegradáveis são materiais que, na presença de microrganismos, como fungos, bactérias e algas, são completamente degradados em semanas ou meses. Eles podem ser de origem natural; como celulose, lignina e amido; ou sintéticos; como Polibutileno succinato (PBS) e Polihidroxibutirato (PHB); os sintéticos apresentam preços elevados, o que dificulta a substituição aos polímeros derivados de petróleo; enquanto os naturais apresentam propriedades físico-químicas que dificultam seu processamento e são insuficientes para a aplicabilidade.^{3,5}

Nesse contexto, o interesse em desenvolvimento de materiais biodegradáveis baseados em polímeros naturais é uma oportunidade atual

para diversas pesquisas que têm por objetivo melhorar a processabilidade, resistência química e propriedades mecânicas destes, sem perder o apelo ambiental e econômico.

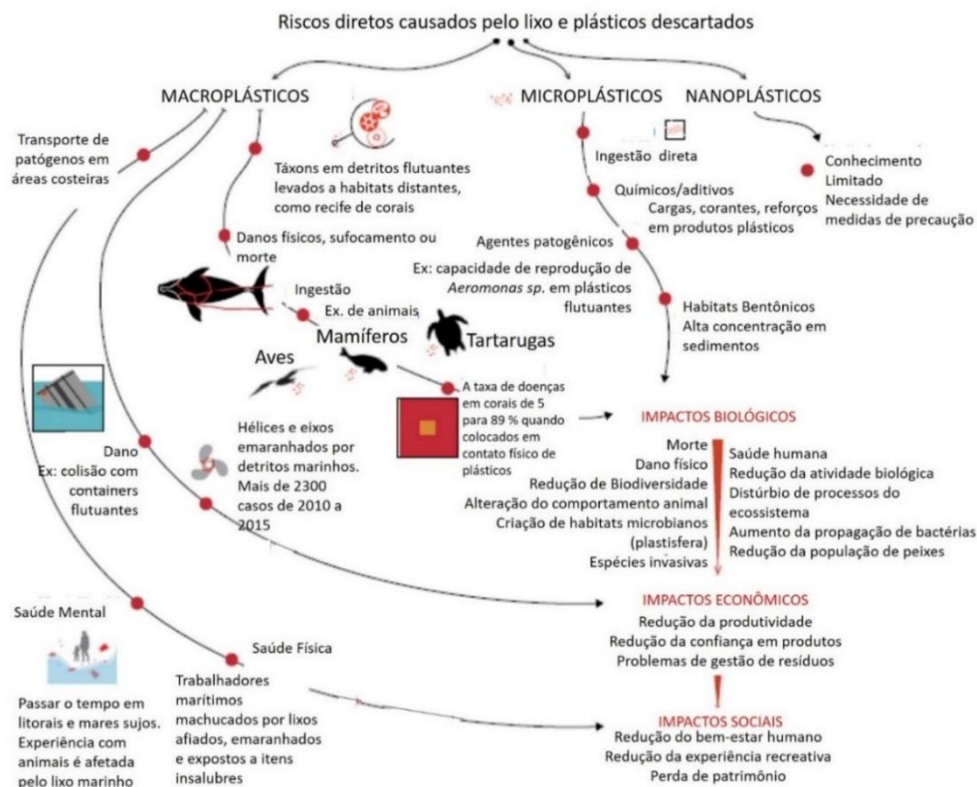


Figura 1. Imagem modificada do relatório da UNEP (2021) que ilustra os problemas promovidos pelo lixo marinho e plástico.

3.2. Amido

O amido é um polímero natural e biodegradável, classificado como polissacarídeo cujo monômero é a α -D-glicose, de fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. Ele é considerado a principal forma de armazenamento de energia em diversas plantas, por isso produzido em abundância.⁶

A estrutura da α -D-glicose é diferenciada pela posição das hidroxilas. Na projeção de Haworth, elas são representadas com orientação alternada exceto nos carbonos 1 e 2, nos quais apresentam a mesma orientação. Observada a estrutura em cadeia, a hidroxila do Carbono 1, se posiciona de forma axial sendo denominada α . A unidade de repetição do amido é apresentada na Figura 2.

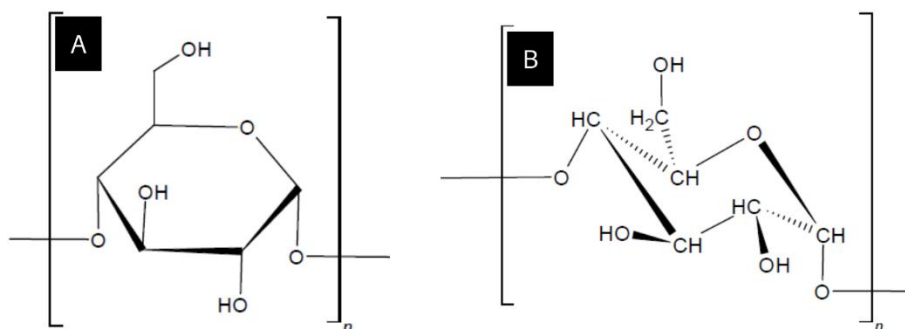


Figura 2. Representações da unidade de repetição do amido por (A) projeção de Haworth e (B) fórmula tridimensional.

As unidades de repetição do amido formam cadeias que se organizam em duas estruturas denominadas amilose e amilopectina (Figura 3). A amilose é uma estrutura polimérica de cadeia linear (apresenta poucas ramificações) em que as unidades de repetição se ligam, em maior proporção, pelo tipo de ligação α 1-4. A amilopectina apresenta maior número de ramificações, formadas pela ligação dos meros do tipo α 1-6. A massa molar média e o grau de polimerização da amilopectina são muito maiores que da amilose, por isso, são determinantes para as principais propriedades físico-químicas e funcionais do amido. A amilopectina pode apresentar maior complexidade de acordo com seu grau de ramificação e os aglomerados de cadeias ramificadas são comumente descritos por um modelo denominado de clusters.^{7,8}

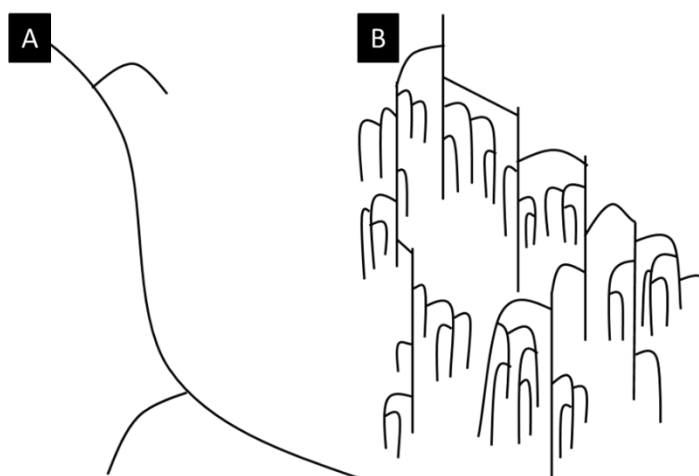


Figura 3. Representações esquemáticas das cadeias organizadas em (A) amilose e (B) amilopectina. Adaptado de BULÉON et al (1998)⁷

A organização das cadeias de amido é complexa. De acordo com a literatura, a amilopectina suporta a estrutura cristalina do amido, apesar da desordem dos *clusters* e dos nós de ramificações. A pressão exercida na amilose pelos *clusters* impede a organização das cadeias lineares dentro dos grãos. As cadeias externas da amilopectina apresentam capacidade de organização em estruturas de hélice, como as estudadas em amidos de alto teor de amilose. Como resultado, o amido é um polímero semicristalino com baixo grau de cristalinidade (entre 17 e 51 %).^{7,8}

As organizações das estruturas na forma de hélice apresentam três conformações cristalinas (células unitárias) possíveis de terem seus parâmetros identificados por difratometria de Raios-X (DRX): (i) célula monoclinica (dois ângulos de 90° e um de $123,5^\circ$; os três eixos com valores próximos de $a=2,124\text{ nm}$, $b=1,172\text{ nm}$, $c=1,069\text{ nm}$) chamada de estrutura do tipo A; (ii) célula hexagonal (dois ângulos de 90° e um de 120° ; os eixos de $a=b=1,85\text{ nm}$, $c=1,04\text{ nm}$) denominada estrutura do tipo B; (iii) célula ortorrômbica (os três ângulos iguais a 90° ; $a=1,37\text{ nm}$, $b=2,37\text{ nm}$, $c=0,805\text{ nm}$) denominada estrutura do tipo V, que é formada quando o amido se complexa com outros compostos, geralmente com lipídeos. A estrutura do tipo V já foi observada em estudos do amido com reagentes que possuem grupos hidroxilas na sua estrutura capazes de realizar interações com as cadeias do amido. Na Figura 4 são ilustradas as células unitárias, os anéis de circunferências representam as estruturas helicoidais vistas de cima. Devida à diferença destas organizações, amidos do tipo A apresentam oito moléculas de água por célula unitária enquanto amidos do tipo B apresentam 36 moléculas de água por célula unitária.^{7,9}

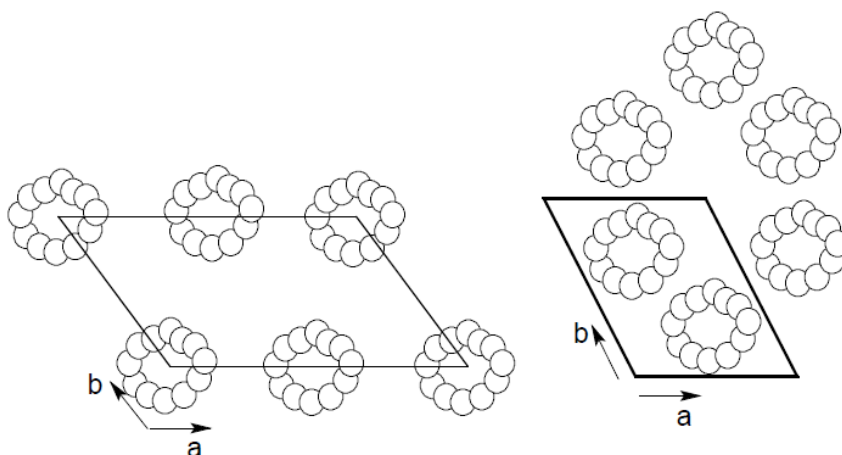


Figura 4. Representação das células unitárias para organizações do tipo A à esquerda e do tipo B à direita. Adaptado de BULÉON et al (1998).⁷

Devida a maior linearidade da amilose, sua conformação em estruturas helicoidais é favorecida, se comparada à amilopectina. Tais estruturas são capazes de formar complexos com o iodo. Na amilopectina, as ramificações reduzem a capacidade de formar estruturas helicoidais e portanto, são menos propensos a formação de complexos com o iodo. Os complexos formados por amilose e amilopectina com o iodo apresentam colorações azul e castanho respectivamente, que permitem a determinação da proporção amilose:amilopectina (Am:Ap) por análise colorimétrica.⁷

O amido apresenta macroestrutura na forma de grânulos com camadas cristalinas e amorfas (Figura 5). Os grânulos apresentam formas diferentes de acordo com a fonte de amido e podem ser observados através de microscopia óptica (dimensões na escala de μm).⁷

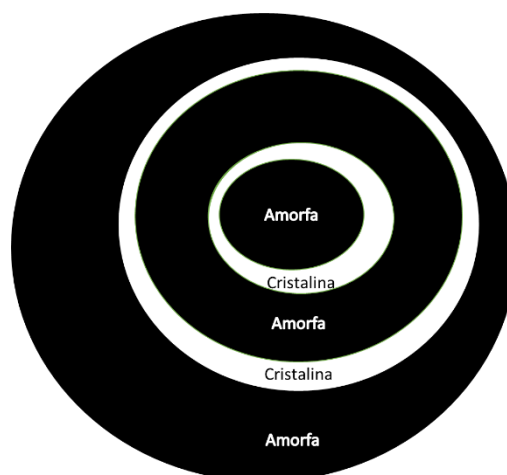


Figura 5. Representação da organização de um grânulo formado de amido. Adaptado de BULÉON et al (1998).⁷

O amido apresenta diferentes organizações estruturais de acordo com a sua fonte de obtenção, como: proporção Am:Ap; grau de polimerização; estruturas cristalinas; grau de cristalinidade. As estruturas cristalinas do tipo A são comumente encontradas em amidos provenientes de cereais, bem como, as do tipo B em amidos provenientes de tubérculos. Nas leguminosas são encontrados os amidos tipo C, estruturas intermediárias entre as outras duas.

Um dos motivos da diversidade das pesquisas com amido é a variedade da fonte vegetal e localizações de cultivo do amido nativo. Alguns exemplos são (i) mandioca no Brasil³ e Tailândia¹⁰; (ii) milho nos EUA¹¹; (iii) ervilha no Canadá^{12,13}. As propriedades estudadas nas diversas fontes bibliográficas demonstram que, mesmo provindo da mesma espécie vegetal, as estruturas de amido apresentam algumas diferenças entre si. Este fato atesta a importância do estudo dos materiais de partida para a reprodutibilidade dos resultados obtidos em pesquisas científicas.^{7,9}

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)¹⁴, existem mais de 4 mil variedades de mandioca no Brasil, devido ao meio de plantio e desenvolvimentos genéticos em pesquisas. Para a indústria de amido as variedades devem apresentar as seguintes características:

“Altos teores de amido nas raízes, polpa branca, córtex e película claros, ausência de cinzas nas raízes, destaque fácil da película, raízes grossas e bem conformadas”.¹⁴

WEERAPOPASIT e PRACHAYAWARAKORN (2019)¹⁰ observaram que o amido de mandioca provindo da Tailândia apresentou proporção Am:Ap igual a 16,4:83,6 %(m/m), DRIES et al (2016)⁹ também estudaram o amido de mandioca, porém, proveniente da Bélgica, que apresentou proporção Am:Ap igual a 17,3:82,7 %(m/m), MOORTHY et al (2006)¹⁵ observaram que o amido de mandioca provindo da Índia apresentou teores de amilose entre 17,4 e 19,0 % em massa, por diferentes metodologias de análise. Estes resultados não apresentam diferenças significativas, porém, MARAN et al (2013)¹⁶ também estudaram amido de mandioca provindo da Índia pela metodologia AOAC (1995) e encontraram a proporção Am:Ap

igual a 27:73 %(m/m) que demonstra a complexidade em se estudar materiais baseados em amido.

Há outras formas de estudos da proporção Am:Ap, como a apresentada por SIMSEK, WHITNEY e OHM (2013)¹⁷. Os autores tiveram por objetivo, desenvolver um método preciso e simples para determinar o teor de Am:Ap e a distribuição de massa molar de amidos de cereais via cromatografia de exclusão de tamanho de alta performance (HPSEC). Estudaram farinhas de trigo comum, ceroso e parcialmente ceroso (os amidos cerosos são ricos em amilopectina) extraídas em dimetilsulfóxido (DMSO) e em solução de ureia e hidróxido de potássio. Os autores observaram três frações separadas pela cromatografia, identificando-as como amilopectina de alta massa molar, amilopectina de baixa massa molar e amilose, sendo que, a terceira não foi observada no amido ceroso. Essas frações foram analisadas por determinação de beta-glucano, amido solúvel e cromatografia por exclusão de tamanho que ratificaram a correlação Am:Ap com a área do pico no gráfico de tempo de retenção por índice de refração. Por fim, através de estudos estatísticos (ANOVA), os autores afirmaram que o método pode substituir métodos de estudo de teor de amilose por precipitação, requerendo quantidades de material cru menores, menor tempo de trabalho e sem necessidade de referências específicas de cada fonte de amido.

De acordo com BULÉON et al (1998)⁷ o grau de cristalinidade do amido observado variou de acordo com sua fonte e hidratação. Foram observadas disparidades entre os resultados descritos por diferentes autores no que se trata da determinação do grau de cristalinidade, que apresentam valores entre 15 e 45 %. Segundo os autores, o amido de mandioca apresentou grau de cristalinidade igual a 24 % quando analisado por hidrólise ácida ou difratometria de Raios-X e 44 % quando analisado por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C. As diferenças podem estar associadas ao uso de diferentes técnicas de análise. O valor maior de cristalinidade determinado pela RMN de ¹³C pode ser devido a identificação de carbonos pertencentes a cristais com imperfeições que podem não ser quantificados por DRX.

Como descrito anteriormente, os polímeros naturais e biodegradáveis, como o amido, possuem propriedades inadequadas para a substituição dos polímeros convencionais. Devida à grande quantidade de grupos hidroxilas no mero do amido, levando à formação de intensas forças inter e intramoleculares, que resultam em degradação térmica sem fusão cristalina do polímero. Essa característica é de alta relevância, pois impossibilita seu processamento térmico de forma direta. Além disso, os grupos de hidroxilas livres na estrutura do amido promovem alta absorção e solubilidade em água, que age no afastamento das cadeias, desorganização das estruturas cristalinas e, como resultado, torna o material maleável e quebradiço.

3.2.1. Amido modificado e agentes modificantes

A “modificação química” do amido é apresentada como forma de torná-lo um material adequado para diversas aplicações pois resulta em melhora de algumas de suas propriedades. Estas modificações são caracterizadas por: (i) alterações na organização de suas cadeias ou (ii) adição de novos grupamentos químicos à cadeia de amido. O amido modificado pode ser

obtido por diversas técnicas como hidrólise ácida¹⁸, plastificação¹⁹, funcionalização¹¹, graftização¹⁰ e reticulação^{20,21}

A plastificação, ocorre quando uma espécie química de baixa massa molar penetra na fase amorfa do amido, reduzindo as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, que resulta em maior mobilidade das cadeias poliméricas e permite o processamento térmico do material. Geralmente ocorre a competição de ligação de hidrogênio entre as hidroxilas do amido e as hidroxilas presentes na estrutura da espécie adicionada. Como não há formações de novas ligações químicas covalentes entre as espécies, ao menos em quantidades significativas, a plastificação não é, de fato, uma modificação química estrutural. A ruptura parcial das interações intermoleculares do amido resulta na redução da temperatura de fusão cristalina, que passa a ser menor que a temperatura de degradação térmica. O produto alcançado nesse caso é denominado amido termoplástico (TPS do inglês). Diversos compostos são utilizados como agentes plastificantes do amido: água, álcoois, açúcares, compostos nitrogenados.²²⁻²⁴

O propano-1,2,3-triol, chamado também de glicerina, cuja estrutura é apresentada na Figura 6, é o principal agente plastificante de amido, promove a redução da quebra dos filmes de TPS durante o armazenamento e manuseio destes, além da alta disponibilidade do reagente. Ele é comumente escolhido para o estudo de amidos termoplásticos obtidos por novas fontes naturais, servindo como referência para comparação com trabalhos anteriores, como fizeram ABERA *et al* (2020)²² que estudaram os filmes termoplásticos de amido de Anchote, tubérculo nativo da Etiópia, produzidos via casting (formação de filme após secagem de uma solução polimérica em uma superfície lisa) com diferentes plastificantes e proporções. Eles comprovaram a possibilidade do uso da nova fonte de amido para a produção de filmes biodegradáveis com propriedades que podem ser controladas pelas diferenças de proporção e estrutura dos plastificantes.

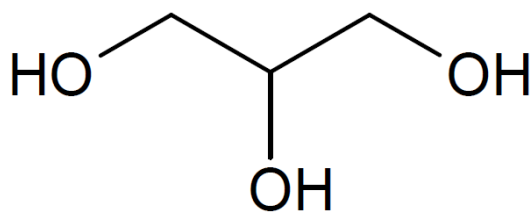


Figura 6. Estrutura química da glicerina

Embora o TPS a base de glicerina seja um material flexível e moldável, possui alta hidrofilicidade, além de contar com problemas adicionais quando se necessita de armazenamento do material, os fenômenos de exsudação e retrogradação. A reorganização das cadeias e o reestabelecimento das forças de interação, culminam na expulsão da glicerina dos emaranhados de cadeias do amido e sua migração para a superfície, ou seja, exsudação da glicerina. A recuperação das interações intercadeia é denominada retrogradação do amido. MA *et al* (2005)⁴ estudaram a utilização de ureia e formamida concomitantemente como plastificantes do amido, devido à propriedade de prevenir a retrogradação apresentada por ambos os agentes quando utilizados isoladamente. Os autores elaboraram uma solução

ureia:formamida na proporção 1:2 em massa e utilizaram como plastificante do amido em diversas proporções amido:solução plastificante. Os produtos com melhores propriedades foram observados quando os autores adicionaram entre 30 e 40 % (m/m) da solução ao amido.

O estudo de mobilidade das cadeias foi realizado por BARAN *et al* (2020)²³ via ressonância magnética nuclear no estado sólido, de ^{13}C e ^1H . Os autores avaliaram o efeito plastificante da formamida e do sorbitol. Pelos valores de tempo de relaxação longitudinal de ^{13}C , confirmaram o caráter amorfo da estrutura e a diferença de mobilidade. Enquanto que a análise de alargamento de linha e giro em torno do ângulo mágico de ^1H demonstrou a baixa mobilidade das cadeias de amido com sorbitol, sugerindo que esse reagente promoveu a reticulação das cadeias de amido.

Reticulação ocorre quando um composto químico, de funcionalidade igual ou maior que 2, reage com duas cadeias de amido promovendo uma nova ligação química entre elas. A reticulação é a formação de ligações cruzadas entre as cadeias, formando uma estrutura tridimensional, amorfa, de baixa viscoelasticidade e disponibilidade (para reações ou solubilização). ROHAN *et al* (2018)²¹ reticularam o amido de milho pela reação com anidrido maleico para produzir matriz de eletrodos de Silício. A reticulação promoveu aumento da estabilidade térmica, aumento de quase 5 vezes na adesão do eletrodo à matriz de amido (imobilizou o Si na estrutura tridimensional de ligações cruzadas). Quando comparado ao amido puro, o amido reticulado melhorou a performance do eletrodo relacionada aos ciclos de carga e descarga. Enquanto os plastificantes reduzem as interações intermoleculares no amido, permitindo a fusão cristalina durante a extrusão, a formação de ligações cruzadas torna o “amido termorrígido” em algumas regiões. O amido modificado, pode apresentar regiões que não sofrem fusão durante a extrusão, visualizadas por técnicas microscópicas como cargas em meio a matriz de amido termoplástico, assim como observado por MA *et al* (2009)¹².

Funcionalização é a inserção novos grupamentos químicos, como ramificação da cadeia principal do amido, que é alcançada pela substituição de uma hidroxila por outra função orgânica. A acetilação, substituição da hidroxila por um grupo $\text{CH}_3\text{CO}-$, pode modificar as interações inter e intramoleculares do amido que resultam em menores permeabilidades ao vapor e solubilidade em água. HALAL *et al* (2017)²⁵ produziram filmes via *casting* de amido de cevada acetilado, a acetilação foi realizada em reator, por dispersão do amido em anidrido acético e solução aquosa de NaOH seguida de precipitação por adição de etanol. Os autores demonstraram que, com baixo grau de substituição, a acetilação reduziu a resistência mecânica e aumenta a solubilidade em água.

Copolimerização gráfica é entendida como a formação de ligação química das cadeias do amido com outra unidade repetitiva, diferente da α -D-glicose. De maneira semelhante à funcionalização, gera-se ramificações na cadeia de amido, com a formação de um polímero (cadeia longa e diferente do amido) e não apenas a adição de uma espécie química de baixa massa molar. WEERAPROPASIT e PRACHAYAWARAKORN (2019)¹⁰ promoveram a co-polimerização do amido com ácido metacrílico, via reação em meio aquoso, atmosfera de nitrogênio e catalisada por persulfato de

potássio, seguida de precipitação pela adição de metanol e secagem do produto. Os pesquisadores utilizaram diferentes tempos de reação e obtiveram extensão da cadeia grafitizada proporcional ao tempo determinado. Plastificaram os polímeros com glicerol, seguido de moldagem de filmes por compressão. Segundo os autores, alguns materiais apresentaram menor absorção de água e maior resistência térmica quando comparados ao amido nativo. Os materiais grafitizados apresentaram superfícies de fratura irregulares, enquanto o amido não grafitizado apresentou superfície homogênea. Os autores vincularam esse fato com a ruptura dos grânulos de amido. Eles afirmaram que os amidos modificados são biodegradáveis, uma vez que as resistências mecânicas, após 5 e 10 dias em solo, sofreram redução. Os autores avaliaram apenas as propriedades mecânicas e afirmaram que essa redução ocorre pela absorção de água presente no solo e pela degradação causada por micro-organismos, que justifica a redução mais intensa das resistências mecânicas dos materiais mais hidrofílicos.

Assim como na plastificação, a glicerina é um dos principais compostos utilizados, os ácidos orgânicos são reagentes muito estudados para modificação química do amido, embora também possam atuar como agentes plastificantes. Os ácidos cítrico, maleico, succínico, são alguns dos ácidos estudados por vários autores em reações com amido para avaliações de parâmetros como, rendimento de reação e relação de modificações nas propriedades finais.^{3,26,27} Dentre estes tipos de reagentes, o ácido cítrico, vem destacando-se nas pesquisas de modificação de amido, devido a sua disponibilidade comercial, baixa toxicidade, sendo inclusive utilizado em produtos alimentícios. O ácido cítrico pode atuar de diferentes formas, como: plastificação, reticulação e esterificação.²⁸ Novamente, promove-se redução das interações do tipo ligação de hidrogênio entre as cadeias de amido, isso aumenta a mobilidade das cadeias e reduz a temperatura de fusão cristalina do material (plastificante interno). Além disso, atua como carga volumosa, que se posiciona entre as cadeias e aumenta a distância entre elas, esse comportamento gera o mesmo efeito de aumento da mobilidade das cadeias (plastificante externo).¹⁹

O ácido cítrico (ácido 2-hidróxi-1,2,3-propanotricarboxílico), possui fórmula $C_6H_8O_7$, apresenta três sítios de ácido carboxílicos e um álcool terciário em sua estrutura (Figura 7). A presença dos grupos hidroxila e carboxila permitem diversas vias reacionais em reações químicas de sínteses de produtos; por isso, é alto o interesse de sua aplicação em diversas indústrias.²⁹

A principal forma de obtenção do ácido cítrico comercial é a fermentação de açúcar por microrganismos, principalmente o *Aspergillus niger*. Apresenta preços muito baixos por quilo de material e inúmeras aplicações em áreas como: alimentícia, farmacêutica, cosmética e química. É reconhecido por apresentar alta solubilidade em água; aroma e sabores agradáveis; além da capacidade de formar complexos. Sua produção global é de mais de 2 milhões de toneladas por ano.^{28,29}

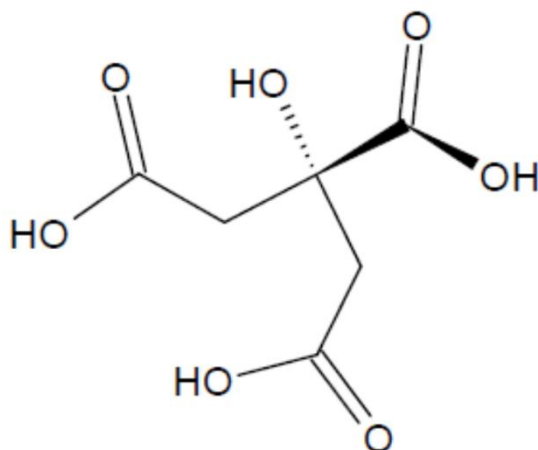


Figura 7. Estrutura química do ácido cítrico.

Segundo KAHAR (2012)¹⁸, o ácido atua como catalisador na hidrólise ácida de amido, gerando duas cadeias de amido menores (Figura 8). A redução da massa molar média do amido aumenta seu índice de fluidez. Outra função que o ácido pode assumir é de agente compatibilizante, pois favorece a dispersão do amido em blendas poliméricas (mistura de dois ou mais polímeros), a partir da redução da tensão interfacial quando misturado a polímeros de estruturas apolares. O aumento da compatibilidade auxilia na produção de blendas poliméricas de amido com polímeros derivados de petróleo (poliolefinas, principalmente).

WING (1996)¹¹ estudou diferentes metodologias para modificar o amido de milho com ácido cítrico; seu objetivo foi reduzir a formação de ligações cruzadas, para funcionalizar o amido pelo processo de esterificação. Com o objetivo de manter uma região de ácido carboxílico e produzir um material com alta capacidade de troca iônica e de baixo custo. Este tipo de material possui alto valor agregado por ser utilizado na remoção de metais pesados em resíduos industriais.

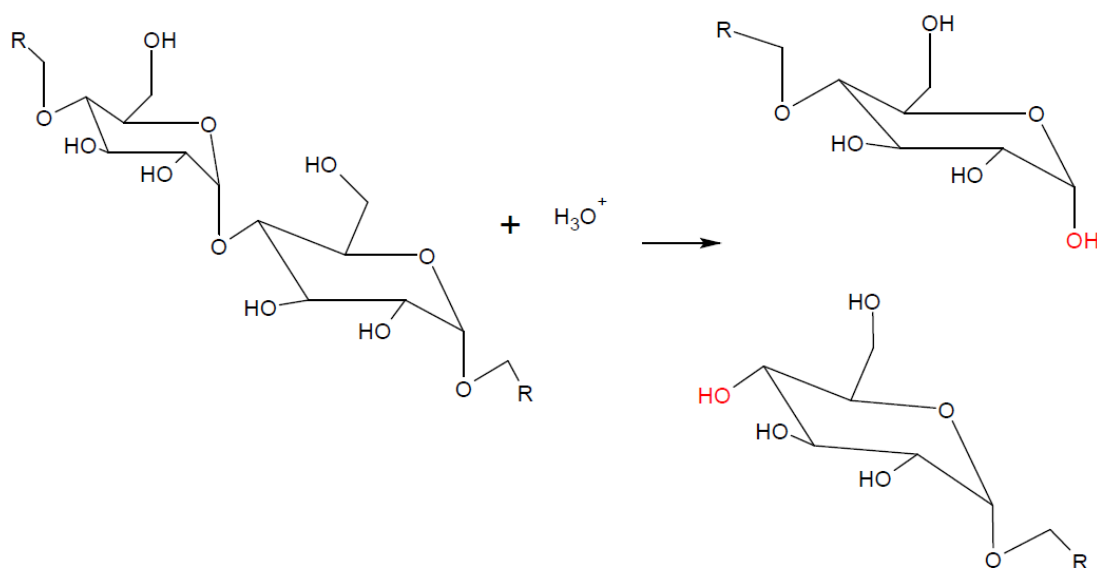


Figura 8. Reação de hidrólise ácida do amido.

A reticulação ocorre quando o ácido cítrico sofre desidratação, transforma-se em anidrido, que reage com a ponta da cadeia de amido, formando o amido citrado com função éster. A partir da repetição do processo de desidratação da função ácido carboxílico da extremidade oposta da cadeia é possível ligar duas cadeias de amido (Figura 9).^{11,28} Esse tipo de reação foi utilizado por OLIVATO et al (2012)³ para promover a compatibilidade do amido com Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), poliéster hidrofóbico. O processo de transesterificação, em que o ácido se liga de um lado ao amido e do outro ao poliéster ao invés de outra cadeia de amido foi realizado via extrusão reativa de única etapa, utilizando o ácido cítrico e anidrido maleico (além da glicerina como plastificante). Os autores observaram a esterificação/transesterificação dos reagentes com os polímeros através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho. REDDY e YANG (2010)²⁰ não observaram mudança do padrão de difração de raio-X para o amido após a reticulação com ácido cítrico.

A formação de ligações cruzadas reduziu o índice de cristalinidade, mesmo com o aumento da intensidade dos sinais observados. Essa observação indicou que as ligações cruzadas geram regiões amorfas com certa orientação.

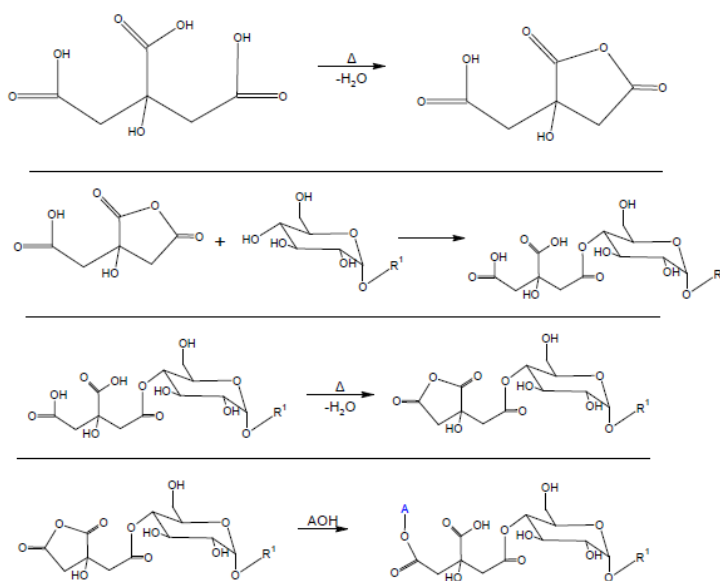


Figura 9. Reação de reticulação do amido pelo ácido cítrico.

SHI et al (2007)¹⁹ realizaram o estudo de calorimetria exploratória diferencial com amidos plastificados com uma mistura de glicerina e ácido cítrico, permitindo a análise direta desses materiais pelo resfriamento (temperatura ambiente até -150 °C) seguido de aquecimento (até 150 °C) em taxa de 20 °C/min que permitiu a análise de transição vítrea e fusão cristalina dos materiais. Os autores observaram uma fusão cristalina de regiões ricas em glicerol, em -65 °C, que não sofreram alteração pela presença do ácido cítrico. A presença de ácido cítrico gerou um pico endotérmico próximo a 150 °C que os autores atribuíram à fusão de ácido cítrico residual e/ou do amido recristalizado. O aumento da concentração de ácido cítrico reduziu a temperatura de transição vítrea dos materiais de 45 °C (sem ácido) até -35 °C (40 % m/m de ácido) devida à redução das

ligações de hidrogênio entre cadeias, afastamento das cadeias pelo plastificante e redução do tamanho das cadeias pela hidrólise ácida, que resultaram na maior mobilidade das cadeias

Enquanto o efeito de um plastificante em um polímero reduz seu módulo de elasticidade e aumenta sua deformação na ruptura, a reticulação promove maior resistência mecânica (tensão à tração) e menor deformação até a ruptura. As análises estatísticas de ensaios mecânicos promovidas por OLIVATO et al (2012)³ demonstraram a redução da deformação até a ruptura e aumento da tensão máxima para o amido modificado com ácido cítrico, que indicou a ação do ácido como agente reticulante das cadeias. Em baixas concentrações o ácido atua como plastificante, aumenta a liberdade das cadeias em se desenrolarem, que resulta em maior ductilidade do material produzido. As ligações cruzadas promovidas pelo ácido cítrico reduzem a mobilidade das cadeias, que resulta em redução da deformação até a ruptura do material. Todavia, o ácido promove aumento da massa molar devido a ligação das cadeias uma com as outras e maior interação intermolecular entre as cadeias, que resulta no aumento da tensão máxima observada no ensaio mecânico.²⁰

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Preparo de Amostras

Foram produzidos amidos modificados por duas metodologias distintas; mantendo as proporções de ácido cítrico (AC) iguais a 0,0; 3,0; 10,0 (m/m) e a proporção de glicerina em 30 % (m/m) em relação ao amido nativo (AN). De acordo com a Tabela 1, foram calculadas as massas de AC para uma mistura de 70:30 (AN:glycerina).

Tabela 1. Teores de AC para cada amostra, relativas à uma mistura de 70:30 (m/m) de amido e glicerina.

Teor de AC (%)	AN (g)	AC (g)	Glicerina (g)	Total (g)
00	70,000	0	30,000	100,000
03	70,000	2,165	30,000	102,165
10	70,000	7,778	30,000	107,778

4.1.1. Metodologia 1

Em três recipientes de polietileno, adicionaram-se $70,000 \pm 0,001$ g (balança semi-analítica Mettler Toledo, modelo PG 203-S) de fécula de mandioca comercial (amido nativo) e ácido cítrico anidro PA (NEON) de acordo com a Tabela 1; homogeneizou-se de forma manual e, em sequência, verteu-se cada mistura em uma bandeja de alumínio. As misturas foram levadas à estufa (Thoth Equipamentos, modelo Th-510-100) a $120,0^\circ\text{C}$ por 1 h.

Após a secagem, as amostras foram nomeadas como AA (ácido + amido) e suas respectivas proporções de AC: AA-00; AA-03 e AA-10. Adicionou-se 30,00 g de Glicerina PA ACS (Anidrol) a cada uma das misturas e homogeneizou-se de forma manual, usando o recipiente moldável (saco de polietileno). Verteu-se as misturas nas respectivas bandejas iniciais e retornou-se à estufa a $100,0^\circ\text{C}$ durante 1 h, os materiais foram identificados como AAG (ácido + amido + glicerina) e suas respectivas proporções de AC: AAG-00; AAG-03 e AAG-10.

Os materiais foram extrudados em extrusora de monorosca com três zonas de aquecimento do canhão e uma matriz de saída para filamentos maciços de 5 mm com aquecimento (Thermo Scientific, modelo Haake PolyLab QC) e modelo de rosca Rheomex 19/25 QC, (19 mm de diâmetro interno e L/D igual a 25). A extrusão foi realizada duas vezes consecutivas: (i) em velocidade 10 rpm e (ii) em velocidade 30 rpm, zona de alimentação em temperatura igual a 90°C , zona central em 125°C , zona de saída em 120°C e matriz de saída em 115°C . Os amidos termoplásticos modificados foram identificados como ATP_{M1} (Amido Termoplástico obtido pela

Metodologia 1) e suas respectivas proporções de AC: ATP_{M1}00; ATP_{M1}03 e ATP_{M1}10.

4.1.2. Metodologia 2

Em três béqueres foram adicionados AC e 30,000 g de glicerina, de acordo com a Tabela 1. As misturas foram levadas à estufa em 180,0 °C por 2 h. As soluções foram resfriadas em estufa desligada, por 1h e identificadas como GA (glicerina + ácido) e suas respectivas proporções de AC: GA-00; GA-03 e GA-10.

Em três recipientes de polietileno, foram adicionadas as soluções (GA) e acrescidas quantidades de amido, previamente seco em estufa, de acordo com as proporções estabelecidas na Tabela 1. Após homogeneização manual, as misturas foram levadas à estufa a 100 °C por 1 h. Os materiais foram identificados como GAA (glicerina + ácido + amido) e suas respectivas proporções de AC: GAA-00; GAA-03 e GAA-10.

Os materiais (GAA) foram extrudados nas mesmas condições apresentadas para a metodologia anterior. Os amidos termoplásticos modificados foram identificados como ATP_{M2}00; ATP_{M2}03 e ATP_{M2}10.

4.1.3. Produção de filmes

Os filamentos de todos os materiais (ATP_M) foram cortados na forma de *pellets* (grãos), usando pelletizador da marca AX-Plásticos, e submetidos a moldagem em prensa hidráulica com aquecimento (Solab, modelo SL11). Os *pellets* foram distribuídos em molde retangular (150x100x1 mm), aplicou-se uma carga de 3 toneladas (aproximadamente 15 MPa) por 5 min com temperatura igual a 115 °C, o equipamento foi desligado e a pressão foi reduzida a 0 MPa por 45 min, colocou-se o molde sobre bancada de granito em temperatura ambiente por 5 min e retirou-se o material final.

A Figura 10 foi utilizada para ilustrar as metodologias de processamento.

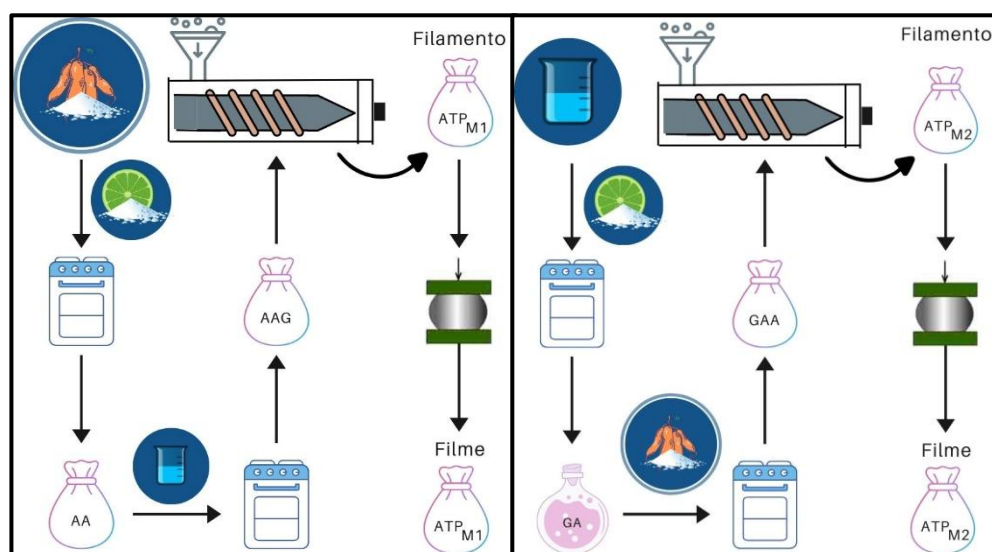


Figura 10. Fluxogramas das metodologias de processamento 01 à esquerda e 02 à direita.

4.2. Determinação do Teor de Amilose e Amilopectina

A partir de padrões de amido com alto teor de amilose (70 %) e com alto teor de amilopectina (99 %), foram produzidas misturas nas proporções amilose:amilopectina (Am:Ap) iguais a 05:95; 15:85; 20:80; 25:75; 35:65; 40:60 em massa. De acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Massa medidas para produção da curva de calibração.

70% Am (g)	99% Ap (g)	Total (g)	Teor de Am (%)
0,006	0,094	0,100	5
0,020	0,080	0,100	15
0,028	0,072	0,100	20
0,035	0,065	0,100	25
0,049	0,051	0,100	35
0,057	0,043	0,100	40

Preparo da solução de iodo: em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 0,200 g de Iodo e 2,000 g de iodeto de potássio, completou-se o volume com água deionizada e reservou-se a solução reagente de Iodo.

Determinação do teor Am:Ap: Dissolveu-se 0,100 g de amido em uma solução de 1 mL de etanol (95 %) e 9 mL de NaOH_(aq) (2 mol/L) sob agitação magnética e temperatura de 95 °C (agitador IKA, modelo RCT Digital S000). A solução foi diluída em balão volumétrico de 100 mL com água deionizada. Retirou-se uma alíquota de 5 mL e misturou-se a 2 mL de solução aquosa 1 mol/L de ácido acético, 2 mL da solução reagente de Iodo e completou-se com água deionizada em balão volumétrico de 100 mL. Repetiu-se o processo para cada material produzido neste trabalho (excetuando-se GA em qualquer proporção).

Sabe-se que o método ideal de estudo é a varredura do espectro de UV-Vis para uma amostra padrão de 100% amilose no intuito de obter o comprimento de onda de absorvância máxima, porém, esse padrão não é acessível; portanto, o valor de 610 nm foi utilizado após o estudo da publicação de WUTTISELA et al (2008)³⁰. Realizou-se a leitura de absorção de todas as amostras em comprimento de onda igual 610 nm em espectrofotômetro de UV-Vis (Bel Photonics, modelo UV-M51).

Os valores de absorção das misturas de padrões foram relacionados com a proporção de amilose conhecida e ajustados por regressão linear. Os valores de teor de amilose das amostras foram obtidos a partir da equação (Eq.1):

$$y = a + b \cdot x$$

$$x = \frac{y-a}{b}$$

Eq. 1

Na qual a e b são constantes obtidas pela regressão, y é o valor de absorvância obtido e x é o teor de amilose. Os teores de amilose foram multiplicados pela proporção de amido para cada material.

4.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os materiais foram analisados em espectrofotômetro (SHIMADZU, modelo IRPrestige-21) usando o equipamento de refletância total atenuada (ATR do inglês *Attenuated Total Reflectance*), as varreduras foram realizadas na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , em triplicatas das amostras, com mesmo número de varreduras (32 *scans*).

Para cada número de onda medido foram obtidos três valores de transmitância, que apresentaram um valor médio e um desvio padrão, o desvio padrão médio foi calculado pela somatória dos desvios de cada número de onda medido dividida pela quantidade de valores de número de onda medidos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram normalizados pela absorbância do sinal referente ao grupo C-H (em número de onda entre 900 e 800 cm^{-1}) e estudados em três regiões principais nas faixas de número de onda: (i) 1200 a 850 cm^{-1} ; (ii) 1840 a 1550 cm^{-1} e (iii) 3800 a 2000 cm^{-1} , pela deconvolução de bandas por método de Gauss. Os tratamentos de dados em gráficos foram realizados no software OriginPro 8.

4.4. Cromatografia por Permeação em Gel

Produziu-se soluções de 500 mg de cada material em 15 mL de dimetilsulfóxido (DMSO), em banho maria por 60 minutos, seguido de repouso por 24 h. Retirou-se alíquotas de 1,5 mL das soluções, que foram diluídas em 23,5 mL de água ultra-pura. Alíquotas destas soluções (2 mg/mL) foram filtradas por filtro de seringa de nylon de 0,45 μm e levadas ao cromatógrafo (SHIMADZU, LC-2030 Plus) com coluna de exclusão de tamanho por fase reversa (PolySep-GFC-P 3000) e detecção por índice de refração (RID) (SHIMADZU, RID-20A). A corrida foi realizada com injeção de 100 μL , fluxo de 0,5 mL/min de água, temperatura da coluna igual a 40 $^{\circ}\text{C}$ e duração de 40 min.

4.5. Análises Térmicas

A análise termogravimétrica (TGA) (SHIMADZU, modelo DTG-60H) foi realizada em atmosfera de N_2 , varredura da temperatura ambiente até 600 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Perkim Elmer, modelo DSC 6000) foi realizada com varredura de temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 150 $^{\circ}\text{C}$, isoterma por 5 min, resfriamento até -50 $^{\circ}\text{C}$ e novo aquecimento até 250 $^{\circ}\text{C}$, a taxa de variação de temperatura foi 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para todas as

varreduras e utilizou-se atmosfera de N₂ com fluxo igual a 50 mL/min durante todo o ensaio.

4.6. Tração Uniaxial

Os filmes foram cortados em corpos de prova do tipo IV, segundo norma ASTM D638-14³¹ e ensaiados em máquina de ensaio universal (Instron, modelo EMIC 23-20) por tração uniaxial, realizada com célula de carga de 0,5 kN, velocidade de deslocamento igual a 50 mm/min.

4.7. Molhabilidade

Os filmes obtidos foram cortados em tiras retangulares e fixados sobre uma superfície lisa. Realizou-se a captura de imagem em vídeo da deposição de uma gota de água deionizada sobre a superfície dos filmes com microscópio digital (HiView Scam, modelo DIGI-Microscope). Os vídeos foram editados, retirou-se o quadro (*frame*) do momento de interação inicial da gota com a superfície e calculou-se os ângulos de contato utilizando o software Image J.

4.8. Intumescimento

Cortou-se filamentos de aproximadamente 1 cm dos materiais, estes foram levados à estufa a 100 °C por 1h. Retirou-se fotos das secções transversais de cada filamento com microscópio digital. Os filamentos foram submersos em 20 mL de água ultrapura por um período de 30 ou 60 minutos (ambos em triplicatas). Retirou-se o excesso de água ao pressionar levemente a amostra contra uma folha de papel toalha e novas fotos das secções transversais dos filamentos foram retiradas. As dimensões das amostras foram determinadas usando o software Image J.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Metodologia 1

5.1.1. Observações organolépticas

Foram feitas fotografias dos produtos finais (filamentos e filmes), apresentadas na Figura 11. As características dos filamentos são apresentadas na Tabela 3. Observado o aumento de diâmetro, mudança de cor, opacidade e forma dos filamentos pela adição de ácido cítrico.

Como um composto hidroxilado, o ácido cítrico pode competir com a água pela interação com as cadeias de amido ou ser complexado pelas estruturas helicoidais, formando estruturas cristalinas do tipo V. Como ácido carboxílico, pode promover reações de hidrólise (atuando como catalisador ácido) ou reagir diretamente com as cadeias poliméricas em reações de esterificação. Apesar de considerar essas interações possíveis paralelamente, elas podem ser favorecidas em detrimento uma das outras, gerando efeitos visuais característicos.

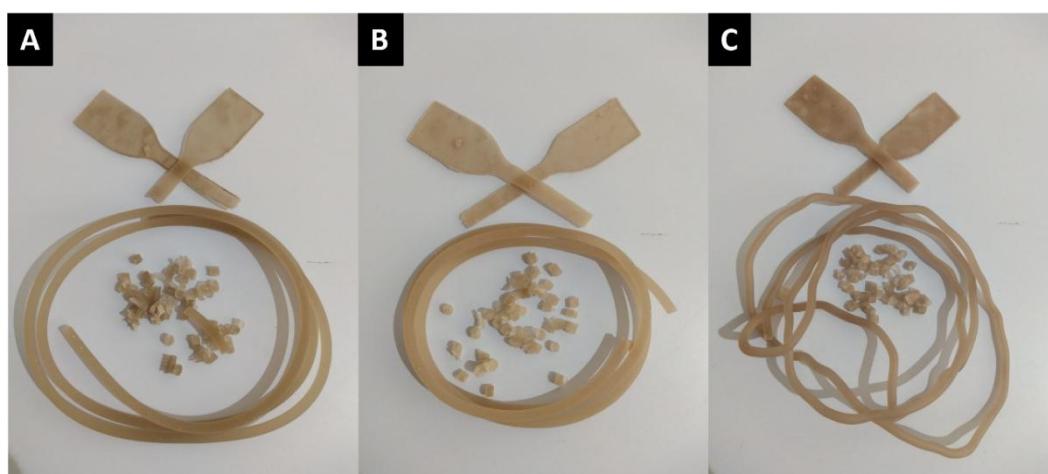


Figura 11. Fotografias dos produtos da Metodologia 01 com proporções de AC iguais a (A) 00; (B) 03; (C) 10.

Tabela 3. Características organolépticas dos filamentos produzidos pela Metodologia 01.

Amostra	ATP _{M1} 00	ATP _{M1} 03	ATP _{M1} 10
Diâmetro	3,3±0,1	3,3±0,1	2,9±0,1
Cor	Amarelo	Rosa claro	Rosa escuro
Opacidade	Translúcido	Opaco	Opaco
Flexibilidade	Flexível	Flexível	Flexível
Aspecto	Liso	Liso	Ondulado

A redução do diâmetro dos filamentos, somente para maior proporção de AC pode ser associada à redução do volume interno ou da distância entre as cadeias. O excesso de AC pode induzir (i) quebra das cadeias poliméricas de amido (comumente associada a hidrólise ácida); (ii) formação de novas fases cristalinas (como estruturas complexadas); (iii) estiramento adicional do polímero ao sair da matriz (em efeito lubrificante).

A mudança de cor pode ser associada a formação de novas estruturas químicas, com grupos cromóforos (duplas conjugadas) ou complexos, semelhante ao que ocorre com o iodo em amilose ou amilopectina. Após um período de armazenamento de 30 dias, ocorreu nova mudança de cor para os materiais com AC. Esses materiais foram levados à estufa em 100 C° por 1 h e retornaram a coloração inicial. Isso indica que a reação entre amido e ácido cítrico por essa metodologia é reversível e está associada à água presente na umidade do ar. Na Figura 12 são apresentadas fotografias desse experimento. A reação de esterificação é reversível, em um processo de hidrólise como mostrado na equação da Figura 13. Mas, a reversibilidade da reação também pode ser associada à competição de interação intermolecular da água com as cadeias de amido em relação ao AC cítrico complexado ao amido.

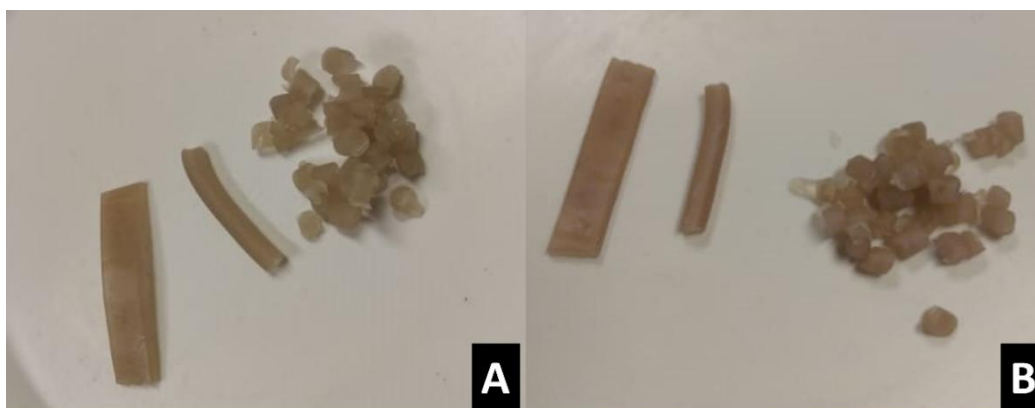


Figura 12. Fotografias de ATP_{M10} após 30 dias de armazenamento (A) antes e (B) depois de secagem em estufa.

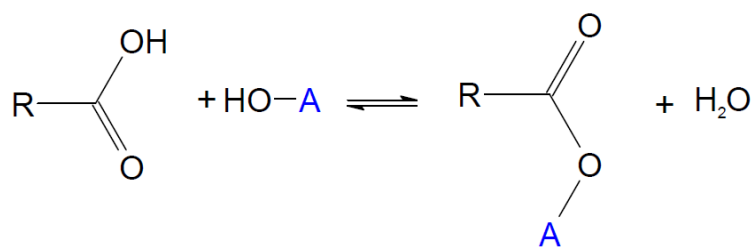


Figura 13. Reação de esterificação entre ácido carboxílico e álcool.

A transparência óptica, ou seja, a capacidade de permitir a passagem de luz, nos polímeros está relacionada à organização das cadeias poliméricas. Uma vez que a luz se dispersa devido a mudança de meio em que se propaga, as fases com diferentes organizações como região amorfa, cristalina, regiões reticuladas ou enoveladas apresentam índices de refração diferentes. A passagem de luz em um polímero semicristalino, por exemplo, resulta em maior espalhamento da luz, caracterizada pela opacidade do

material, enquanto polímeros amorfos apresentam maior translucidez.³² O amido plastificado apresenta maior grau de desordem devida à presença da glicerina afastando as cadeias, o que torna o material mais translúcido.

A opacidade observada pela presença de ácido cítrico nos materiais ATP_{M1}03 e ATP_{M1}10 pode ser justificada pela quebra de cadeias em estruturas menores, capazes de se organizar em fases cristalinas. Também pode sugerir que o reagente atua como nucleante para a formação de novas regiões cristalinas no amido.

A rigidez do material está relacionada à mobilidade de suas cadeias. O comportamento de um material de alta rigidez, isto é, não apresentar grandes deformações quando aplicadas baixas tensões sobre ele, pode ser atribuído a: (i) temperatura de transição vítrea (T_g) acima da temperatura de ensaio (ambiente no caso), (ii) alta densidade de ligações cruzadas ou (iii) alta cristalinidade. Todos os produtos das Metodologias 01 apresentaram flexibilidade, o que permite afirmar que não foram produzidos materiais com alta densidade de ligações cruzadas (termofixos, como resina epóxi ou baquelite, são rígidos e frágeis), e que a temperatura ambiente é superior à temperatura de transição vítrea. Possivelmente, esses materiais não apresentam alto índice de cristalinidade.³³

5.1.2. Determinação do teor de amilose e amilopectina

O gráfico da curva de calibração com regressão linear é apresentado na Figura 14. Enquanto os valores referentes à regressão linear são apresentados na Tabela 4.

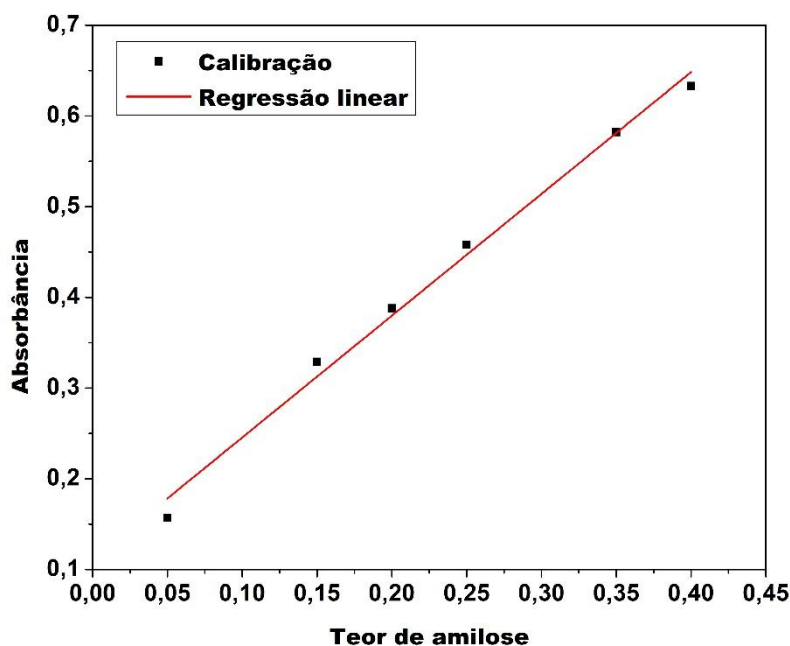


Figura 14. Gráfico gerado pela curva de calibração e regressão linear da absorvância das soluções em comprimento de onda igual a 610 nm.

Tabela 4. Valores referentes à regressão linear da curva de calibração.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>²
0,111	1,343	0,991

Os valores de teor de amilose calculados para os materiais da Metodologia 01 são apresentados na Tabela 5. O amido nativo (AN) apresentou teor de amilose acima de 40 %. O material AA00 é o AN seco em estufa e apresentou menor teor de amilose, próximo aos valores indicados em outras publicações^{7,30,34}. No amido nativo, a presença de água pode facilitar a conformação helicoidal da amilose, que é essencial para a interação com o iodo. Após a secagem, a perda de água pode impedir a formação ideal dessa estrutura, reduzindo o teor detectado.

Tabela 5. Valores de teor Am:Ap dos materiais produzidos pela Metodologia 01.

Amostra	Am:Ap	Amostra	Am:Ap	Amostra	Am:Ap
AA00	22,6 %	AA03	20,5 %	AA10	20,4 %
AAG00	16,2 %	AAG03	19,9 %	AAG10	18,3 %
Filamento00	29,4 %	Filamento03	23,6 %	Filamento10	22,9 %
Filme00	27,2 %	Filme03	22,7 %	Filme10	24,4 %

Verificou-se que a adição de ácido cítrico (de 0 % a 10 % em massa) ao amido promoveu uma redução no teor de amilose aparente. No entanto, essa redução não demonstrou uma relação proporcional com a concentração do ácido cítrico. WUTTISELA *et al* (2008)³⁰ obtiveram proporção Am:Ap aproximada de 22:78, para o amido nativo de mandioca (proveniente da Tailândia). Além disso, eles observaram que a hidrólise ácida promove a redução das cadeias de amilose, impedindo a formação de complexos de iodo com cadeias menores que 6 unidades de glicose. Entretanto, a hidrólise ocorre também em regiões amorfas da amilopectina formando cadeias curtas (com mais de 6 unidades de glicose) que podem formar complexos com o iodo. Assim, quando a hidrólise é menos intensa, não é perceptível a diferença de proporção Am:Ap e quando a hidrólise é intensa, observa-se a redução da proporção de amilose pela diminuição da capacidade de formação de complexo com iodo.

Ao comparar os grupos das amostras AA e AAG observou-se redução dos teores de amilose após a adição de glicerina. Uma vez que compostos hidroxilados formam complexos com as cadeias de amido, essas cadeias estão menos disponíveis para complexação do iodo. Para as amostras conformadas em forma de filme e filamento os teores de amilose foram bem próximos. O processamento térmico promove a disruptura dos grânulos, permitindo a dispersão dos reagentes entre as cadeias da estrutura da amilopectina. A dispersão dos reagentes e aumento da permeabilidade entre as estruturas poliméricas podem explicar o aumento no teor de

amilose, uma vez que os reagentes antes complexados em cadeias de amilose, se encontram entre as cadeias de amilopectina.

5.1.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Todos os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizados em triplicatas e o desvio médio dos valores de transmitância (%) de cada espectro é apresentado no Anexo deste documento. Não foram observados valores altos de desvio padrão médio para nenhum material, que sugere a homogeneidade destes.

Os espectros dos materiais precursores são apresentados na Figura 15. No espectro da glicerina, as bandas, (i) média e larga, em 3296 cm^{-1} , associadas as vibrações de estiramento de ligação O-H e (ii) forte, em 1030 cm^{-1} , referente a ligação C-O de álcool primário.³⁵

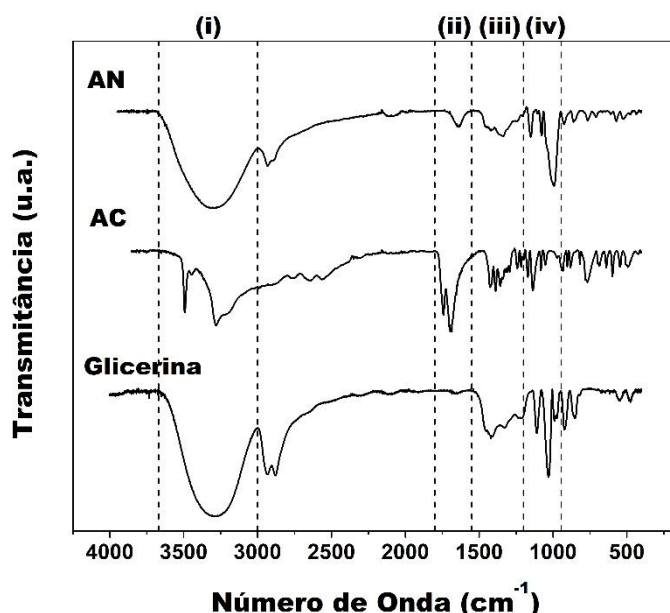


Figura 15. Espectros de FTIR dos materiais precursores.

O espectro de AC apresentou as bandas principais: (i) intensa e larga, na região de 3540 a 2400 cm^{-1} , referente as vibrações de estiramento do grupo hidroxila em ácido carboxílico; (ii) de maior intensidade, em 1690 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico de C=O do grupo ácido; (iii) acopladas na região de 1460 a 1270 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétricos de C=O do grupo ácido; (iv) de média intensidade, em 1140 cm^{-1} , referente as vibrações de estiramento da ligação C-O de álcool terciário.³⁶

As principais bandas para o amido nativo são: (i) banda larga e intensa, na região de 3670 a 3000 cm^{-1} , referentes as vibrações de estiramento do grupo hidroxila; (ii) banda em 1650 cm^{-1} associada as vibrações de deformação da água fortemente ligada ao amido pela sua propriedade hidrofílica; (iii) bandas acopladas na região de 1550 a 1200 cm^{-1} , referentes as vibrações de deformação angular da ligação C-H (1420 cm^{-1}) e deformação angular de ligação O-H (1330 cm^{-1}); (iv) 1200 a 945 cm^{-1} ,

relacionadas as vibrações de estiramento das ligações C-OH (1150 cm^{-1}) e C-O-C (essa região apresenta bandas acopladas referentes as ligações glicosídicas nas regiões amorfas, próximo a 1050 cm^{-1} , regiões cristalinas, próximo a 1020 cm^{-1} , e ao grupo C-O-C no anel, próximo a 995 cm^{-1}). A razão entre as intensidade dos sinais em $1050/1020\text{ cm}^{-1}$ são associadas ao grau de cristalinidade das estruturas poliméricas dos grânulos de amido.⁶

Os espectros dos materiais da Metodologia 01 foram agrupados por proporção de AC e são apresentados na Figura 16 até a Figura 18. Os espectros foram avaliados em relação ao processamento e concentração de AC nos materiais: (i) a banda relacionada à hidroxila em 3290 cm^{-1} ; (ii) duas bandas foram identificadas na região de $1800\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, uma só banda para o amido nativo, relacionada às moléculas de água ligadas (1640 cm^{-1}) e uma nova banda para o amido modificado, relacionada a C=O de éster (1700 cm^{-1}); (iii) quatro bandas foram localizados na região de $1200\text{ - }945\text{ cm}^{-1}$ referentes à ligação C-O de hidroxila (1149 cm^{-1}) e éter da ligação glicosídica, na fase cristalina (1047 cm^{-1}) e na fase amorfa (1022 cm^{-1}), além da banda de éter do anel em 995 cm^{-1} . Realizou-se o estudo de deconvolução de bandas nestas regiões, para compreender as mudanças observadas.

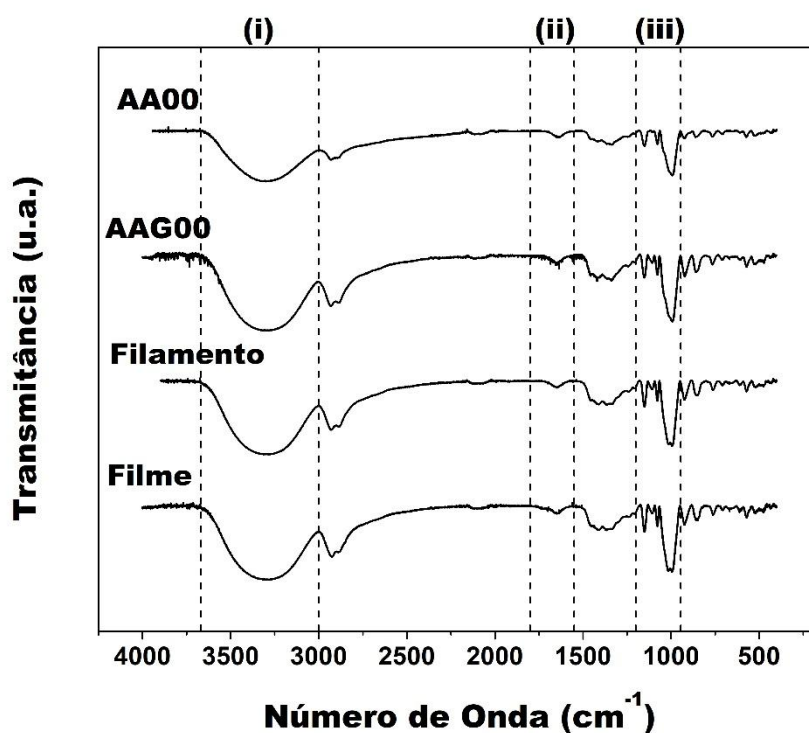


Figura 16. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 01 e proporção 00.

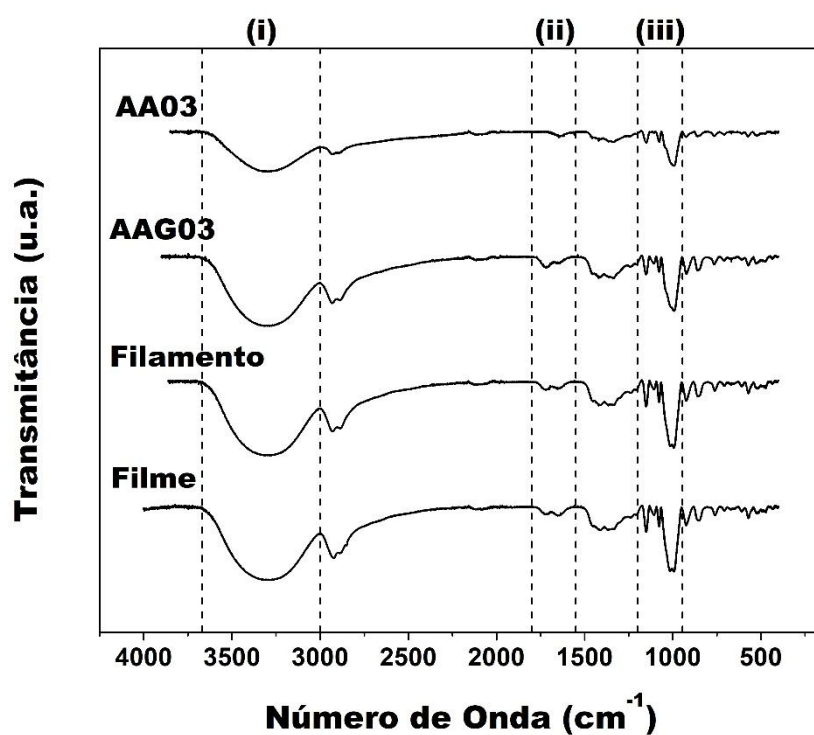


Figura 17. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 01 e proporção 03.

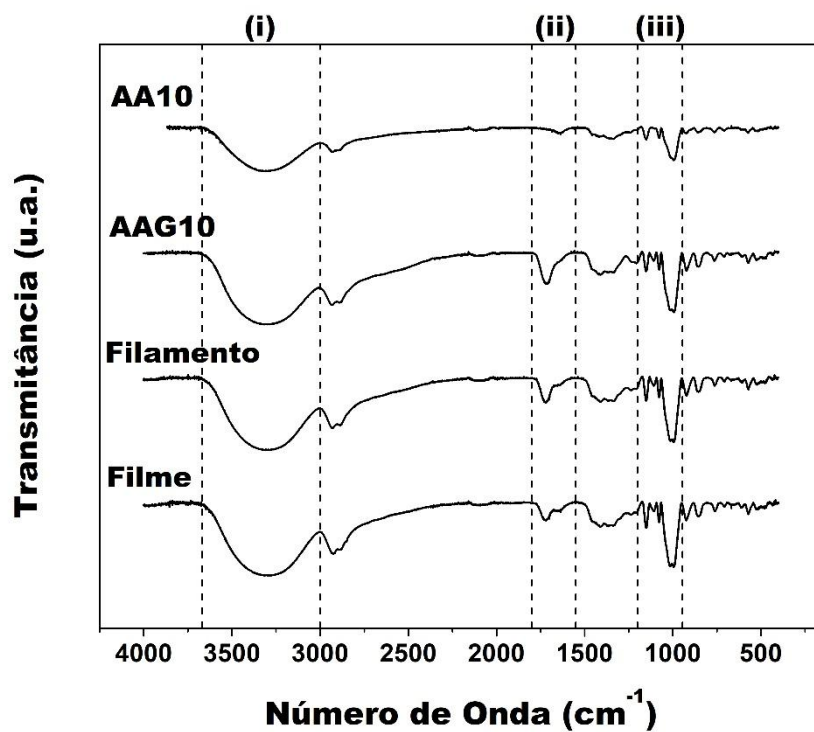


Figura 18. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 01 e proporção 10.

Os valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligações O-H foram dispostos em gráficos de barras, apresentados na Figura 19 até a Figura 21 de acordo com a proporção de AC. O AN apresentou absorbância máxima em 3310 cm^{-1} . Segundo ABERA *et al* (2020)²² o deslocamento para menores valores de número de onda indicam a formação de interações do tipo ligação de hidrogênio mais fortes promovidas pelos plastificantes. Outra observação dos autores para a plastificação com glicerina é o aumento da intensidade da banda devido ao maior número de hidroxilas total. Não foram observadas mudanças significativas entre os valores para os materiais produzidos pela Metodologia 01 com proporções de AC iguais a zero (M1-00) e três por cento (M1-03). A adição de ácido em AA-10 deslocou o centro da banda para valores mais altos de número de onda, indicando maior liberdade das ligações de O-H. Para todos os materiais, a adição de glicerina resultou nas mesmas observações dos autores, os plastificantes realizam interações de ligação de hidrogênio com as cadeias de amido reduzindo a liberdade de vibração da ligação O-H mesmo afastando as cadeias poliméricas. A extrusão dos materiais deslocou a banda para valores próximos entre as diferentes proporções de AC, sugerindo que a fusão cristalina e moldagem do polímero apresenta efeito maior sobre o parâmetro estudado em relação aos agentes modificantes.

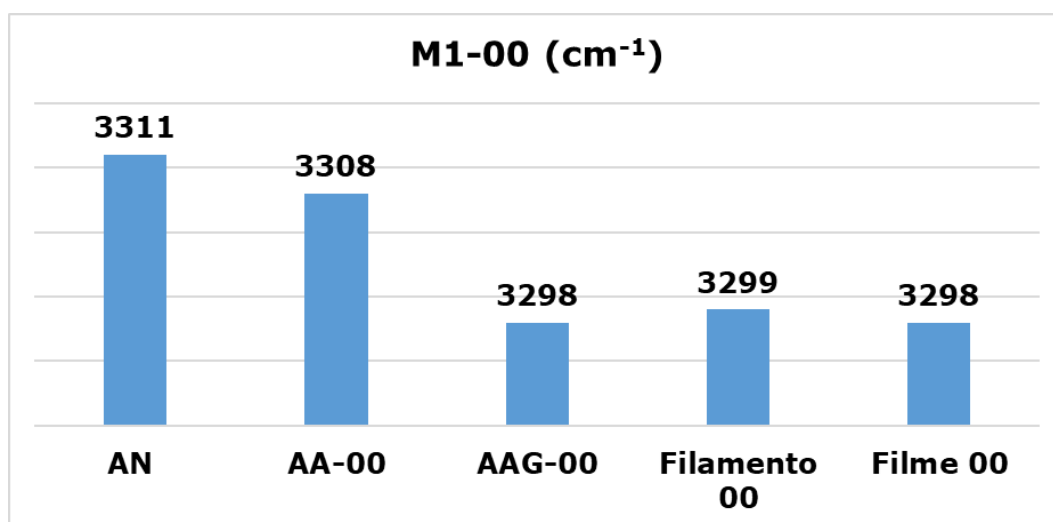


Figura 19. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M1-00.

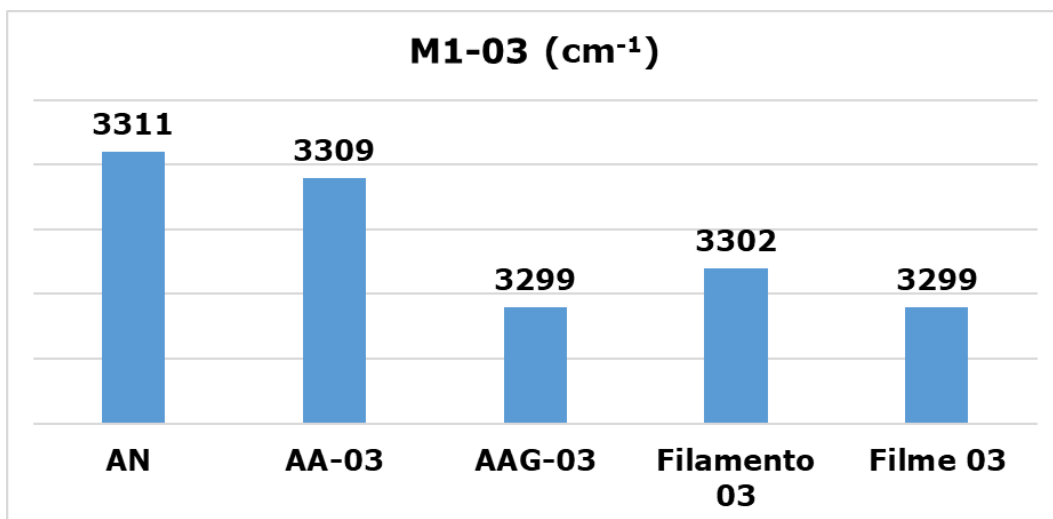


Figura 20. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M1-03.

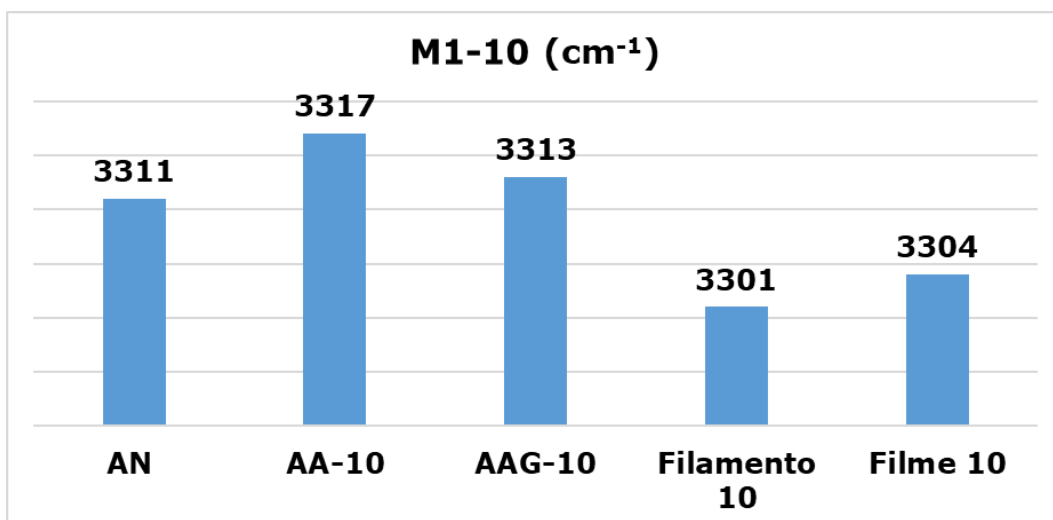


Figura 21. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M1-10.

A banda que ocorre em 1650 cm^{-1} se apresenta em todos os espectros, relacionada a água ligada às cadeias de amido. Outra banda nesta região ocorreu para diversos materiais após a adição de AC. O espectro do ácido puro apresentou centro de banda de estiramento C=O em 1709 cm^{-1} que foi deslocado para número de onda igual a 1722 cm^{-1} . Esse deslocamento é associado à diferença da carbonila de ácido carboxílico para a carbonila de ésteres. Como essas bandas apareceram acopladas, após a deconvolução foram calculadas as razões de altura (absorbância) entre as bandas $1722\text{ cm}^{-1}/1650\text{ cm}^{-1}$. Os resultados são apresentados na forma de gráficos de coluna na Figura 22 e Figura 23.

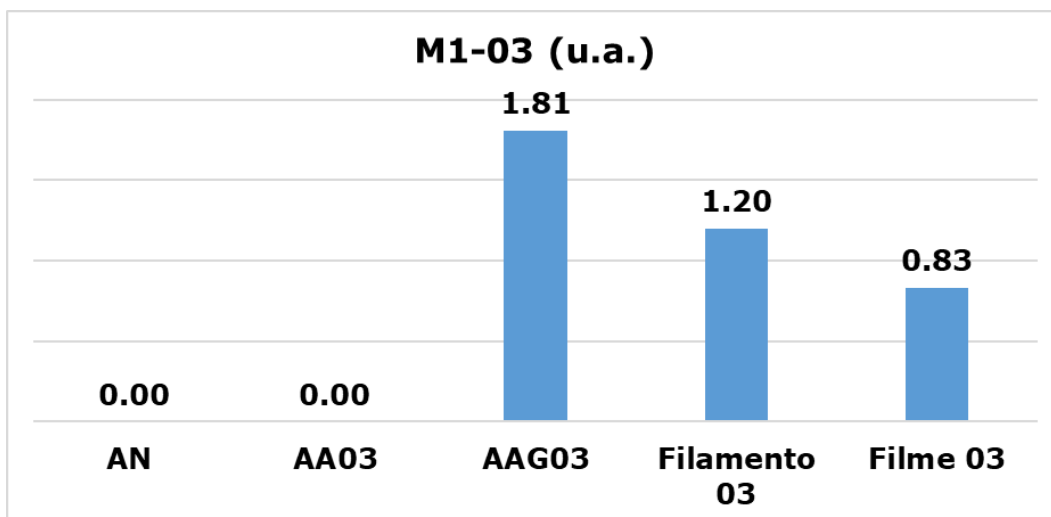


Figura 22. Razão entre alturas das bandas em 1722/1650 cm⁻¹ para os materiais de M1-03.

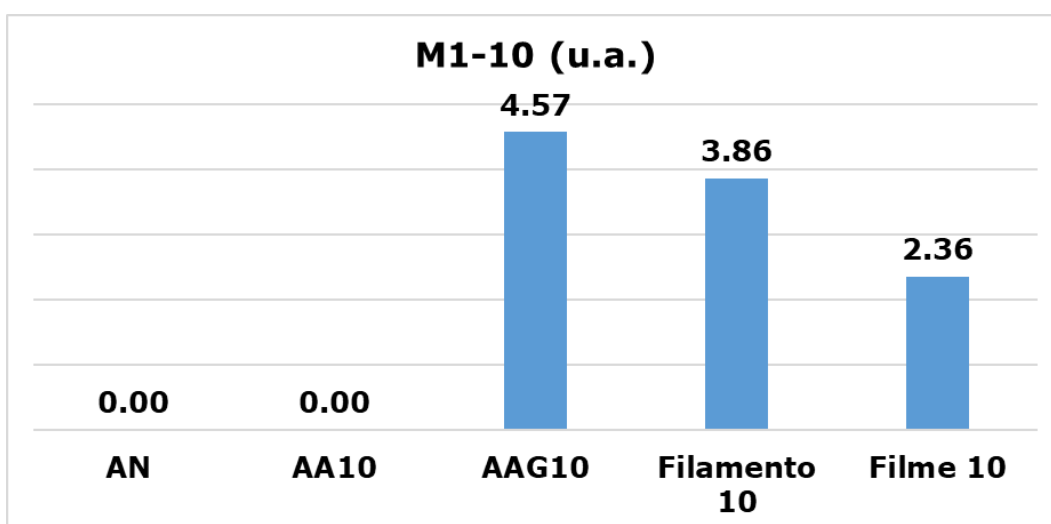


Figura 23. Razão entre alturas das bandas em 1722/1650 cm⁻¹ para os materiais de M1-10.

Os materiais sem adição de AC não apresentaram banda referente à ligação C=O, exceto o filme de M1-00, que apresentou banda em 1724 cm⁻¹. SHI *et al* (2007)¹⁹ estudaram o espectro de absorção na região do infravermelho de amido plastificado por glicerina e ácido cítrico, a banda localizada em 1729 cm⁻¹ foi observada no amido modificado, mas não no espectro dos materiais de partida, os autores vincularam essa banda a ligação C=O de grupos ésteres, que indica a reação de esterificação do ácido com amido, enquanto que o espectro de ácido puro apresentou banda em 1709 cm⁻¹ referente à ligação C=O no ácido livre, os autores não apresentaram a hipótese de que o grupo éster formado pode ser resultado de esterificação entre ácido cítrico e glicerina. No caso do trabalho em questão, é provável que a degradação térmica do amido possa formar carbonilas. A proposta de mecanismo de degradação térmica na presença de oxigênio, formando ligações C=O, é apresentado na Figura 24 e na Figura 25.

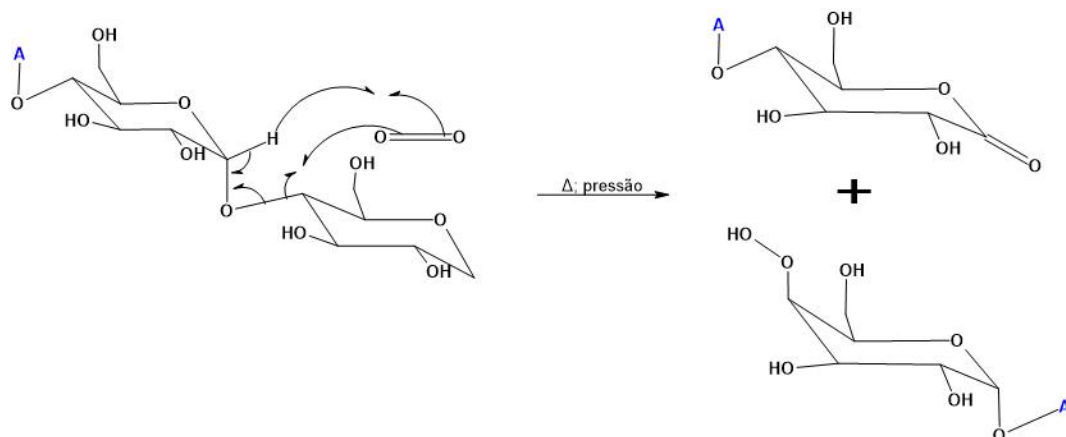


Figura 24. Proposta de mecanismo de degradação térmica com quebra da ligação α 1-4.

As etapas de extrusão e a prensagem de filmes reduziram a intensidade das bandas, o que sugere que as modificações promovidas nas cadeias de amido são instáveis. Hipóteses mais prováveis seriam as de plastificação e funcionalização; na plastificação as interações são mais fracas (intermoleculares); a funcionalização gera pequenas ramificações nas cadeias de amido ligadas pelo grupo éster.^{10,37}

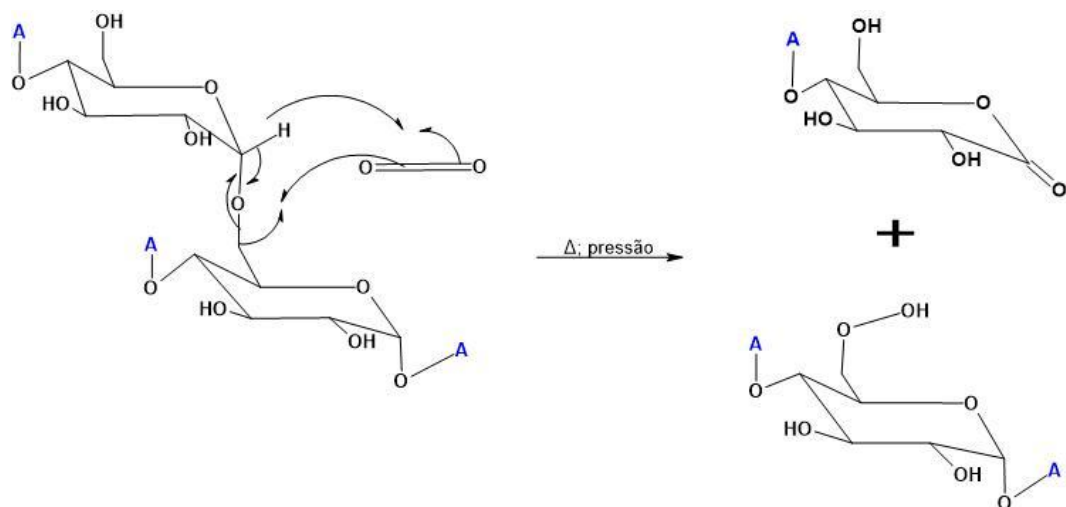


Figura 25. Proposta de mecanismo de degradação térmica com quebra da ligação α 1-6.

De acordo com SEVENOU et al (2002)³⁸ é possível associar bandas no espectro de FTIR de amido à organização de cadeias poliméricas presentes na região externa do grânulo. O elevado grau de cristalinidade na região externa do grânulo resulta em maior resistência aos ataques enzimáticos. Os autores estudaram os amidos de batata, nativo e com alto teor de amilose, e amidos de trigo, nativo e ceroso (alto teor de amilopectina). As razões entre absorbâncias de bandas com número de onda 1047; 1022 e 995 cm^{-1} foram analisadas de duas formas: (i) 1045/1022 e (ii) 1022/995 considerando que a banda em 1022 cm^{-1} se refere à região amorfa e as demais, à cristalina; o amido hidrolisado (alto grau de organização) apresentou 1045/1022 > 1,5 e 1022/995 < 0,2. Enquanto que o

gelatinizado (baixo grau de organização) apresentou razões iguais a 0,3 e 2,5 respectivamente.

O estudo de cristalinidade aparente na região externa dos grânulos de amido foi realizado pela avaliação das razões das intensidades de bandas em 1040 e 1020 cm^{-1} , apresentado na Figura 26 até Figura 28. Esse estudo deve ser complementado por análises de Difração de raios-X e microscopia óptica com luz polarizada, mas é interessante para fins de comparação com trabalhos descritos na literatura, além de ser um processo mais simples, disponível e barato. O amido in natura apresentou valor da razão de absorbância das bandas próximo a 0,20 com aumento do valor para 0,65 após a secagem (AA00), que indica que a umidade presente no AN atua levemente como plastificante. A secagem com presença de glicerina (AAG00) elevou estes valores, efeito que pode ser relacionado à formação de estruturas cristalinas pela complexação da glicerina ao amido.

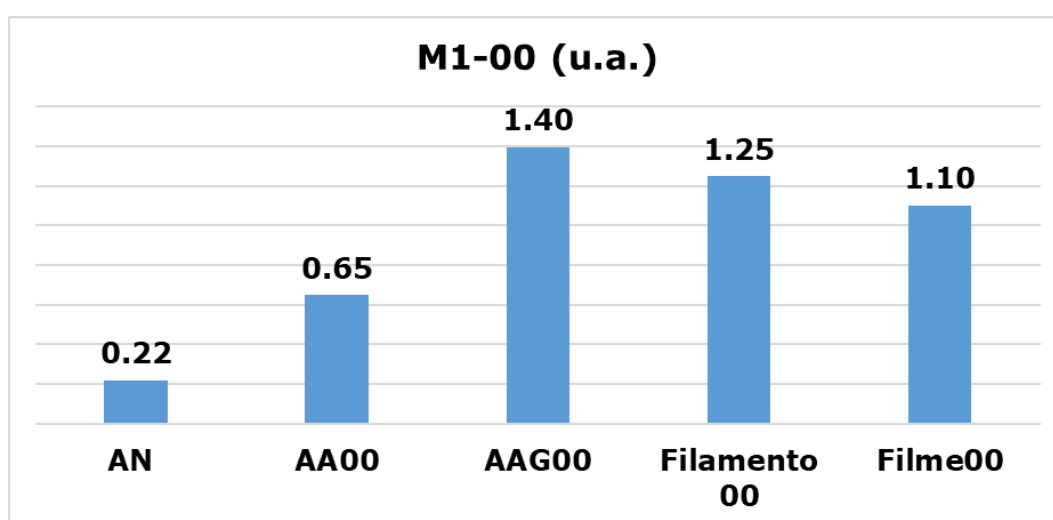


Figura 26. Valores de razões de absorbâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M1-00.

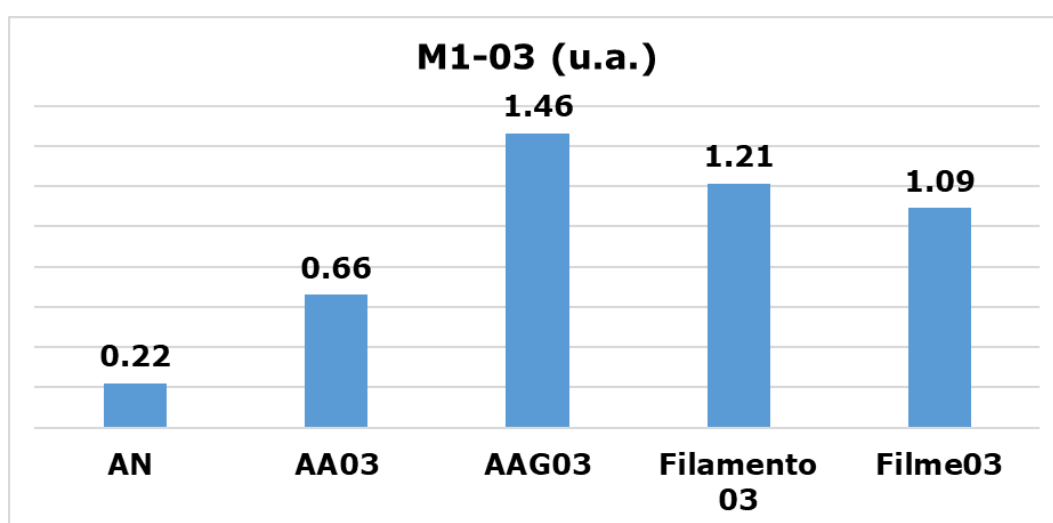


Figura 27. Valores de razões de absorbâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M1-03.

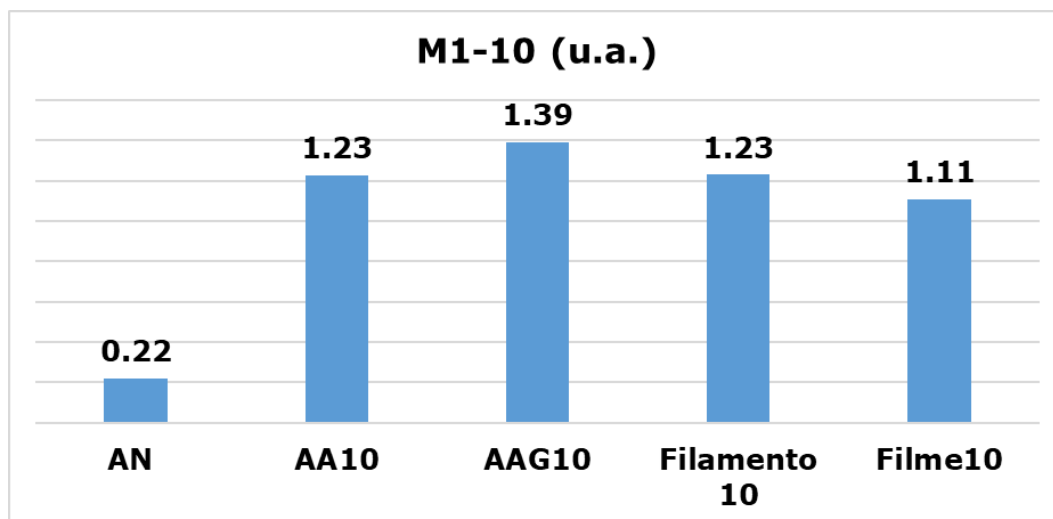


Figura 28. Valores de razões de absorvâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M1-10.

A presença de AC aumentou a organização aparente antes do processamento térmico. Assim como a glicerina, o ácido pode ser complexado pelo amido. Observou-se que todos os materiais apresentaram menor cristalinidade após o processamento. O processamento combina cisalhamento, aquecimento e pressão, que desestruturam os grânulos e facilitam a ocorrência de reações químicas entre os agentes, modificando a estrutura do material final.

5.1.4. Cromatografia por permeação em gel

Segundo SIMSEK, WHITNEY e OHM (2013)¹⁷, a cromatografia por permeação em gel realizada para amido de trigo gera sinais que podem ser associados às estruturas de amilose, com maiores tempos de retenção, e estruturas de amilopectina, com menores tempos de retenção. Estes sinais ainda podem ser múltiplos e acoplados, associados a variações do tamanho de cadeias.

Foram observadas duas regiões bem separadas nos cromatogramas, com maiores e menores tempos de retenção. A região com tempo de retenção entre 5 e 15 min apresentou sinais acoplados que podem ser relacionados a cadeias de amido. Estes sinais foram separados e avaliados pela altura relativa. Enquanto a região de 15 a 21 min apresentou sinais relacionados às moléculas menores, principalmente a glicerina em 19,7 min. Foi feito o estudo por deconvolução de sinais para avaliar os resultados, os valores são apresentados na Tabela 6 e Tabela.

Os cromatogramas dos materiais de M1-00 são apresentados na Figura 29. Observaram-se 4 sinais, em tempos iguais a (i) 7,5 min; (ii) 9,0 min; (iii) 9,8 min e (iv) 11,2 min. O primeiro apresentou maior intensidade e foi relacionado a cadeias longas de amilopectina. Ao longo do processamento ocorreu deslocamento do segundo sinal para tempos de retenção menores e aumento de sua intensidade. Inferiu-se que durante o processamento ocorre cisão de cadeias de amilopectina, gerando clusters menores. O segundo e terceiro sinais foram associados a clusters menores, enquanto o quarto sinal foi relacionado a cadeias de amilose e apresentou intensidade considerável (acima de 40%).

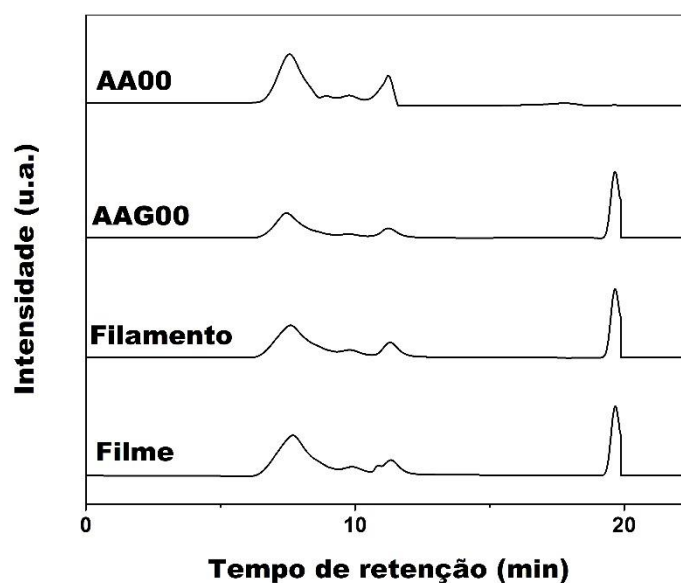


Figura 29. Cromatogramas dos materiais de M1-00.

Tabela 6. Dados dos sinais para as amostras produzidos pela Metodologia 01 em tempos de retenção entre 5 e 15 min.

Amostra	Ap(alta massa)		Ap(intermediária)		Ap(baixa massa)		Amilose	
	Tempo (min)	Altura relativa (%)	Tempo (min)	Altura relativa (%)	Tempo (min)	Altura relativa (%)	Tempo (min)	Altura relativa (%)
AA00	7,6	100	9,0	4	9,8	17	11,2	56
AAG00	7,4	100	8,0	35	9,7	13	11,3	44
Filam00	7,5	100	8,3	30	9,8	20	11,3	52
Filme00	7,6	100	8,5	19	9,9	18	11,3	41
AA03	7,3	100	8,9	5	9,5	4	11,3	21
AAG03	6,9	42	7,8	100	8,6	62	10,0	13
Filam03	8,1	63	9,0	100	10,5	7	13,8	7
Filme03	8,1	53	9,1	100	10,5	9	13,7	8
AA10	7,7	100	9,2	10	-	-	11,4	16
AAG10	8,5	100	-	-	-	-	14,3	29
Filam10	8,0	25	9,2	100	9,7	79	-	-
Filme10	8,0	19	8,9	34	9,7	100	14,3	6

Observou-se para os materiais M1-03 (Figura 30) o aumento da intensidade para o sinal com retenção de 9,0 min e aumento do tempo de retenção para os sinais após o processamento, indicando a quebra das cadeias em cadeias de menor massa molar. De forma semelhante, os materiais M1-10 (Figura 31) apresentaram deslocamento do sinal principal para tempos de retenção maiores com o processamento.

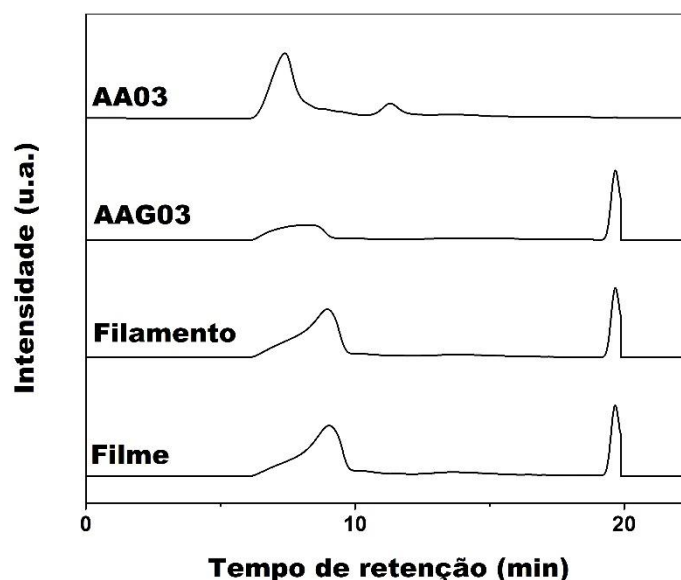


Figura 30. Cromatogramas dos materiais de M1-03.

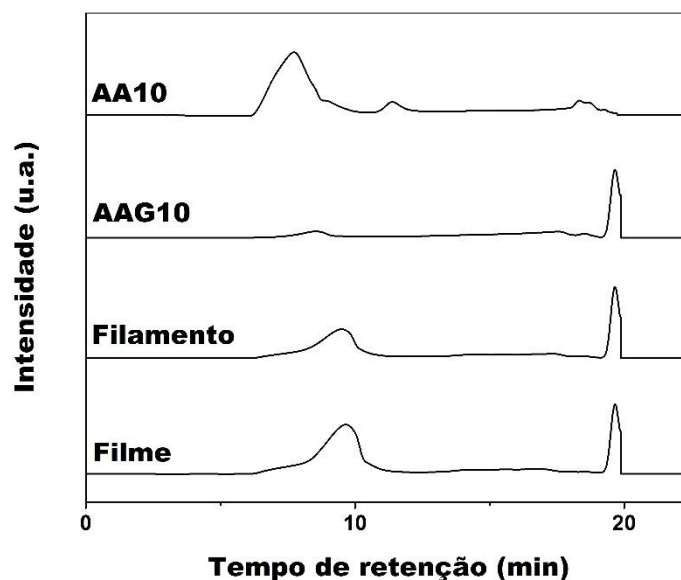


Figura 31. Cromatogramas dos materiais de M1-10.

A adição de glicerina resultou em sinal de maior intensidade com tempo de retenção igual a 19,7 min para todos os materiais, que foi relacionado à glicerina livre atuando como plastificante. Este sinal não foi deslocado por

nenhum material, porém, outros sinais com tempos de retenção próximos surgiram para os materiais M1-10. Os valores são apresentados na Tabela 7. O sinal em 18,5 min foi relacionado ao AC livre, pois foi observado no cromatograma de AA-10. Sinais próximos de 17 min foram relacionados a produção de moléculas derivadas da esterificação de AC e glicerina. Por fim, sinais com tempos de retenção próximos a 16 min foram relacionados a oligômeros provenientes da quebra das cadeias de amido, promovidos pelo excesso de ácido na Metodologia 01.

Tabela 7. Dados dos sinais em tempos de retenção entre 15 e 19 min para os materiais de M1-10.

Amostra	Tempo (min)	Altura relativa (%)	Tempo (min)	Altura relativa (%)	Tempo (min)	Altura relativa (%)
AA10	-	-	18,3	15	18,7	12
AAG10	16,1	43	17,3	62	-	-
Filam10	16,1	32	-	-	-	-
Filme10	15,7	5	16,9	7	-	-

5.1.5. Análises térmicas

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e suas respectivas derivadas primeiras (DTG) dos materiais precursores são apresentadas na Figura 32. A curva de TGA de AC apresentou perda de massa em etapa única. Já para a glicerina, foi observada perda de massa dividida em eventos térmicos, relacionados a: (i) perda de umidade; (ii) degradação térmica da estrutura química da glicerina, evento térmico principal; e (iii) um evento menor, acoplado ao evento principal, que pode sugerir a formação de moléculas de maior massa molar a partir de duas ou mais moléculas de glicerina.³⁹ O AN apresentou dois eventos bem definidos: (i) o primeiro foi relacionado a perda de umidade do amido, aproximadamente 12,4 % de sua massa; (ii) o segundo associado a degradação térmica do amido. Observou-se também uma perda de massa contínua após o segundo evento na análise de amido, mas, não foi possível identificá-lo pela derivada primeira da curva. As temperaturas e perdas de massa de cada evento térmico são apresentadas na Tabela 8.

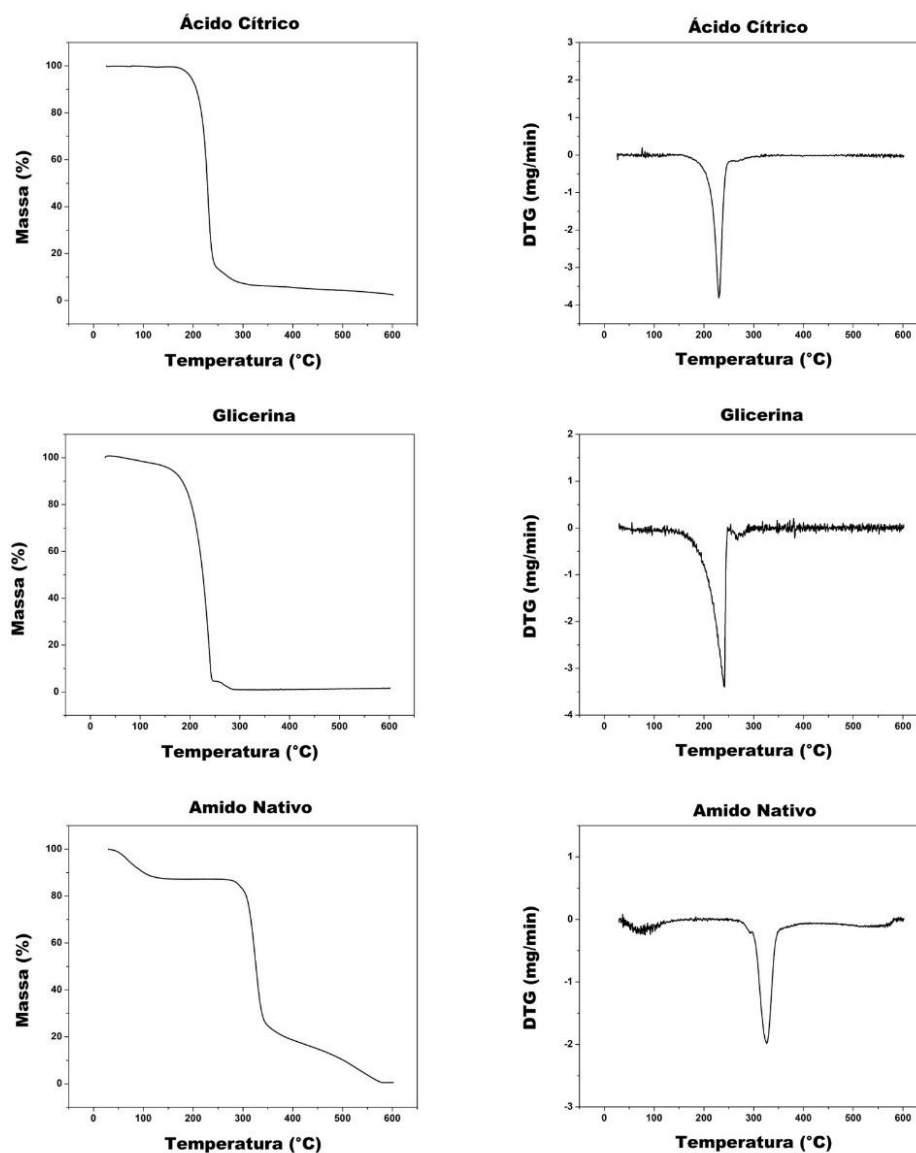


Figura 32. Curvas de TGA (esquerda) e DTG (direita) dos materiais precursores.

Tabela 8. Eventos térmicos da TGA dos materiais precursores.

Amostras	Evento 1 (°C)			Evento 2 (°C)		
	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Δ _{massa} (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Δ _{massa} (%)
AC	159,1	230,0	92,9	-	-	-
Glicerina	51,2	241,3	95,9	248,1	268,7	3,7
AN	32,4	82,0	12,4	298,3	326,3	58,2

As curvas de TGA e suas respectivas DTG dos materiais da Metodologia 01 são apresentadas na Figura 33 até a Figura 35. Por DTG foram observados até 4 eventos térmicos para os materiais relacionados a (i) perda de umidade em temperaturas próximas à ambiente (Tabela 9); (ii) perda de água fortemente ligada aos materiais em temperaturas um pouco acima da ebulição da água (Tabela 10); (iii) degradação de aditivos ou cadeias poliméricas menores de amido em temperaturas entre 200 e 250 °C (Tabela 11); (iv) evento com maior perda de massa relacionado à degradação térmica das cadeias poliméricas em maior proporção (Tabela 12).

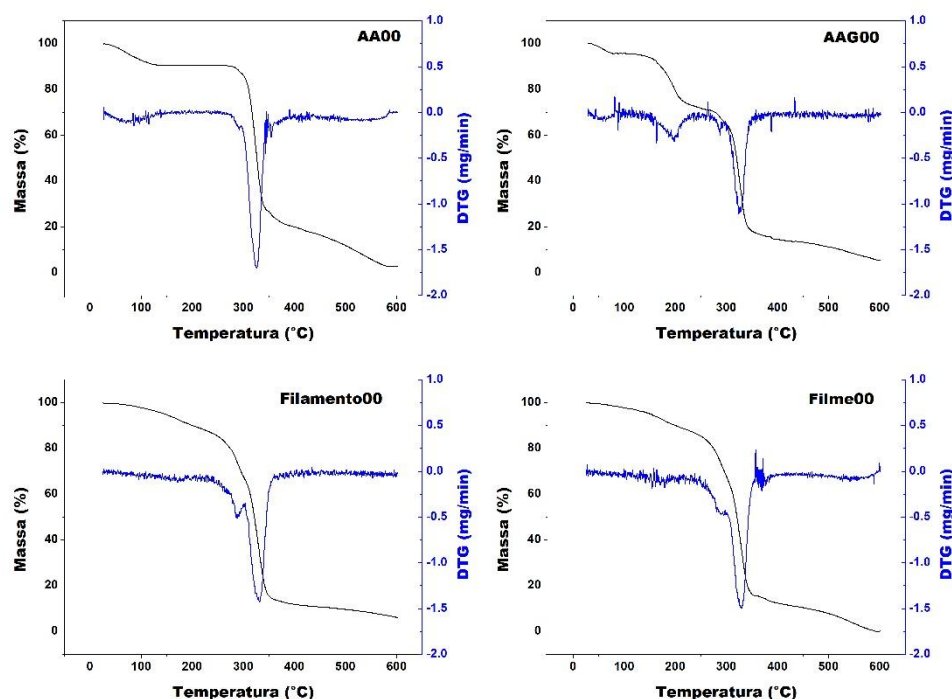


Figura 33. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M1-00.

Observados os materiais de M1-00, antes da extrusão, as curvas apresentaram eventos térmicos com contribuições prioritárias dos componentes separados: (i) umidade; (ii) glicerina; (iii) amido. Após a extrusão, os materiais apresentaram uma perda de massa contínua em ampla faixa de temperatura durante o aquecimento inicial. O acoplamento dos eventos de perda de umidade e degradação da glicerina livre não foram identificados pela DTG. Porém, um sinal de baixa intensidade foi observado próximo ao evento principal, esse sinal pode ser relacionado à degradação da glicerina ligada ao amido. A hipótese que a glicerina atua como uma barreira térmica, dificultando a difusão do calor. Uma vez que a perda contínua após o evento principal é menos intensa que no amido puro, resultando em uma maior massa residual em 600 °C. Destaca-se a exceção do Filme 00. Uma das possibilidades é a exsudação da glicerina no processo de prensagem.

Tabela 9. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à ambiente para os materiais da Metodologia 01.

Grupo	Amostra	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	Δ_{massa} (%)
ATP_{M100}	AA00	29,6	83,8	9,3
	AAG00	35,3	87,6	4,4
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M103}	AA03	35,7	85,1	6,9
	AAG03	28,7	64,5	6,1
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M110}	AA10	32,8	71,5	7,8
	AAG10	29,0	69,9	7,7
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-

Todos os materiais deixaram de apresentar o evento térmico inicial após o processamento térmico. Este resultado indica a diminuição da higroscopia dos materiais, devido à redução da interação superficial com moléculas de água. No entanto, isso não impede que moléculas de água estejam presentes entre as estruturas poliméricas atuando como plastificantes. As mudanças superficiais são esperadas pois as estruturas macromoleculares do amido são organizadas em fases cristalinas e grânulos. Essas estruturas reduzem a permeabilidade de outras moléculas e consequentemente afetam as reações químicas entre os reagentes. Portanto, as modificações no amido, em processos que não envolvem a dissolução dele em solventes, ocorrem preferencialmente em regiões externas das cadeias de amilopectina. O segundo evento foi observado somente para os materiais com glicerina, por tanto, relacionado à sua degradação térmica.

Tabela 10. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à 150 °C para os materiais da Metodologia 01.

Grupo	Amostra	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Δ _{massa} (%)
ATP_{M100}	AA00	-	-	-
	AAG00	131,3	197,8	23,4
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M103}	AA03	-	-	-
	AAG03	145,3	204,7	18,9
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M110}	AA10	-	-	-
	AAG10	143,9	201,0	9,7
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-

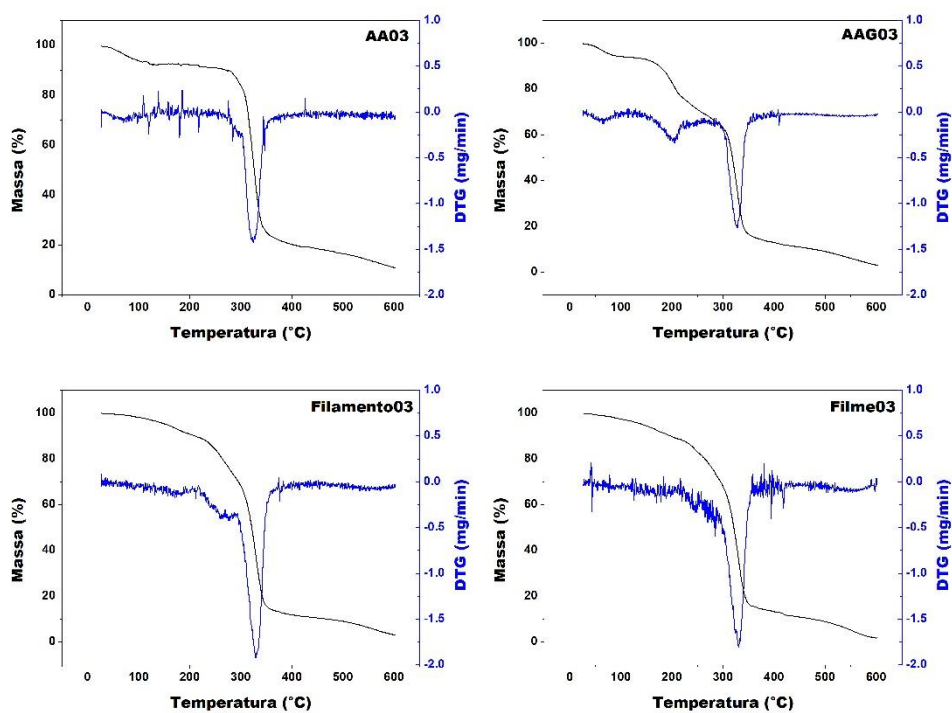


Figura 34. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M1-03.

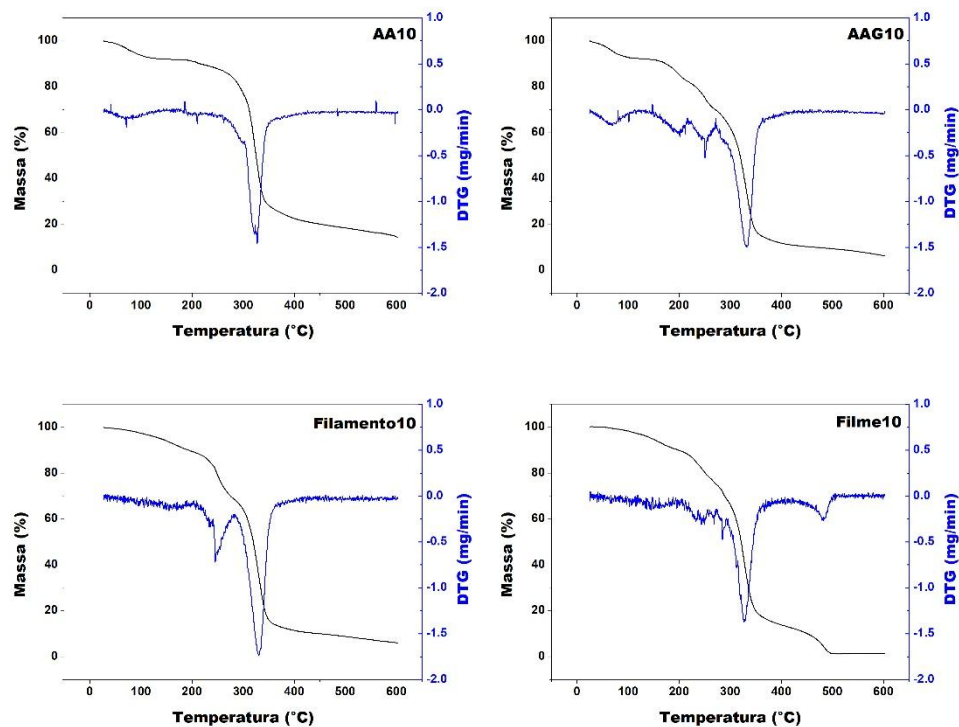


Figura 35. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M1-10.

Tabela 11. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à 250 °C para os materiais da Metodologia 01.

Grupo	Amostra	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Δ _{massa} (%)
ATP _{M100}	AA00	-	-	-
	AAG00	-	-	-
	Filamento	241,3	287,7	20,4
	Filme	245,8	275,8	17,6
ATP _{M103}	AA03	-	-	-
	AAG03	-	-	-
	Filamento	213,9	257,9	19,0
	Filme	-	-	-
ATP _{M110}	AA10	-	-	-
	AAG10	217,7	250,6	12,3
	Filamento	242,1	252,7	14,8
	Filme	-	-	-

O terceiro evento térmico foi observado para os materiais após processamento térmico, sendo associado à degradação dos reagentes incorporados aos materiais ou cadeias poliméricas de menor massa molar. Uma vez que este evento foi observado para AAG10 supôs-se que o aumento da proporção da AC pode gerar reações entre este e glicerina e/ou ao amido antes do processo de extrusão reativa.

A extrusão dos materiais pela Metodologia 01 resultou em maiores temperaturas T_{onset} do evento principal. A redução de T_{onset} quando comparados os filamentos de 3 % para 10 % de AC sugere que a proporção de 10 % é inadequada para esta metodologia. Esse excesso de ácido pode gerar reações de degradação, além das reações de esterificação, que geram um material com menor estabilidade térmica.

Tabela 12. Valores relacionados ao evento térmico de perda de massa de amido para os materiais da Metodologia 01.

Grupo	Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	Δ_{massa} (%)
ATP_{M100}	AA00	272,0	326,4	66,3
	AAG00	265,8	324,6	53,2
	Filamento	303,8	330,9	52,1
	Filme	299,1	329,5	52,8
ATP_{M103}	AA03	256,0	324,9	66,5
	AAG03	281,3	328,1	52,6
	Filamento	293,3	329,3	56,9
	Filme	215,6	330,9	72,8
ATP_{M110}	AA10	239,1	327,5	61,0
	AAG10	271,6	331,4	55,6
	Filamento	284,2	330,1	54,8
	Filme	291,7	326,9	51,6

A produção de filmes é uma etapa de processamento que envolve alta pressão e temperatura constante. As TGAs dos filmes produzidos pela Metodologia 01 apresentaram diferenças significativas quando comparados aos seus respectivos filamentos, que sugerem a continuação da reação com ácido cítrico. Na curva do material com 3 % em massa de AC os eventos aparecem acoplados em uma única etapa com menor temperatura inicial. Por outro lado, o material com 10 % AC apresentou novo evento térmico em temperaturas elevadas, aproximadamente 440 °C. Uma estrutura de maior estabilidade térmica em proporção aproximada de 9 % em massa foi

formada, possivelmente a estrutura reticulada ou grafitizada, uma vez que as modificações de hidrólise ou plastificação do amido não promovem a formação de estruturas com maior estabilidade térmica. Esse resultado é condizente com os encontrados por WEERAPOPASIT e PRACHAYAWARAKORN (2019)¹⁰ que observaram a degradação térmica do amido modificado obtido a partir de mandioca e ácido metacrílico. Os autores observaram três eventos de perda de massa em todos os materiais: (i) associado à degradação do glicerol utilizado como plastificante, em temperaturas entre 170 e 180 °C; (ii) associado à degradação parcial de amido ocorrida durante o processamento, em temperaturas entre 245 e 268 °C; (iii) associado à degradação do amido não degradado pelo processamento, em temperaturas entre 300 e 330 °C. Contudo, os materiais grafitizados apresentaram um evento a mais, em torno de 500 °C, associado à degradação do co-polímero produzido que possui maior estabilidade térmica.

A Figura 36 apresenta as curvas de aquecimento e resfriamento por DSC para o AN e AC. Durante o primeiro aquecimento, o amido apresentou um evento endotérmico com ampla faixa de temperatura, uma vez que a amostra não foi previamente seca, este evento é associado a água presente no material. Durante o resfriamento, a ausência de eventos exotérmicos para o amido confirma a liberação de umidade no processo de aquecimento. Durante o segundo aquecimento, o amido não apresentou eventos térmicos até 250 °C. Na curva DSC do ácido não foram observados eventos térmicos até 150 °C durante o primeiro aquecimento. Porém, as mudanças de comportamento durante o resfriamento em 0 °C e durante o segundo aquecimento próximo de 6 °C podem ser associadas a fusão parcial ao final do primeiro aquecimento. Também durante o segundo aquecimento, foi observado um evento endotérmico em T_{onset} igual a 165 °C, relacionado a temperatura de fusão do ácido. O ruído e a largura deste sinal apontaram o acoplamento da fusão com a degradação térmica de AC (230 °C).

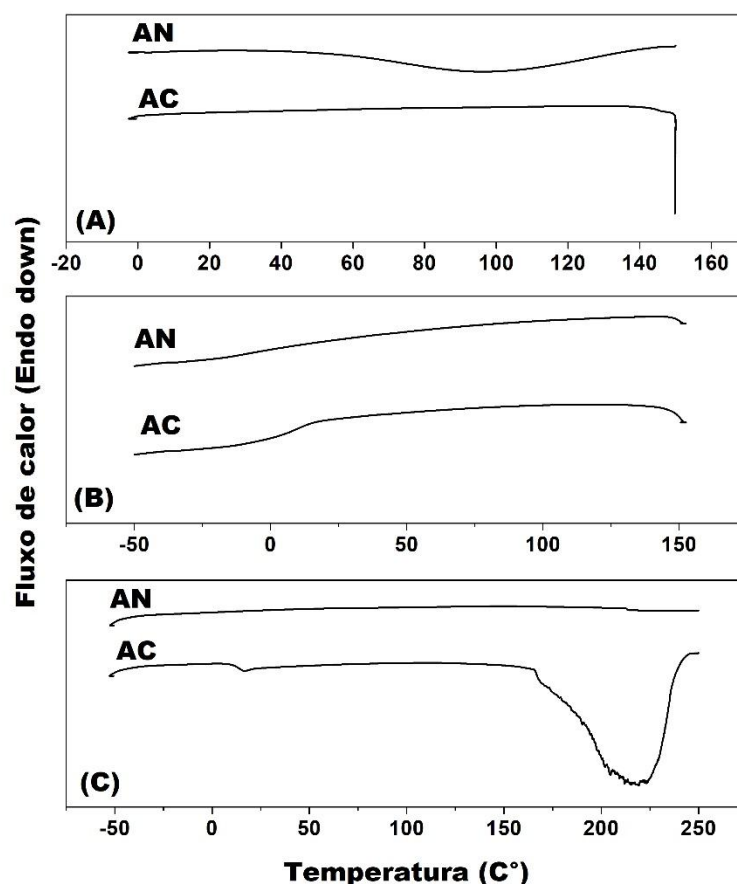


Figura 36. Curvas de (A) primeiro aquecimento, (B) resfriamento e (C) segundo aquecimento por DSC dos materiais precursores.

WU et al (2019)³⁷ produziram filmes de amido e quitosana com e sem adição de ácido cítrico como reagente visando a reticulação entre cadeias de amido e de quitosana. Nas curvas de DSC do primeiro aquecimento foram verificados sinais endotérmicos. Durante o resfriamento e o segundo aquecimento não foram observados sinais referentes a eventos térmicos. Os sinais foram relacionados à evaporação de água, os picos deslocados de 82,3 para 122,1 °C com o aumento da proporção de AC. Segundo os autores, as ligações cruzadas promovem o impedimento da evaporação da água. De forma semelhante REDDY e YANG (2010)²⁰ realizaram o ensaio de DSC com aquecimento de 20 °C/min até 50 °C, com isoterma nesta temperatura durante 3 minutos para remoção da umidade dos materiais seguida de aquecimento até 250 °C, resfriamento até 25 °C e novo ciclo de aquecimento foram realizados com a mesma variação de temperatura por minuto. Os autores observaram evento endotérmico apenas durante o primeiro aquecimento relacionado, por tanto, a perda da umidade do material. Ainda segundo os autores a diferença de temperatura do pico do evento endotérmico para o amido nativo, em 100 °C, em relação ao amido reticulado por ácido cítrico, em 150 °C, sugere que as ligações cruzadas no amido dificultam a evaporação da água.

As curvas de primeiro aquecimento dos materiais produzidos pela Metodologia 01 são apresentadas na Figura 37. Os intermediários iniciais (AA) apresentaram sinais irregulares que foram associados a presença de água. Após o processamento esse comportamento não foi observado devido

à evaporação da água. Não foram observados eventos térmicos para o filme de ATP_{M1}03, já os filmes de proporções 00 e 10 de AC apresentaram eventos endotérmicos. É provável que ocorra formação de estruturas cristalinas devido ao processo de prensagem para o material sem ácido cítrico. As formas irregulares em temperaturas próximas a 140 °C indicam degradação térmica do filme de ATP_{M1}10. Os valores de temperatura inicial, pico e variação de entalpia dos eventos observados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Dados dos eventos térmicos do primeiro aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 01.

Grupo	Amostra	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	Δ_{massa} (%)
ATP_{M1}00	AA00	20,7	69,1	268,85
	AAG00	16,7	62,9	195,92
	Filamento	-	-	-
	Filme	139,4	141,4	27,08
ATP_{M1}03	AA03	26,9	75,3	219,93
	AAG03	18,7	60,3	110,54
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M1}10	AA10	47,8	97,7	76,95
	AAG10	-	-	-
	Filamento	-	-	-
	Filme	136,2	143,5	11,83

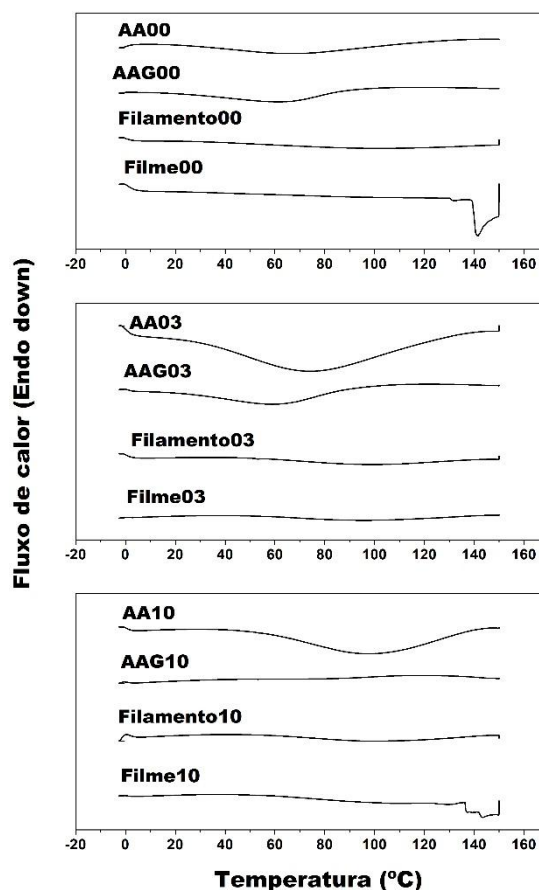


Figura 37. Curvas de primeiro aquecimento por DSC para materiais da Metodologia 01.

As curvas de resfriamento dos materiais são apresentadas na Figura 38. Não foram observados eventos térmicos ao longo do resfriamento para nenhum dos materiais. Os produtos não apresentaram estruturas que se organizaram durante o resfriamento, isto corrobora com a afirmação que as regiões cristalinas desfeitas durante o primeiro aquecimento foram produzidas devida à pressão sobre o material. Logo, primeiro aquecimento foi importante para apagar a história térmica dos materiais.

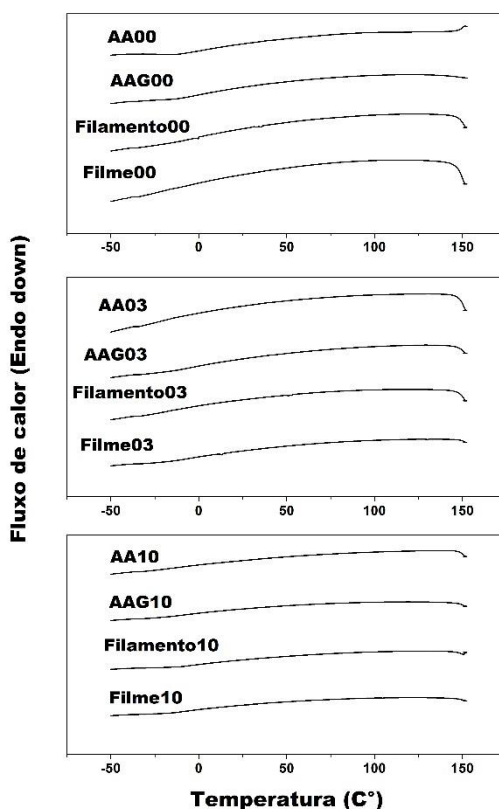


Figura 38. Curvas de resfriamento por DSC dos materiais da Metodologia 01.

Durante o segundo aquecimento (Figura 39), os materiais AAG apresentaram eventos relacionados à fusão cristalina em temperaturas acima do primeiro aquecimento. Além disso, o filamento e filme com proporção de AC 10 % apresentaram eventos endotérmicos relacionados à degradação de AC, indicado pelo alto nível de ruído. Os dados são apresentados na Tabela 14

Tabela 14. Dados dos eventos térmicos do segundo aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 01.

Grupo	Amostra	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Δ _{massa} (%)
ATP_{M100}	AA00	-	-	-
	AAG00	153,4	208,4	111,10
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M103}	AA03	-	-	-
	AAG03	153,8	207,9	83,66
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-

ATP_{M1}10	AA10	-	-	-
	AAG10	164,0	204,8	86,82
	Filamento	-	-	-
	Filme	181,5	223,0	43,23

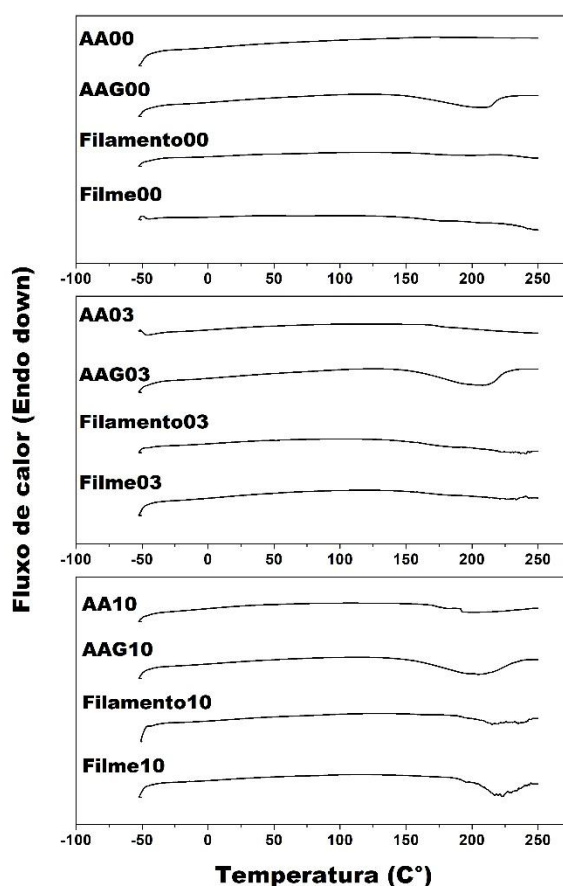


Figura 39. Curvas do segundo aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 01.

Segundo LIU et al (2009)⁴⁰ a análise de DSC de amido é comumente realizada para estudar o processo de gelatinização e retrogradação do amido. O evento endotérmico que ocorre na faixa de temperatura de 54 a 73 °C apresenta dependência com a quantidade de água presente nas amostras e representa a gelatinização da amilopectina, este evento não é observado em quantidade de água inferiores a 30 %. Com a redução da umidade do material, outros eventos endotérmicos são observados em temperaturas mais elevadas relacionados a eventos de mais de uma fase: (i) fusão cristalina fora do equilíbrio, denominado M1; (ii) fase de complexos de amilose com lipídeos, denominado M2; (iii) e o *annealing* (recozimento ou calor específico da fase) dos cristais de amilopectina, denominado Z. Ainda segundo os autores, o estudo térmico por DSC de amido é dificultado pela complexidade do material e pelas diferentes condições de análise

realizadas por outros autores, isto resulta em conclusões inconsistentes ou mesmo discordantes. Estes eventos não foram observados nos materiais deste trabalho.

5.1.6. Tração uniaxial

As curvas de tração uniaxial com comportamento mais próximo à média de cada amostra são apresentadas na Figura 40. Para a Metodologia 01, a adição de ácido cítrico promoveu a redução da tensão máxima, do módulo de Young e aumento da deformação na ruptura, os valores são apresentados na Tabela 15. A combinação desses resultados demonstra que as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas foram reduzidas, o efeito plastificante foi predominante. A hipótese levantada é que, pela Metodologia 01, a glicerina impede a reação de esterificação de AC com hidroxilas da cadeia polimérica. Os ésteres observados por FTIR devem ser formados pela esterificação de AC com glicerina, formando moléculas que se comportam como plastificantes do amido.

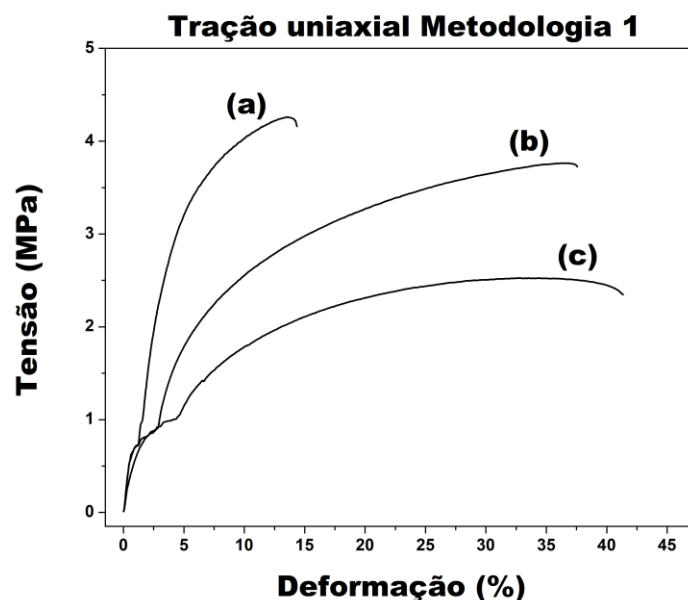


Figura 40. Curvas representativas dos ensaios de tração uniaxial para os materiais (a) ATP_{M100}, (b) ATP_{M103}, (c) ATP_{M110}.

Tabela 15. Dados de resistência mecânica dos materiais da Metodologia 01.

Amostra	Tensão Máxima (MPa)		Módulo de Young (MPa)		Ruptura (%)	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
ATP _{M100}	4,3	0,9	103,7	18,8	13,7	9,7
ATP _{M103}	3,6	0,7	71,5	29,4	47,5	21,1
ATP _{M110}	2,5	0,2	58,8	7,5	42,2	4,3

5.1.7. Molhabilidade

Os *frames* retirados dos vídeos para medida de ângulo de contato são apresentados na Figura 41. O filme de ATP_{M1}10 apresentou menor ângulo de contato (Tabela 16), menor hidrofilicidade superficial e/ou menor porosidade do produto. De acordo com a análise de TGA, o evento térmico de maior temperatura foi associado à estruturas formadas pela alta temperatura e pressão. A hipótese levantada é que, o material produzido apresenta cadeias poliméricas menores, derivadas da quebra promovida durante a extrusão reativa. Por isso, os filamentos apresentaram ondulações pela fratura do extrudado. Além disso, as cadeias menores podem formar estruturas cristalinas, mais compactas, perpendiculares à pressão aplicada, reduzindo a capacidade de penetração da água na superfície do filme.

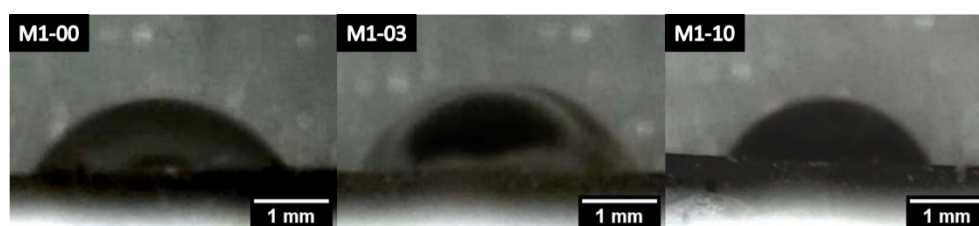


Figura 41. Frames retirados da análise de molhabilidade dos materiais da Metodologia 01.

Tabela 16. Valores de ângulo de contato dos materiais da Metodologia 01.

Amostra	Ângulo de contato (graus)
ATP _{M1} 00	57,1
ATP _{M1} 03	55,2
ATP _{M1} 10	59,6

5.1.8. Intumescimento

A Figura 42 é composta por fotografias representativas dos filamentos obtidos pela Metodologia 01. Observou-se formação de escamas e rompimento interno dos filamentos, além do aumento do raio interno destes. A presença de AC intensificou a resposta ao ensaio de forma proporcional à sua concentração. Resultado que corrobora com a hipótese de atuação do ácido como plastificante, pois o ácido tende a se dissolver em água devido a sua estrutura química.

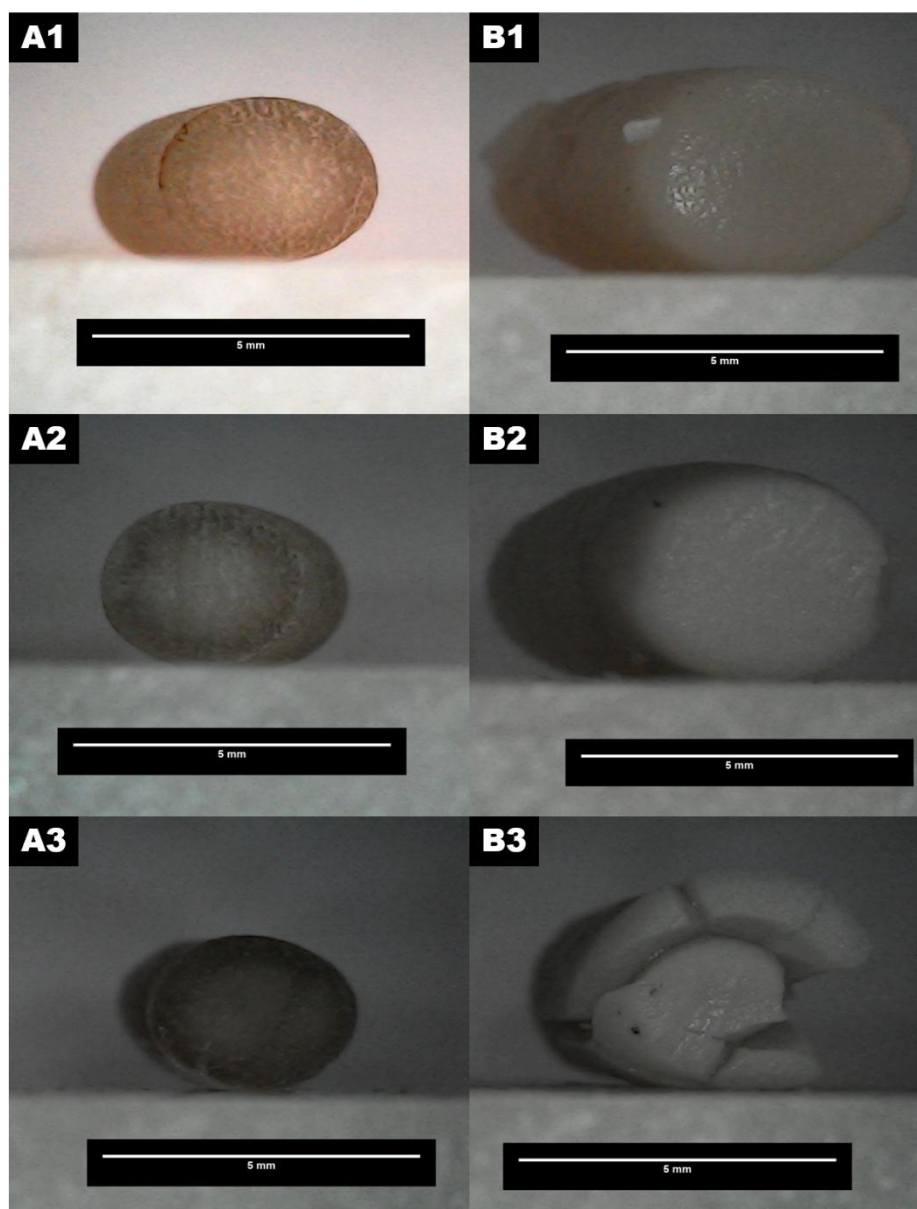


Figura 42. Fotografias das secções transversais dos filamentos produzidos pela Metodologia 1 (A) antes e (B) depois de submersos em água por 60 minutos. Os teores de AC são indicados pelos números (1) 00; (2) 03 e (3) 10 % em massa. As barras de escala são todas iguais a 5 mm.

5.2. Metodologia 2

5.2.1. Observações organolépticas

Foram feitas fotografias dos produtos finais (filamentos e filmes), apresentadas na Figura 43. As características dos filamentos são apresentadas na Tabela 17. Observado o aumento de diâmetro, mudança de cor, opacidade e forma dos filamentos pela adição de ácido cítrico.

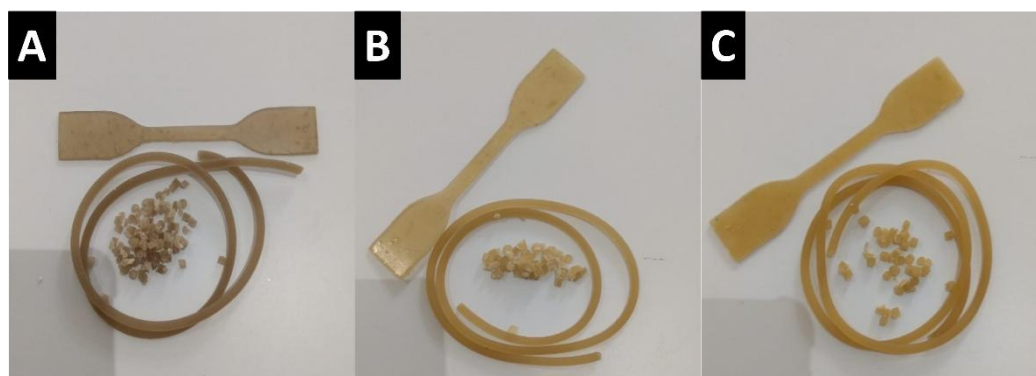


Figura 43. Fotografias dos produtos da Metodologia 02 com proporções de AC iguais a (A) 00; (B) 03; (C) 10.

Tabela 17. Características organolépticas dos filamentos produzidos pela Metodologia 02.

Amostra	ATP_{M2}00	ATP_{M2}03	ATP_{M2}10
Diâmetro	3,4±0,1	3,1±0,1	3,2±0,1
Cor	Cinza	Amarelo	Amarelo
Opacidade	Opaco	Translúcido	Opaco
Flexibilidade	Flexível	Flexível	Flexível
Aspecto	Liso	Liso	Liso

Assim como observado para a Metodologia 01, os materiais produzidos com AC apresentaram filamentos com menor diâmetro. Logo, as modificações causadas por esse reagente reduzem o volume entre as cadeias de amido.

O maior destaque em comparação à metodologia anterior é a coloração apresentada pelos produtos de cada uma. A diferença de cor sugere que, utilizando os mesmos reagentes, os produtos obtidos apresentam diferenças estruturais entre si quando produzidos pela Metodologia 01 ou pela Metodologia 02.

A translucidez para o material M2-03 sugere que a adição de ácido cítrico por esta metodologia resulta em um material sem organização cristalina. A opacidade do material M2-10 indica que o excesso de ácido por essa metodologia promove reações paralelas em maior proporção, gerando fases com índice de refração distintos.

Assim como observado para a Metodologia 01, todos os filamentos se apresentaram flexíveis. Descartando a formação de alta densidade de ligações cruzadas e alta cristalinidade.

Após o intervalo de tempo de 2 meses de armazenamento dos produtos, o ATP_{M2}10 sofreu exsudação. Gotículas na região externa do filme foram observadas, além de absorção de líquido pelo papel em que o material foi armazenado. Os filamentos também apresentaram gotículas na superfície.

Para efeito de comparação, retirou-se fotos de ATP_{M_203} e ATP_{M_110} , que não sofreram o mesmo efeito, as fotografias são apresentadas na Figura 44. A hipótese levantada é que ocorre a reação de esterificação de AC e glicerina. Uma vez que ambos os reagentes apresentam funcionalidade maior que 1, as reações sucessivas geram cadeias volumosas e com menos hidroxilas disponíveis. Por apresentarem menor compatibilidade com as cadeias de amido, são expelidas pela estrutura.

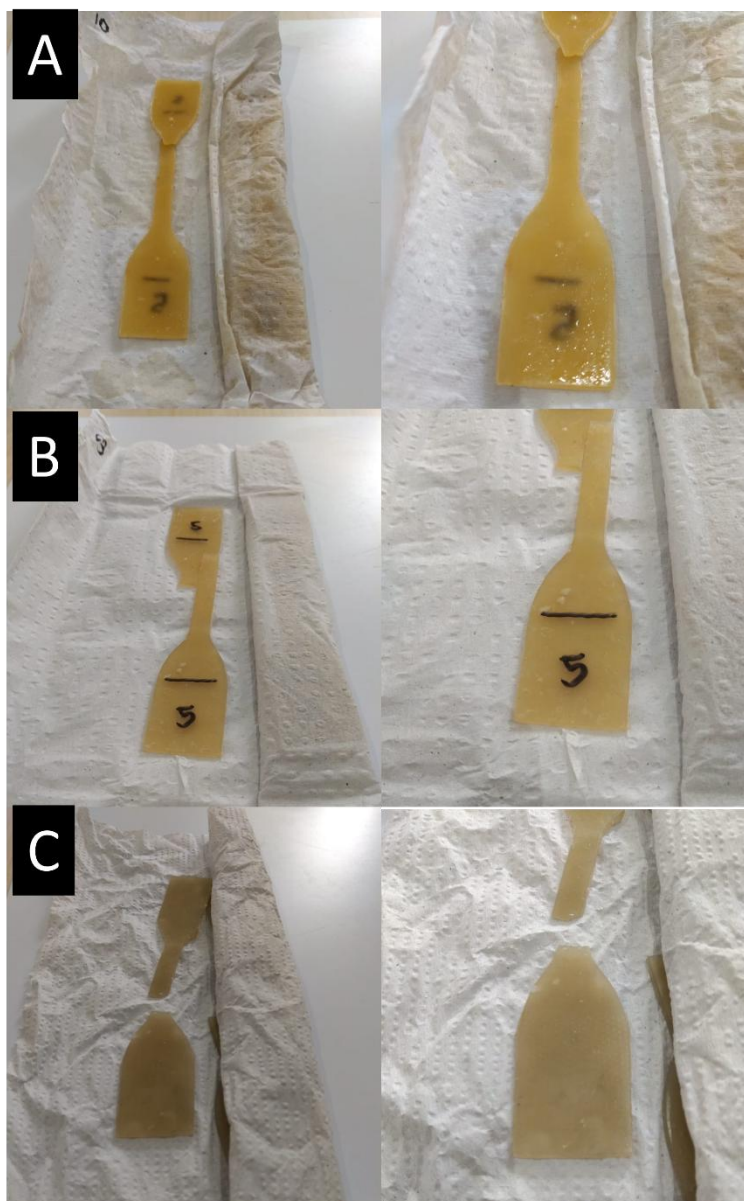


Figura 44. Fotografias de corpos de prova após armazenamento prolongado de (A) ATP_{M_210} ; (B) ATP_{M_203} e (C) ATP_{M_110} .

5.2.2. Determinação do teor de amilose e amilopectina

Os valores de teor de amilose calculados para os materiais da Metodologia 02 são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Valores de teor Am:Ap dos materiais produzidos pela Metodologia 02.

Amostra	Am:Ap	Amostra	Am:Ap	Amostra	Am:Ap
GAA00	35,0 %	GAA03	>40 %	GAA10	>40 %
Filamento00	29,1 %	Filamento03	24,4 %	Filamento10	26,2 %
Filme00	25,4 %	Filme03	25,6 %	Filme10	24,4 %

Em comparação ao resultado apresentado pela Metodologia 01, a adição de glicerina ao amido não reduziu o teor aparente de amilose dos materiais produzidos pela Metodologia 02. A modificação promovida na produção de GA impediu a formação de complexos que impediam a complexação do iodo.

A redução do teor de amilose indica que o processamento térmico modificou as estruturas poliméricas, a disruptura dos clusters da amilopectina podem permitir a maior complexação de iodo em amilopectina que justifica não só a redução no teor de amilose por esta metodologia como a aproximação dos valores entre as metodologias. Uma vez que este efeito está envolvido com interações intermoleculares (ditas físicas), a reação química promovida pelo ácido cítrico durante a extrusão resultou em redução do teor de amilose.

5.2.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros dos materiais da Metodologia 02 foram agrupados por proporção de AC e são apresentados na Figura 45 até a Figura 47. E estudados nas mesmas regiões que os espectros da Metodologia 01.

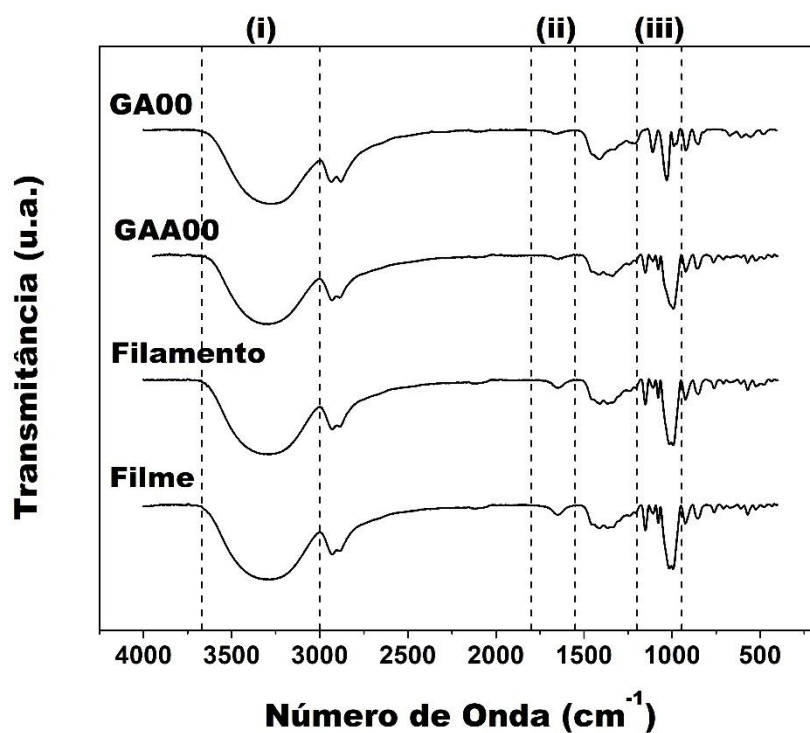


Figura 45. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 02 e proporção 00.

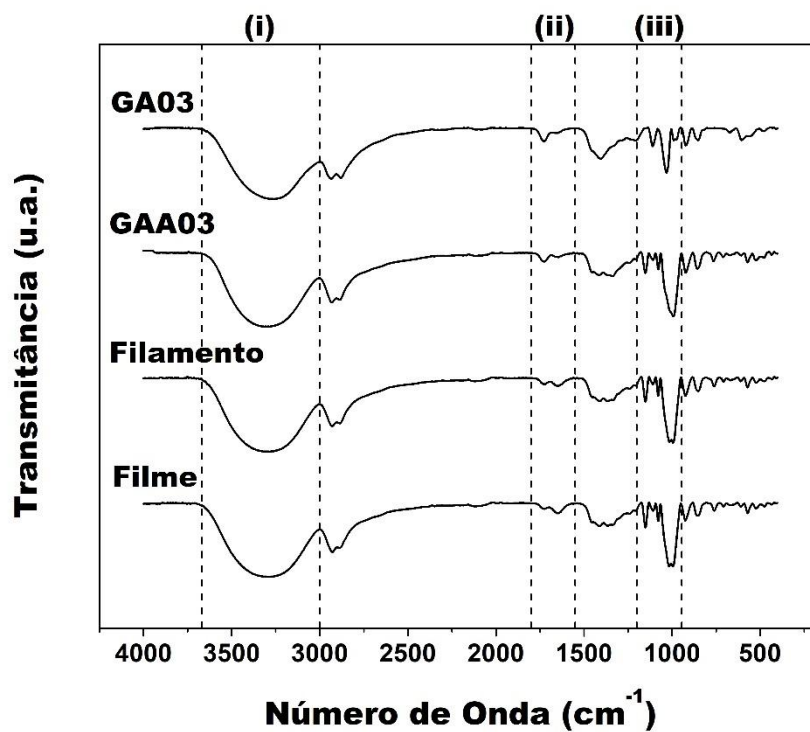


Figura 46. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 02 e proporção 03.

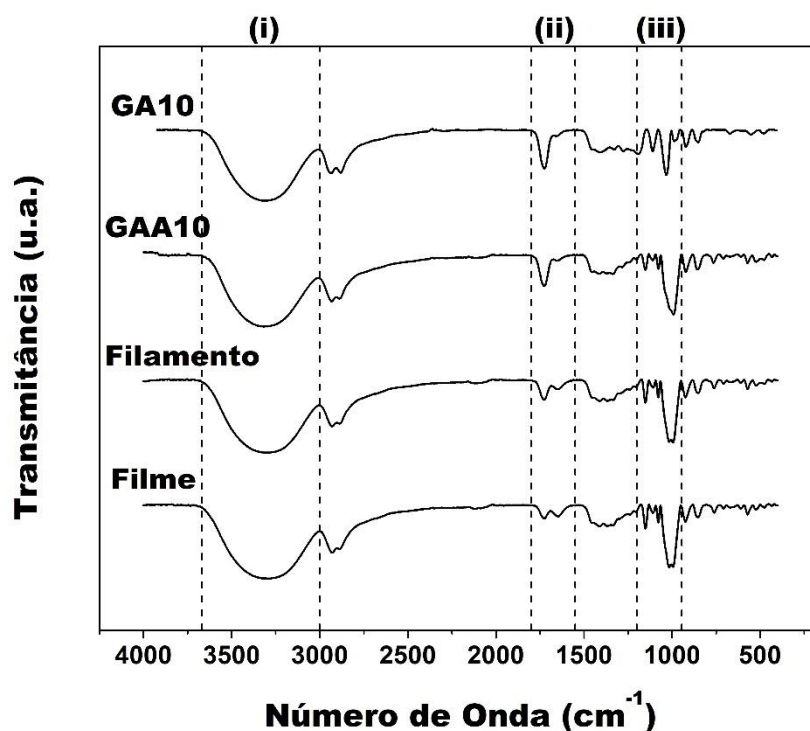


Figura 47. Espectros de FTIR dos materiais da Metodologia 02 e proporção 10.

Os valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligações O-H foram dispostos em gráficos de barras, apresentados na Figura 48 até a Figura 50. Ao longo do processamento térmico, o centro da banda foi deslocado para menores valores, assim como observado para a Metodologia 01. O aumento da proporção de AC foi acompanhado de menor redução de número de onda, sugerindo que quando adicionado o ácido à glicerina, os agentes modificantes interagem menos por ligações de hidrogênio com as cadeias de amido.

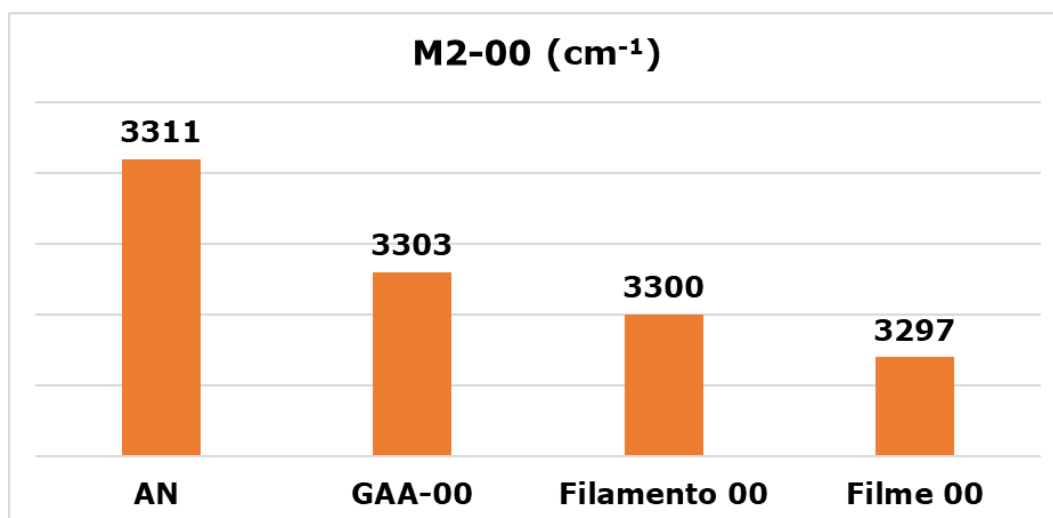


Figura 48. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M2-00.

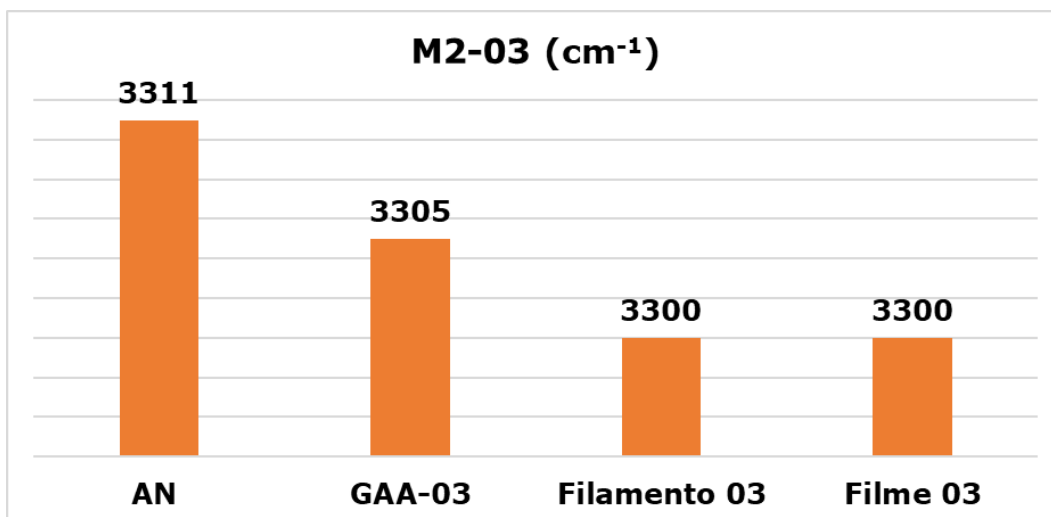


Figura 49. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M2-03.

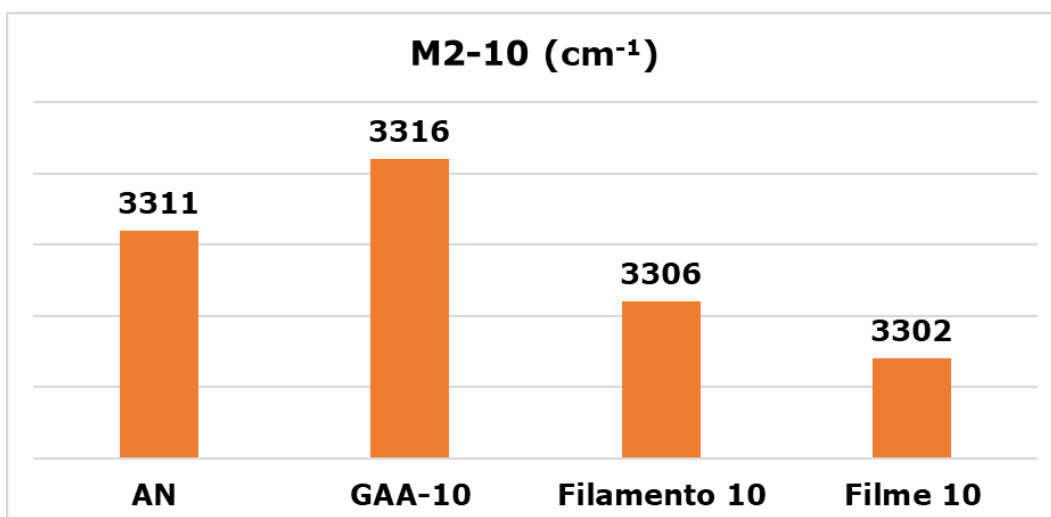


Figura 50. Valores de número de onda para o centro da banda de estiramento de ligação O-H para os materiais de M2-10.

Enquanto o espectro de AC apresentou banda em 1709 cm^{-1} , os materiais da Metodologia 01 apresentaram bandas em 1722 cm^{-1} e os materiais da Metodologia 02 apresentaram bandas em 1728 cm^{-1} . O deslocamento dessa banda é relacionado à reação química em que o ácido cítrico se converte em éster. A diferença entre as metodologias pode sugerir que a conversão em éster pode ser incompleta na Metodologia 01, mantendo alguns grupamentos ácidos livres.

Os estudos de razão entre a absorvância em 1728 e 1650 cm^{-1} são apresentados na Figura 51 e na Figura 52. Não foi observada banda relacionada à carbonila para os materiais sem adição de AC (M2-00). Na Metodologia 2, as maiores moléculas, intermediários GA, podem proteger as cadeias de amido do efeito de aquecimento e pressão pela diferença de capacidade calorífica (absorvendo o calor que seria utilizado para a quebra das cadeias) e pela ação como lubrificante que facilita a mudança de conformação das cadeias com o aumento de pressão.

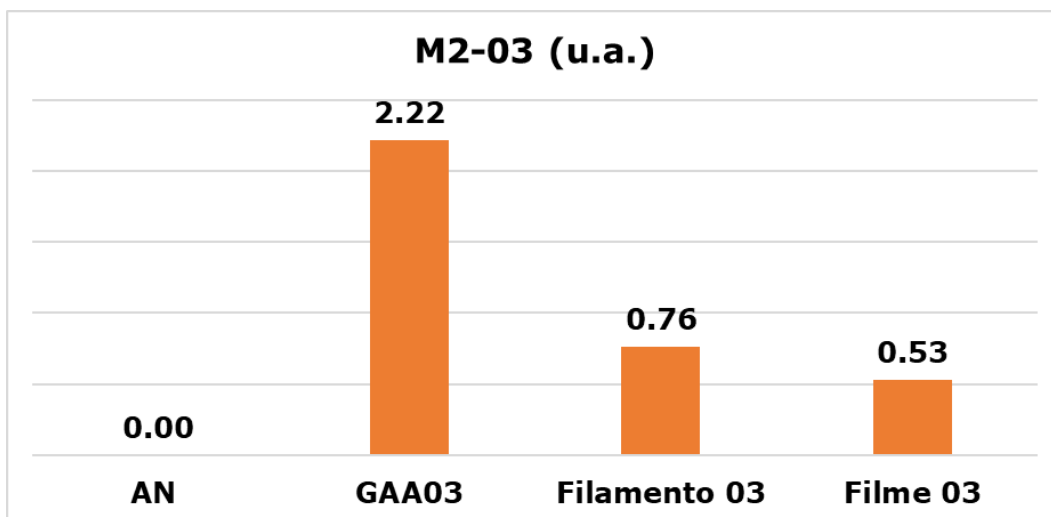


Figura 51. Razão entre alturas das bandas em 1728/1650 cm⁻¹ para os materiais de M2-03.

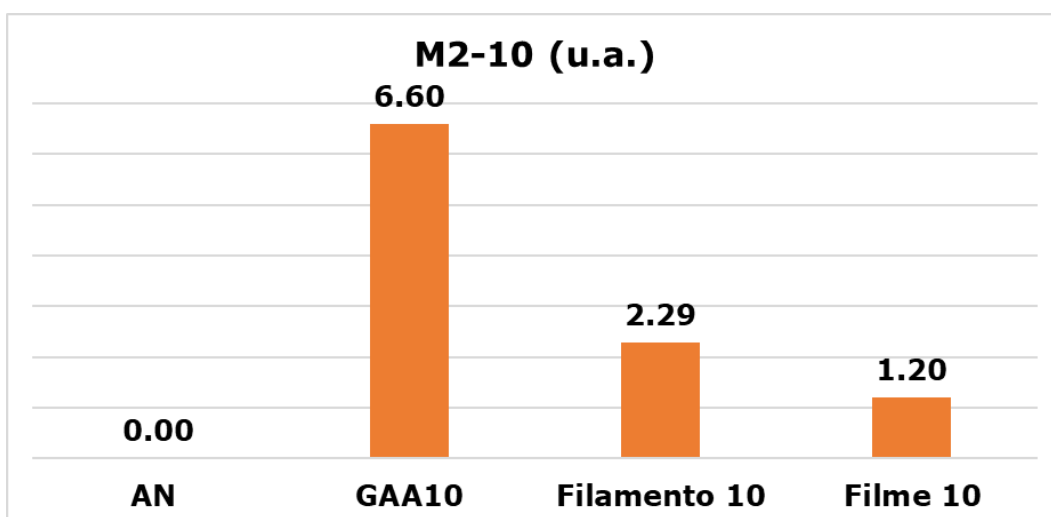


Figura 52. Razão entre alturas das bandas em 1728/1650 cm⁻¹ para os materiais de M2-10.

Os materiais GAA apresentaram valores mais elevados que os materiais AAG devido a formação de mais grupos ésteres pela reação de ácido e glicerina. A redução após o processamento pode ser associada a dispersão dos agentes modificantes na matriz de amido.

As razões das intensidades de bandas em 1047 e 1022 cm⁻¹ são apresentadas da Figura 53 até a Figura 55. Verificou-se um valor maior que 1,50 sem a presença de AC, uma hipótese a ser levantada é a condensação de moléculas de glicerina que se combinam em dímeros ou moléculas maiores, pelas reações sucessivas (Figura 56). Essas moléculas interagem com as cadeias de amido, orientando-as no espaço, uma vez que apresentam alto número de hidroxilas de forma linear.

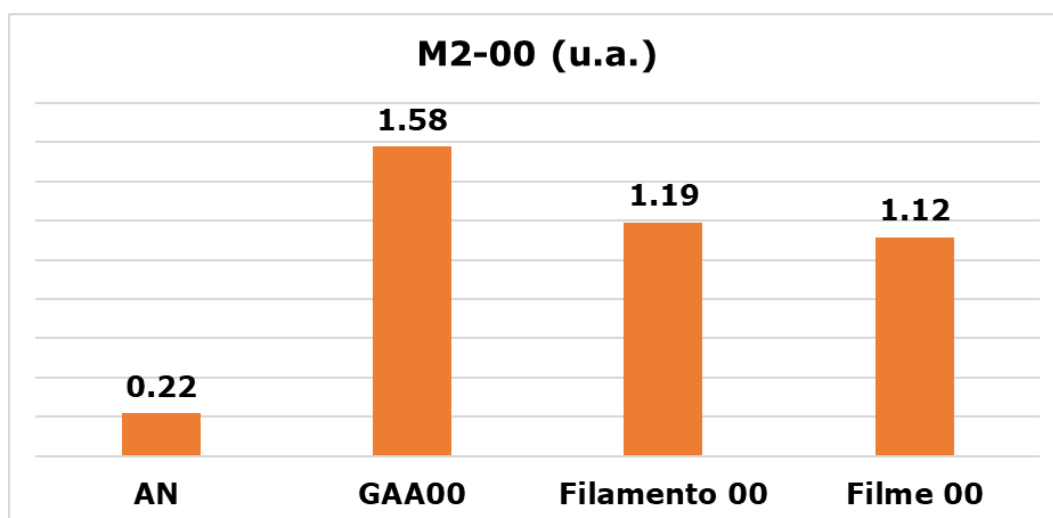


Figura 53. Valores de razões de absorvâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M2-00.

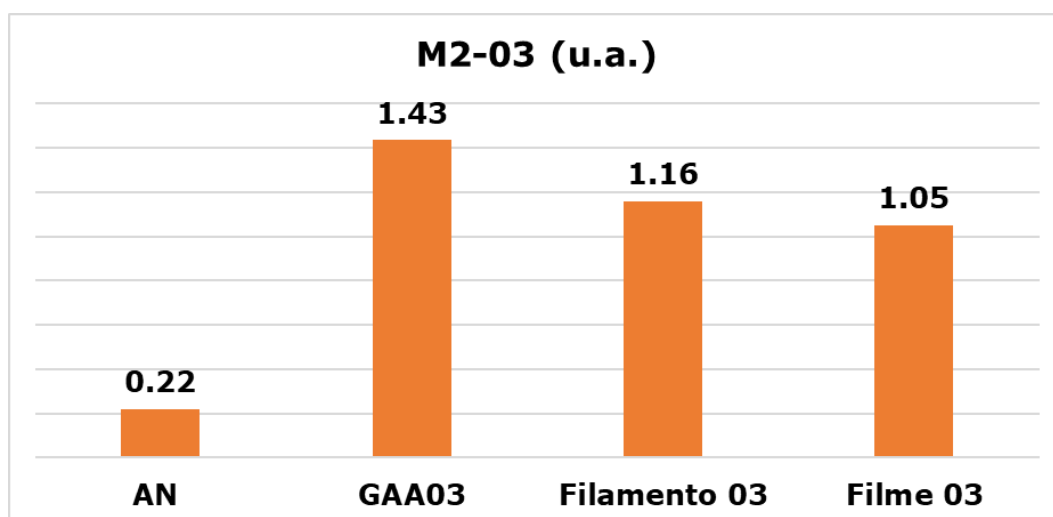


Figura 54. Valores de razões de absorvâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M2-03.

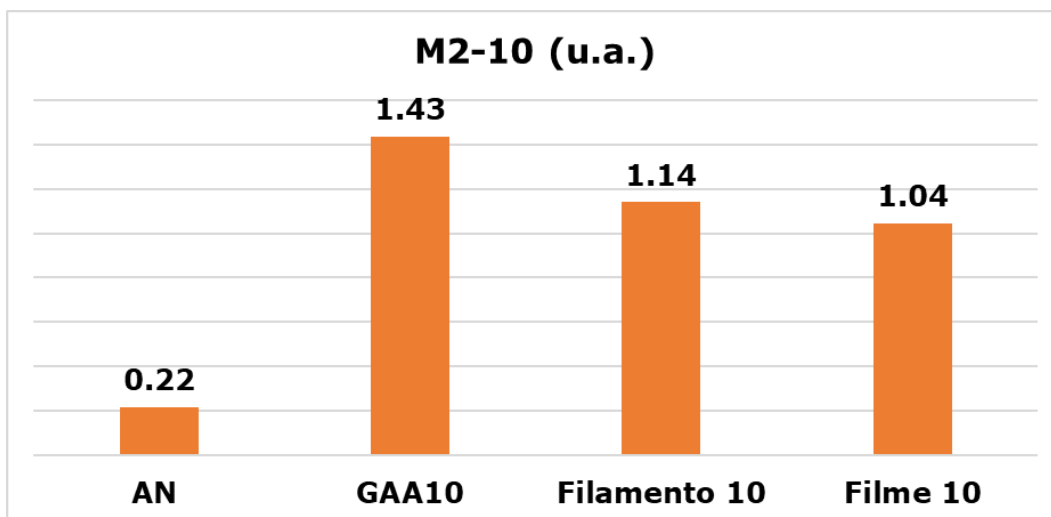


Figura 55. Valores de razões de absorvâncias das bandas com centro em número de onda 1040 e 1022 cm^{-1} para os materiais de M2-10.

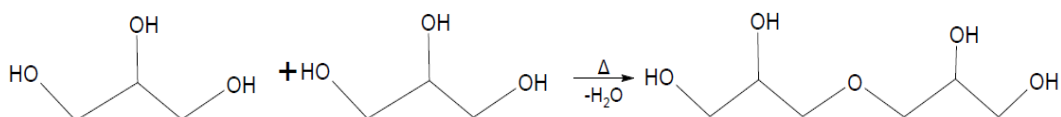


Figura 56. Reação de condensação de glicerina em dímero.

Os espectros dos intermediários GA (glicerina e ácido apenas) foram comparados com os espectros de glicerina e ácido cítrico, mostrados na Figura 57. Os intermediários GA-03 e GA-10 apresentaram banda em 1728 cm^{-1} , relacionada à carbonila do grupo éster, uma vez que esta banda não é observada nos precursores. AC apresentou banda relacionada à carbonila de ácido carboxílico em 1693 cm^{-1} . Acredita-se por tanto, que ocorre a reação de esterificação entre glicerina e AC, antes da mistura ao amido.

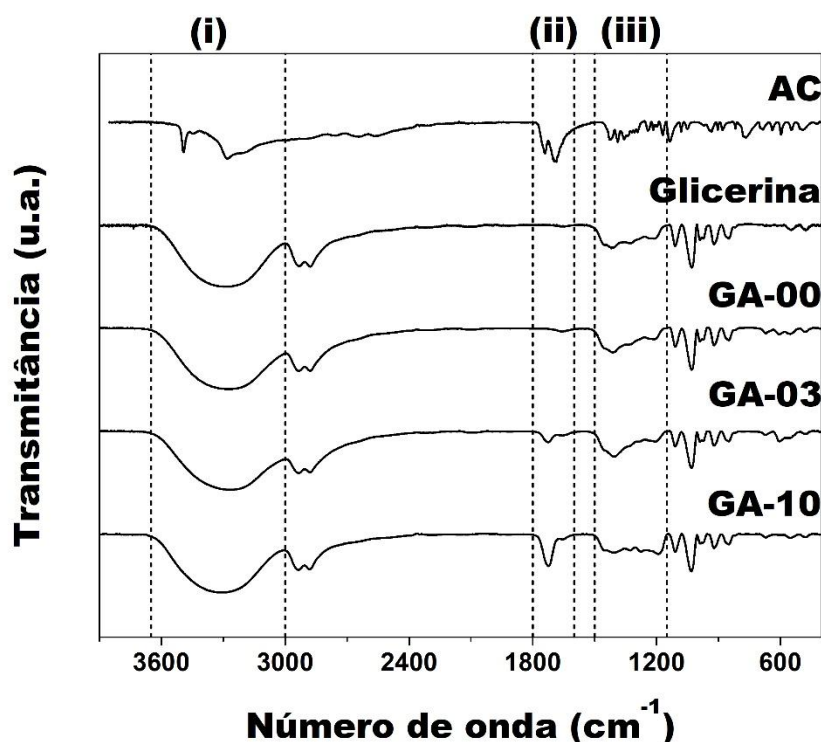


Figura 57. Espectros de FTIR dos materiais GA e seus precursores.

HALPERN *et al* (2014)⁴¹ produziram polímeros de condensação pela reação entre ácido cítrico e glicerina. Observaram no espectro de infravermelho a formação de ésteres, pela redução das intensidades das bandas de OH (3290 cm^{-1}) e C-O (1032 cm^{-1}) presentes no espectro da glicerina, enquanto que a banda de C=O do ácido cítrico (1694 cm^{-1}) foi substituída por bandas em 1724 e 1176 cm^{-1} referentes aos grupamentos de ésteres, C=O e C-O respectivamente. Por isso, os espectros deste trabalho foram demarcados em três regiões. Em (i) não foram observadas grandes mudanças na banda de estiramento de O-H; em (ii) observou-se a banda referente à ligação C=O em 1693 cm^{-1} para AC e 1728 cm^{-1} para GA-03 e GA-10; na região (iii) foram observados diversas bandas acopladas, sendo difícil a avaliação similar à dos autores.

O estudo das metodologias por FTIR confirmou a formação de novas estruturas químicas, derivadas de reações de esterificação ou rompimento da cadeia de amido, também apresentou as diferenças de forças intermoleculares relacionadas às hidroxilas e grau de organização das cadeias de amido. O estudo pela deconvolução de bandas não mostrou grandes diferenças estruturais entre as metodologias, apesar das diferenças visuais dos materiais, o que sugere que as reações químicas formam estruturas semelhantes quimicamente mas diferentes em sua organização, que pode ser explicado pela esterificação da glicerina por AC em maior ou menor proporção.

5.2.4. Cromatografia por permeação em gel

Na Tabela 19 são apresentados os valores dos sinais observados nos cromatogramas para a Metodologia 02 em tempo de retenção entre 5 e

15 min. Os sinais iniciais ocorreram em menores tempos de retenção para materiais com AC. Enquanto o ácido atua quebrando cadeias poliméricas pela Metodologia 01, a reação pela Metodologia 02 gera cadeias poliméricas maiores.

Tabela 19. Dados dos sinais para as amostras produzidos pela Metodologia 02 em tempos de retenção entre 5 e 15 min.

Amostra	Ap(alta massa)		Ap(intermediária)		Ap(baixa massa)		Amilose	
	Tempo (min)	Altura relativa (%)	Tempo (min)	Altura relativa (%)	Tempo (min)	Altura relativa (%)	Tempo (min)	Altura relativa (%)
GAA00	7,2	100	8,0	29	9,8	14	11,2	53
Filam00	7,5	100	8,5	28	9,8	21	11,3	50
Filme00	7,6	100	8,6	28	9,9	23	11,3	60
GAA03	7,0	100	8,1	24	9,8	19	11,3	28
Filam03	7,7	100	8,9	13	9,9	16	10,9	6
Filme03	7,1	35	8,0	100	9,9	15	11,5	18
GAA10	7,1	100	8,1	68	9,7	33	11,4	56
Filam10	7,3	51	8,3	100	10,0	17	11,5	7
Filme10	7,2	43	8,2	100	10,0	17	11,5	9

M2-00 (Figura 58) apresentou valores muito próximos aos de M1-00, que demonstrou que as modificações do amido ocorrem, principalmente, entre as cadeias poliméricas e ácido cítrico.

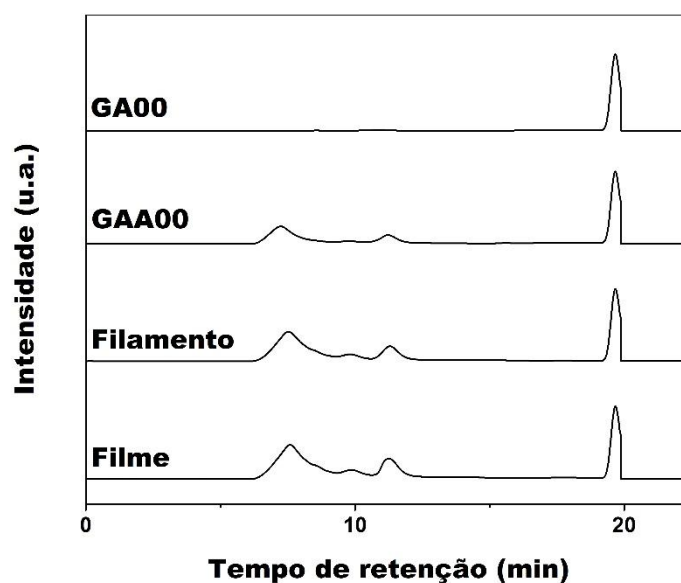


Figura 58. Cromatogramas dos materiais de M2-00.

O filamento M2-03 (Figura 59) apresentou um sinal em 11,4 minutos com 23% de intensidade, acoplado ao sinal em 10,9 minutos. Já os materiais processados de M2-10 (Figura 60) apresentaram sinal em 13,4 e 13,2 minutos com 10% de intensidade relativa. Isso sugere nova quebra das cadeias de amido ou formação de macromoléculas pela condensação de AC e glicerina, de acordo com o discutido nos espectros de FTIR.

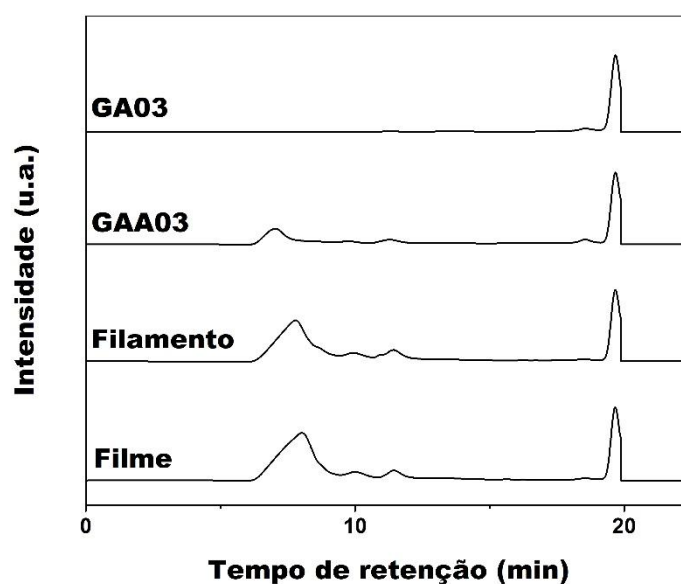


Figura 59. Cromatogramas dos materiais de M2-03.

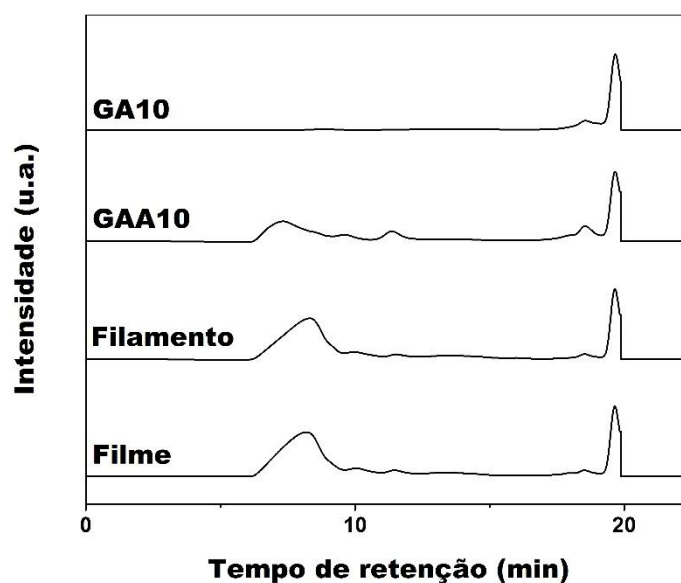


Figura 60. Cromatogramas dos materiais de M2-10.

Na Tabela 20 são apresentados os valores de sinais com tempos de retenção entre 15 e 19 min. Sinais que foram observados somente quando na presença de AC, relacionados ao ácido livre (acima de 18 min) e moléculas derivadas da esterificação de glicerina e AC. Ao não observar sinais em M2-03 com menores tempos de retenção, como em M2-10, acredita-se que as moléculas formadas da esterificação dos reagentes também reagem com as cadeias de amido.

Tabela 20. Dados dos sinais em tempos de retenção entre 15 e 19 min para os materiais de M2-03 e M2-10.

Amostra	Tempo (min)	Altura relativa (%)	Tempo (min)	Altura relativa (%)
GA03	-	-	18,6	3
GAA03	-	-	18,6	22
Filam03	-	-	18,5	3
Filme03	-	-	18,6	3
GA10	-	-	18,7	10
GAA10	17,8	20	18,6	83
Filam10	-	-	18,6	10
Filme10	17,8	4	18,6	10

5.2.5. Análises térmicas

As curvas TGA e DTG dos materiais da Metodologia 02 são apresentadas na sequência de Figura 61 até Figura 63, separadas pela proporção de AC. Estudadas as mesmas 4 regiões referentes à: perda de umidade (Tabela 21) perda de água ligada (Tabela 22), degradação de aditivos ou cadeias menores de amido (Tabela 23) e degradação térmica de cadeias poliméricas maiores (Tabela 24).

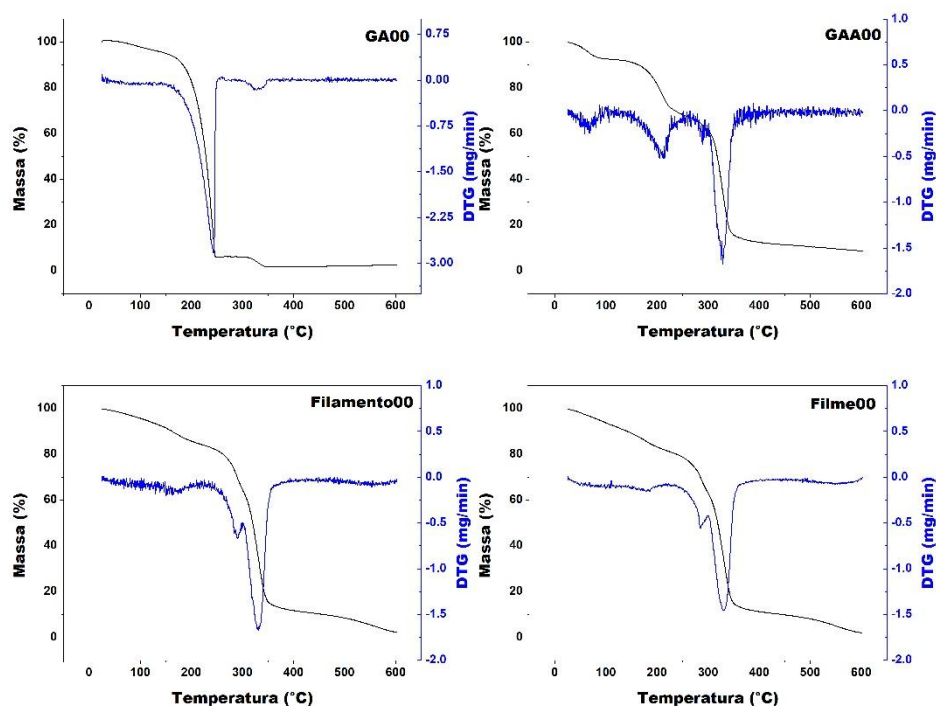


Figura 61. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M2-00.

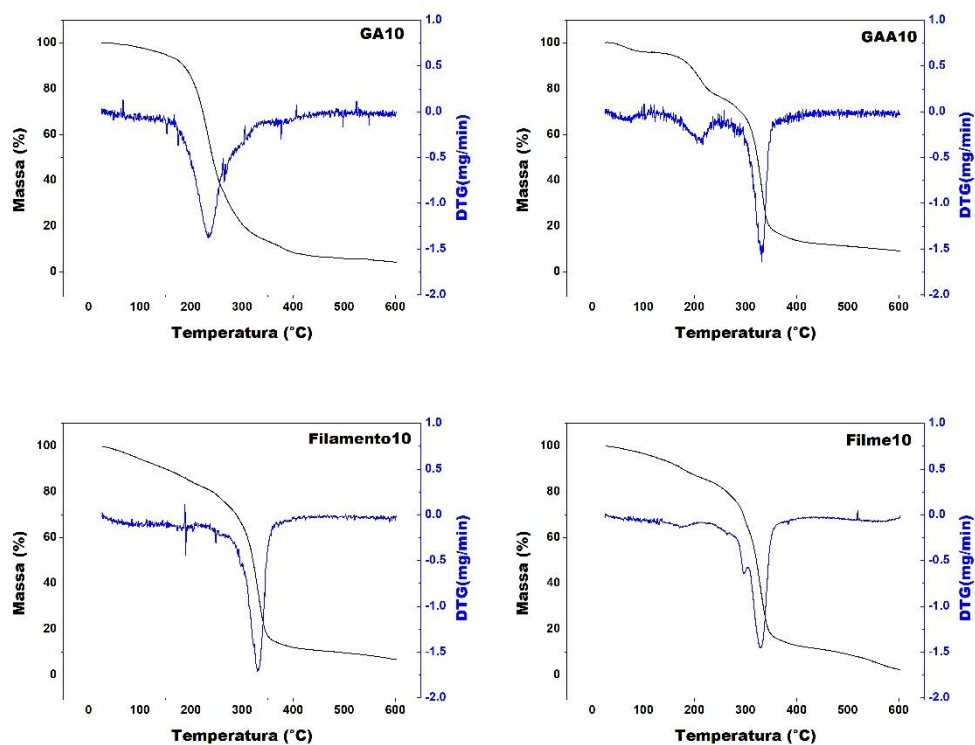


Figura 62. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M2-03.

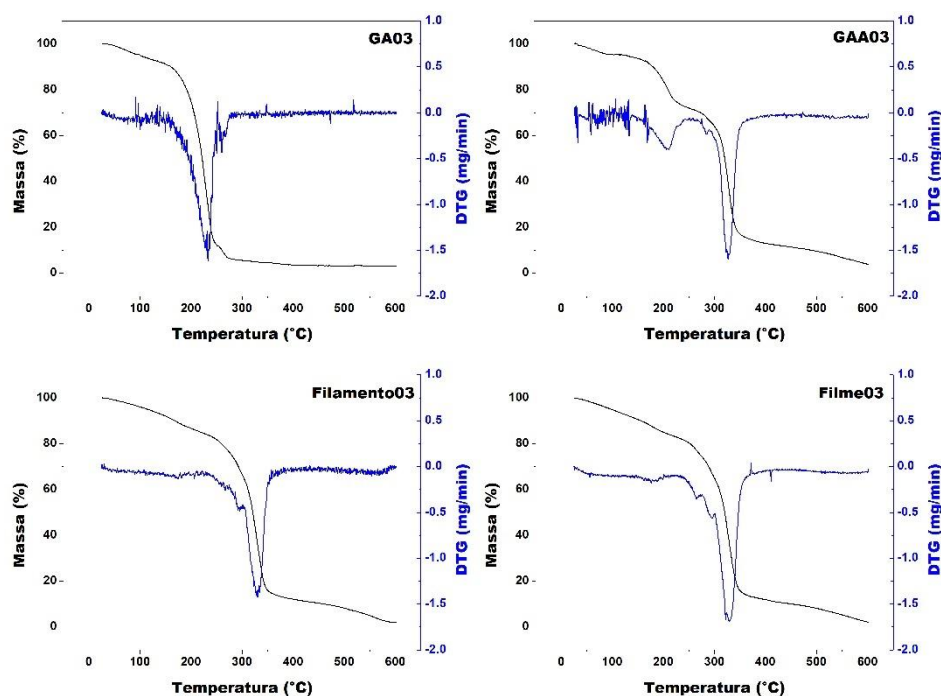


Figura 63. Curvas de TGA e DTG dos materiais de M2-10.

Os materiais GAA foram os únicos que apresentaram o primeiro evento térmico. Assim como a Metodologia 01, antes do processamento, os

materiais apresentaram eventos térmicos associados à perda de água. Após o processamento, a perda de massa se torna contínua (não sendo possível a determinação por DTG).

Tabela 21. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à ambiente para os materiais da Metodologia 02.

Grupo	Amostra	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	Δ_{massa} (%)
ATP_{M200}	GA00	-	-	-
	GAA00	33,1	63,9	7,0
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M203}	GA03	-	-	-
	GAA03	29,4	45,7	5,8
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M210}	GA10	-	-	-
	GAA10	40,0	50,7	4,0
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-

O segundo evento foi observado somente para os materiais com glicerina, por tanto, relacionado à sua degradação térmica. Os materiais GA apresentaram aumento da temperatura de início de degradação térmica da glicerina com o aumento da concentração de AC. A hipótese de formação de novas estruturas por esterificação destes reagentes é corroborada por estes resultados. Dentre os filmes, apenas o produzido pela Metodologia 02 com 3 % de ácido cítrico apresentou o evento relacionado à glicerina livre. O evento relacionado a glicerina livre sugere a exsudação da glicerina durante a prensagem do material.

Tabela 22. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à 150 °C para os materiais da Metodologia 02.

Grupo	Amostra	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Δ _{massa} (%)
ATP_{M200}	GA00	128,2	243,4	90,4
	GAA00	147,9	213,1	23,1
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M203}	GA03	138,9	232,8	80,3
	GAA03	139,0	211,1	21,6
	Filamento	-	-	-
	Filme	229,3	264,6	9,2
ATP_{M210}	GA10	145,6	234,6	79,4
	GAA10	139,7	216,0	20,1
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-

O terceiro evento térmico foi associado à degradação ou liberação dos reagentes incorporados aos materiais ou cadeias poliméricas de menor massa molar. Quando comparadas as metodologias, a Metodologia 02 apresentou maiores temperaturas de T_{onset}. A maior estabilidade térmica pode ser relacionada a interações mais fortes entre as estruturas poliméricas, incluindo a formação de oligômeros de glicerina e AC. Estes resultados corroboram com os observados pela cromatografia por permeação em gel, de estruturas com tempos de retenção próximo de 18 e 19 min.

Tabela 23. Valores relacionados ao evento térmico em temperaturas próximas à 250 °C para os materiais da Metodologia 02.

Grupo	Amostra	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Δ _{massa} (%)
ATP_{M200}	GA00	303,2	328,1	4,4
	GAA00	265,4	283,1	6,2
	Filamento	236,8	290,9	19,6
	Filme	250,8	284,4	16,3

ATP_{M203}	GA03	250,9	261,9	5,5
	GAA03	242,6	284,7	6,5
	Filamento	229,9	295,4	18,9
	Filme	279,2	294,8	8,7
ATP_{M210}	GA10	326,5	364,5	7,8
	GAA10	-	-	-
	Filamento	-	-	-
	Filme	281,9	295,7	12,7

A prensagem dos materiais produzidos pela Metodologia 02 na presença de ácido levou a exsudação dos reagentes. Devida a essa observação, sugere-se que a interação com amido é determinada principalmente por forças secundárias (intermoleculares). Também indica que há excesso de plastificantes no amido. Nas curvas de ATP_{M203} e ATP_{M210} foram observados eventos térmicos em temperaturas superiores à temperatura de degradação da glicerina e inferiores à temperatura de degradação do amido. Uma das hipóteses é à formação de novas moléculas, produzidas pela condensação de moléculas de glicerina entre si ou de glicerina com AC.

Tabela 24. Valores relacionados ao evento térmico de perda de massa de amido para os materiais da Metodologia 02.

Grupo	Amostra	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	Δ_{massa} (%)
ATP_{M200}	GA00	-	-	-
	GAA00	301,6	328,6	47,0
	Filamento	302,4	331,3	49,5
	Filme	301,6	331,2	49,1
ATP_{M203}	GA03	-	-	-
	GAA03	292,0	326,4	50,2
	Filamento	302,7	329,7	51,3
	Filme	300,8	328,7	50,4
ATP_{M210}	GA10	-	-	-
	GAA10	257,5	331,6	58,1
	Filamento	236,3	330,0	66,8
	Filme	306,7	329,3	47,3

Os materiais AAG, Metodologia 01, apresentaram maior teor de umidade quando comparados aos materiais GAA, Metodologia 02, que pode favorecer maior hidrólise durante a extrusão. A maior proporção de AC combinada com a Metodologia 01 promoveu modificações antes da extrusão do material. O terceiro evento térmico e a menor perda de massa no segundo evento indicam a existência de diferentes estruturas químicas. Já para materiais preparados pela Metodologia 02, a maior proporção de AC nas amostras resultou na redução da homogeneidade antes da extrusão e aumento da homogeneidade após o processamento. Este resultado corrobora com a hipótese de que AC catalisa as reações entre as moléculas de glicerina.

Os resultados aqui apresentados demonstram que a ordem de adição dos reagentes influencia nas propriedades térmicas dos amidos modificados. Provavelmente, essas alterações se devem a modificações no mecanismo reacional. As propriedades térmicas do produto final podem ser direcionadas de acordo com a solicitação da aplicação.

Alguns autores divergem em suas discussões sobre a análise termogravimétrica de materiais baseados em amido e ácido cítrico, plastificados por glicerina. MA *et al* (2009)¹² observaram o decréscimo da estabilidade térmica de amido após a reticulação por ácido cítrico. Os autores afirmam que isso ocorreu devido a menor resistência térmica de ligações ésteres, promovidas pela reação de modificação. Já SHI *et al* (2007)¹⁹ estudaram a degradação térmica do amido termoplástico com glicerol com diversas concentrações de ácido cítrico. Os autores indicaram a presença do ácido cítrico residual a partir do surgimento de uma etapa de perda de massa a partir de 150 °C. Os materiais com ácido cítrico apresentaram evento de maior perda de massa, referente a degradação térmica das cadeias de amido. Este evento ocorreu com temperatura iniciais mais elevadas do que aquelas observadas para o amido plastificado somente pelo glicerol, sugerindo que as interações amido-ácido são mais intensas que as amido-glicerol. O ácido cítrico pode interagir com as cadeias de amido de diversas formas, com alta probabilidade de que ocorram reações simultâneas, uma vez que o próprio amido apresenta estruturas químicas e hierárquicas diferentes (amilose, amilopectina, regiões amorfas e cristalinas).

Estudou-se a diferença nas curvas TGA de glicerina inicial para os produtos intermediários GA da Metodologia 02. A glicerina inicial apresentou um evento seguido do principal, com perda de massa igual a 3,7 %, que sugere a presença de estrutura(s) com estabilidade térmica um pouco maior que as das moléculas de glicerol. Uma vez que o glicerol apresenta funcionalidade 3, pode-se formar oligômeros via reações por mecanismo de condensação. Nas curvas do GA00 observou-se um deslocamento desse evento para maiores temperaturas, que corrobora a hipótese de formação de oligômeros. Quando aquecido em estufa, a reação de crescimento da cadeia pode ser favorecida pela perda de água, que é um dos produtos da polimerização por condensação.

A adição de ácido cítrico promoveu aumento da temperatura T_{onset} em relação à observada para a glicerina pura. Porém, reduziu a porcentagem de massa perdida. Quando em 10 % o evento se acoplou à degradação térmica principal estendendo a inflexão final da curva. Possivelmente o ácido

cítrico atua como catalisador na reação de condensação entre glicerinas (eterificação). A partir da derivada primeira calculou-se o valor aproximado de perda de massa de GA10 do final do evento principal até estabilização da curva TGA.

Em relação ao estudo por DSC, os materiais da Metodologia 02 não apresentaram eventos durante o primeiro aquecimento. Pode-se afirmar que essa metodologia reduz a absorção da umidade do ar, reduzindo a capacidade do amido de gelatinizar. Além disso, não são formadas estruturas cristalinas que possam ser observadas por fusão até 150 °C.

Assim como os materiais da Metodologia 01, não foram observados eventos térmicos durante o resfriamento dos materiais da Metodologia 02.

Durante o segundo aquecimento dos materiais GAA e filamento com proporção de 10 % de AC apresentaram evento associado à degradação térmica dos materiais. Enquanto que GAA00 e GAA03 apresentaram evento relacionado à fusão cristalina dos materiais. As curvas obtidas por DSC são apresentadas na Figura 64 e os dados dos eventos são apresentados na Tabela 25.

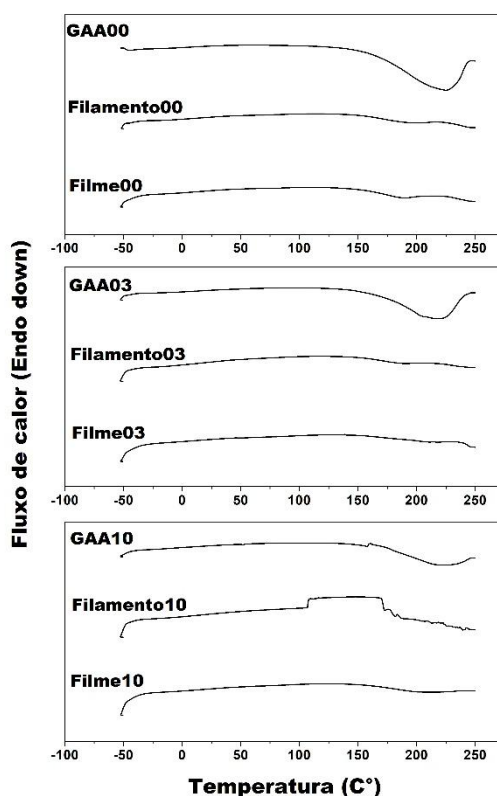


Figura 64. Curvas do segundo aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 02.

Tabela 25. Dados dos eventos térmicos do segundo aquecimento por DSC para os materiais da Metodologia 02.

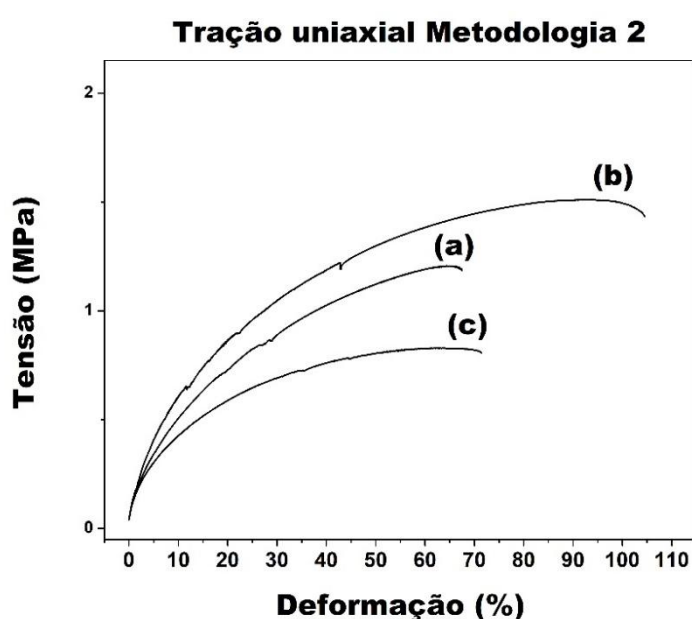
Grupo	Amostra	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Δ _{massa} (%)
ATP_{M200}	GA00	N.A.	N.A.	N.A.
	GAA00	172,1	224,7	102,97
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M203}	GA03	N.A.	N.A.	N.A.
	GAA03	175,0	217,6	114,17
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-
ATP_{M210}	GA10	N.A.	N.A.	N.A.
	GAA10	-	-	-
	Filamento	-	-	-
	Filme	-	-	-

5.2.6. Tração uniaxial

As curvas representativas dos ensaios de tração uniaxial dos materiais da Metodologia 02 são apresentadas na Figura 65. Observou-se um aumento da tensão máxima e da deformação na ruptura quando adicionado AC em 3 % em massa. Semelhante aos materiais de comportamento elastomérico, com valores muito baixos de módulo de Young e muito altos de deformação na ruptura, o resultado indica que o produto ATP_{M203} deve ser amorfo e apresentar baixa densidade de ligações cruzadas. A metodologia direcionou à reação de esterificação com as cadeias de amido, gerando estruturas reticuladas com forças intensas entre as cadeias (maior resistência mecânica). Por outro lado, a adição de 10 % em massa de AC reduziu a resistência mecânica drasticamente, que indica o excesso de reagente, que pode gerar reações de degradação do amido, com redução da massa molar e consequentemente do tamanho das cadeias poliméricas. Os valores de resistência mecânica são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Dados de resistência mecânica dos materiais da Metodologia 02.

Amostra	Tensão Máxima (MPa)		Módulo de Young (MPa)		Ruptura (%)	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
ATP_{M2}00	1,1	0,1	8,2	0,9	66,8	17,8
ATP_{M2}03	1,5	0,07	9,1	1,0	109,9	13,7
ATP_{M2}10	0,8	0,1	7,1	0,9	87,7	21,9

Figura 65. Curvas representativas dos ensaios de tração uniaxial para os materiais (a) ATP_{M2}00, (b) ATP_{M2}03, (c) ATP_{M2}10

A resposta mecânica do material ATP_{M2}03 foi semelhante a um comportamento elastomérico. Uma das classes de grande importância dos polímeros são os elastômeros, formados pela baixa densidade de ligações cruzadas. Esses materiais são capazes de se deformar mais de duas vezes seu comprimento inicial sem apresentarem escoamento. Além disso, eles são insolúveis devido as ligações cruzadas, podendo sofrer inchamento sem romper suas estruturas. Pode-se inferir que essa metodologia induz a formação de fases elastoméricas no amido.

Quando comparadas as metodologias, os valores de tensão máxima e módulo de elasticidade (Young) da Metodologia 01 foram maiores que os apresentados pela Metodologia 02. Enquanto os materiais produzidos pela Metodologia 02 apresentaram deformação na ruptura maior que os produzidos pela Metodologia 01. Isso sugere que a Metodologia 02 reduz mais intensamente o grau de cristalinidade das cadeias de amido, como

observado pela ausência de eventos térmicos na curva de primeiro aquecimento por DSC.

Para comparar as metodologias, os dados de resistência mecânica foram organizados em gráficos de barras de tensão máxima (Figura 66), módulo de elasticidade (Figura 67) e deformação na ruptura (Figura 68). As barras de erros foram calculadas como intervalos de confiança com 95 % de certeza.

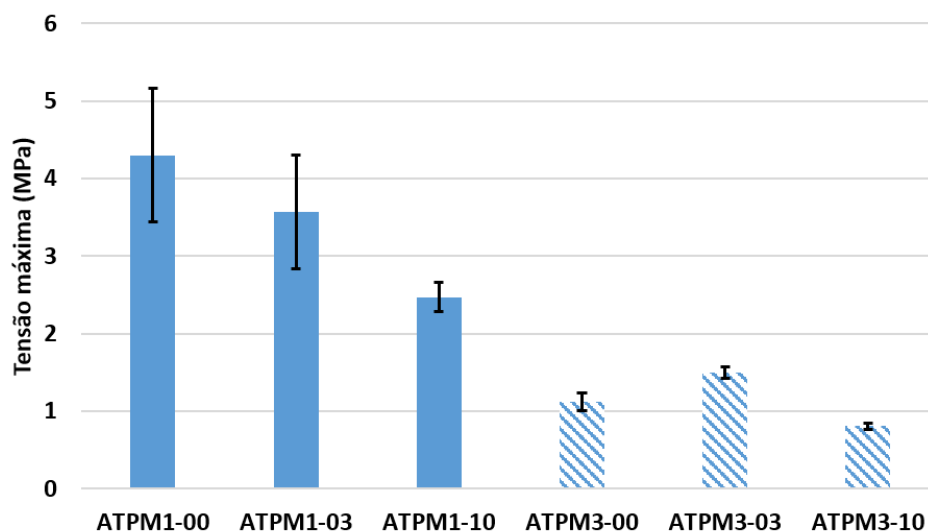


Figura 66. Gráficos de barras de tensão máxima dos materiais sobre tração uniaxial.

Os intervalos de confiança demonstraram que o valor de tensão máxima de ATPM₁00 não diferiu significativamente quando comparado ao do material com 3 % de AC. Esses materiais apresentaram os maiores intervalos de confiança (aproximadamente 20 %), indicando maior heterogeneidade. Já os materiais produzidos via Metodologia 02 apresentaram diferença significativa entre seus valores médios de tensão máxima, com o mesmo nível de certeza devida a alta homogeneidade destes (intervalos de aproximadamente 7 %).

Os gráficos de barras apresentando os valores de módulo de elasticidade foram separados de acordo com a metodologia usada. Foi identificada a diferença de valores entre elas. O material preparado pela Metodologia 01 apresentou redução do seu módulo, observado de forma mais significativa quando comparados os materiais com 0 % e 10 % de AC. A alta heterogeneidade (intervalo de confiança maior que 40 %) do material com 3 % de AC não permitiu distinguir seus valores dos demais. Após avaliação do intervalo de confiança das amostras produzidas pela Metodologia 02, concluiu-se que, o ácido cítrico, neste caso não promoveu mudanças significativas no módulo de elasticidade.

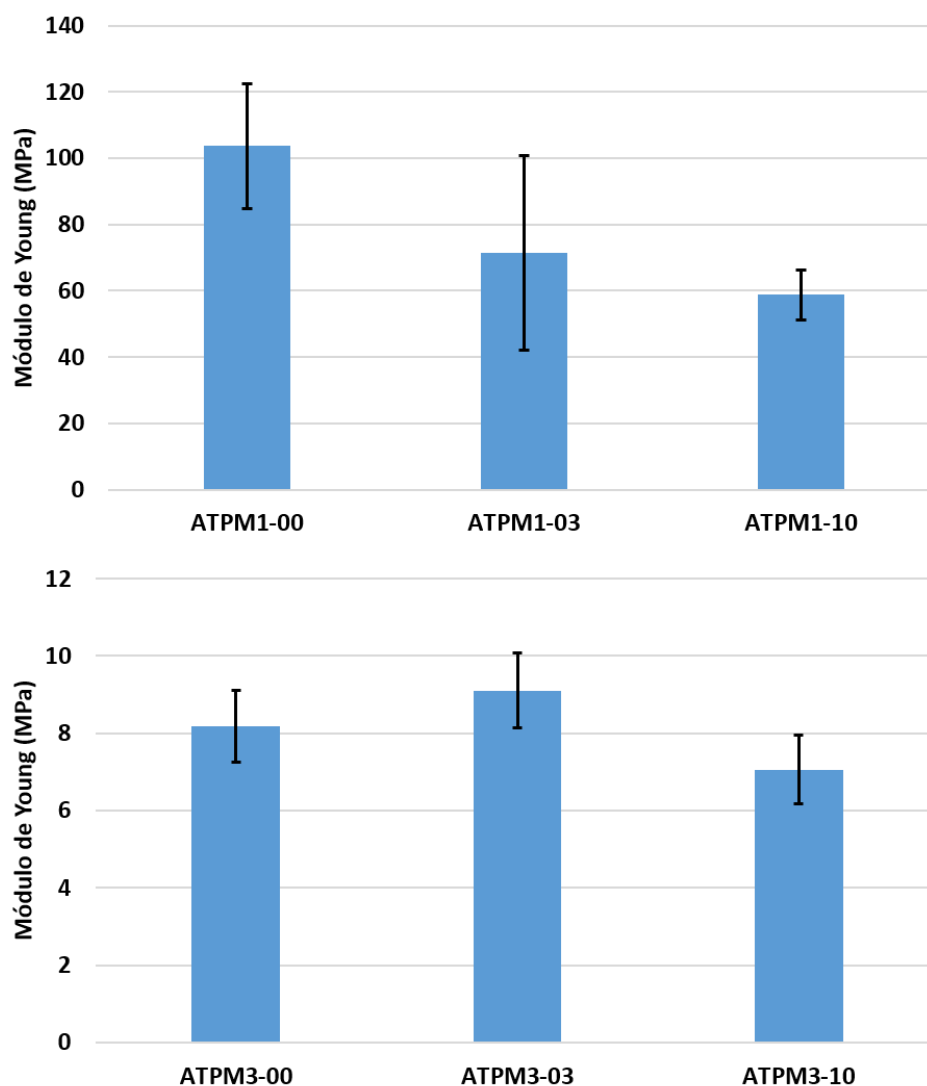


Figura 67. Gráficos de barras de módulo de elasticidade dos materiais sobre tração uniaxial.

A deformação na ruptura apresentou valores muito distantes quando comparados os materiais produzidos pelas diferentes metodologias, por isso, os gráficos de barras foram separados. O material com 3 % de AC produzido pela Metodologia 01 apresentou maior heterogeneidade, evidenciada pelo elevado valor de intervalo de confiança em comparação aos demais. Ainda assim, concluiu-se que a adição de AC por essa metodologia promoveu aumento significativo da elongação na ruptura do amido termoplástico. Parte do AC atua como plastificante para o amido termoplástico. Para os materiais produzidos pela Metodologia 02 também houve aumento significativo na deformação até a ruptura pela ação do ácido cítrico. Este efeito recuou parcialmente com o aumento do teor de AC. Os valores não diferem significativamente dos outros dois materiais.

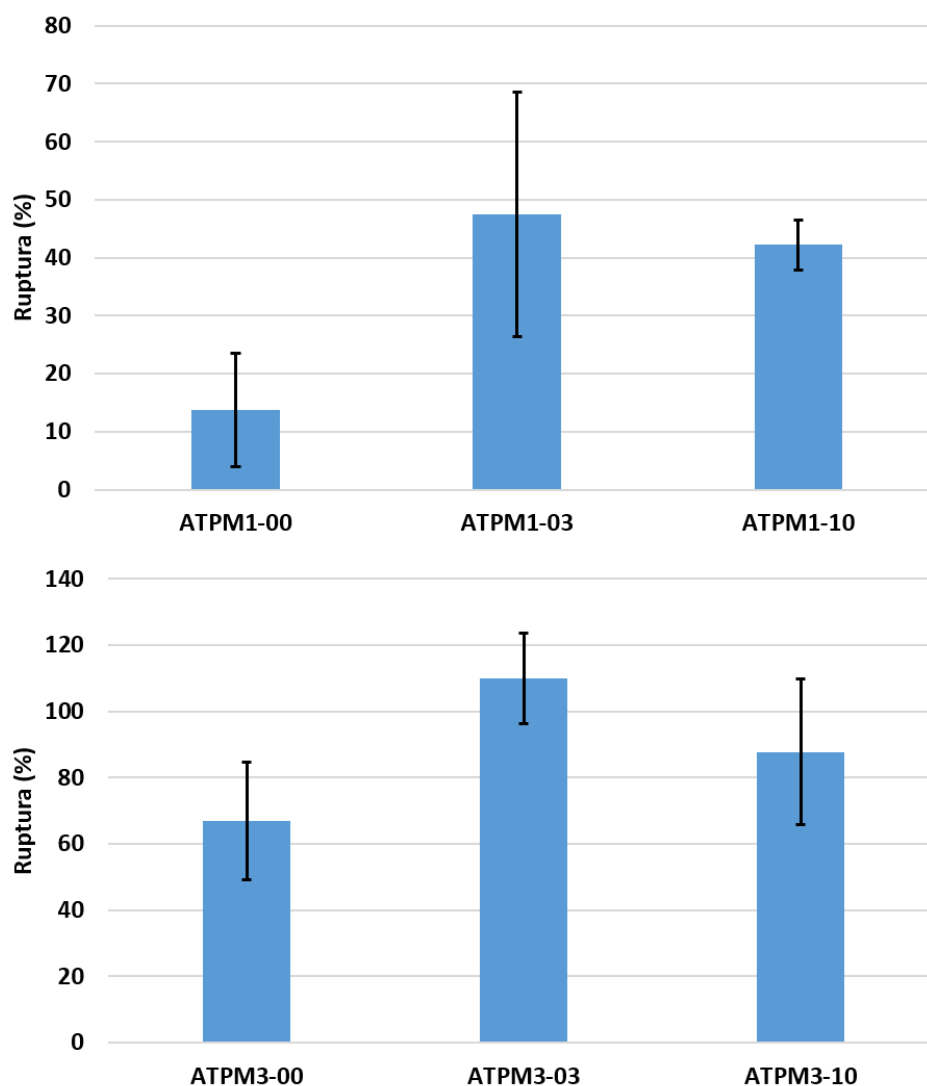


Figura 68. Gráficos de barras de deformação na ruptura dos materiais sobre tração uniaxial.

De modo geral, observou-se que na Metodologia 01, o material com 3 % de AC apresentou maior heterogeneidade, enquanto o material com 10 % de AC demonstrou maior homogeneidade. Já a Metodologia 02 ocorreu o oposto. Dessa forma, pela Metodologia 01 os materiais apresentaram variação da resposta proporcional à concentração de AC, enquanto na Metodologia 02 observou-se uma concentração limite para a modificação obtida.

Ao final do estudo levantou-se a hipótese que o ácido cítrico apresenta preferência de reação de esterificação com a glicerina em relação às cadeias de amido. Pela Metodologia 01, a esterificação ocorre durante a extrusão, produzindo moléculas maiores que se alojam entre as cadeias poliméricas e atuam como plastificante, o aumento da proporção de AC reduz as resistências mecânicas. Pela Metodologia 02, a reação ocorre antes da adição de amido, as moléculas formadas são maiores e atuam mais fortemente na redução de interações intermoleculares entre cadeias poliméricas de amido (observado mesmo sem a adição de amido, como esterificação de glicerinas entre si). Porém, com a adição de AC, essas moléculas também se tornam mais reativas, promovendo poucas regiões de

reticulação das cadeias poliméricas e formando um material semelhante a materiais elastoméricos.

5.2.7. Molhabilidade

Os *frames* do ensaio de molhabilidade para os materiais da Metodologia 02 são apresentados na Figura 69. Observou-se a redução do ângulo de contato (Tabela 27) com o aumento da proporção de AC para os materiais produzidos pela Metodologia 2. O excesso de ácido tornou o material mais hidrofílico ou poroso.

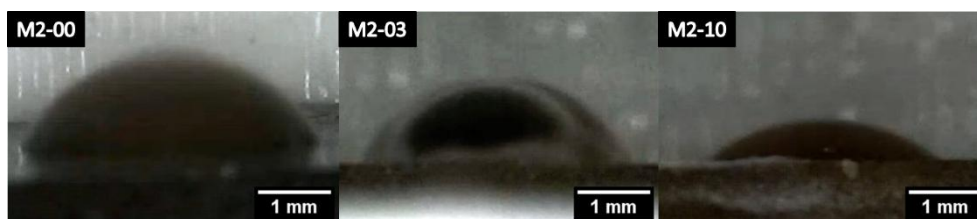


Figura 69. Frames retirados da análise de molhabilidade dos materiais da Metodologia 02.

Tabela 27. Valores de ângulo de contato dos filmes da Metodologia 02.

Amostra	Ângulo de contato (graus)
ATP _{M2} 00	57,1
ATP _{M2} 03	55,9
ATP _{M2} 10	43,7

Comparadas as metodologias, apenas ATP_{M2}10 apresentou diferença significativa dos valores de ângulo de contato. Corroborando as discussões de concentração em excesso para essa metodologia.

5.2.8. Intumescimento

A Figura 70 é composta de fotografias representativas do ensaio de intumescimento dos materiais produzidos pela Metodologia 02. Esses materiais apresentaram o inchamento e aumento do raio interno do filamento, sem evidências de rompimento. Esse inchamento foi reduzido para os materiais com AC. Resultado que corrobora com a hipótese de ação reticulante dos reagentes.

WEERAPOPASIT e PRACHAYAWARAKORN (2019)¹⁰ estudaram amido grafitizado por ácido metacrílico. Segundo os autores, menores proporções de ácido resultaram em aumento da hidrofiliidade do amido termoplástico devido ao aumento de grupos hidroxilas. Porém, o aumento da proporção de ácido resultou em aumento das interações inter e intramoleculares. Isto reduziu a disponibilidade de grupos hidroxilas para interação com moléculas de água. Este resultado não foi observado com o uso de AC para o trabalho em questão. Foi observada redução de hidrofiliidade em baixa proporção de ácido, por tanto, sugere-se que a reação foi de reticulação. A reticulação

do amido gera estruturas rígidas, que reduzem o inchamento dos grânulos de amido pela entrada de água, como observado por REDDY e YANG (2010)²⁰.

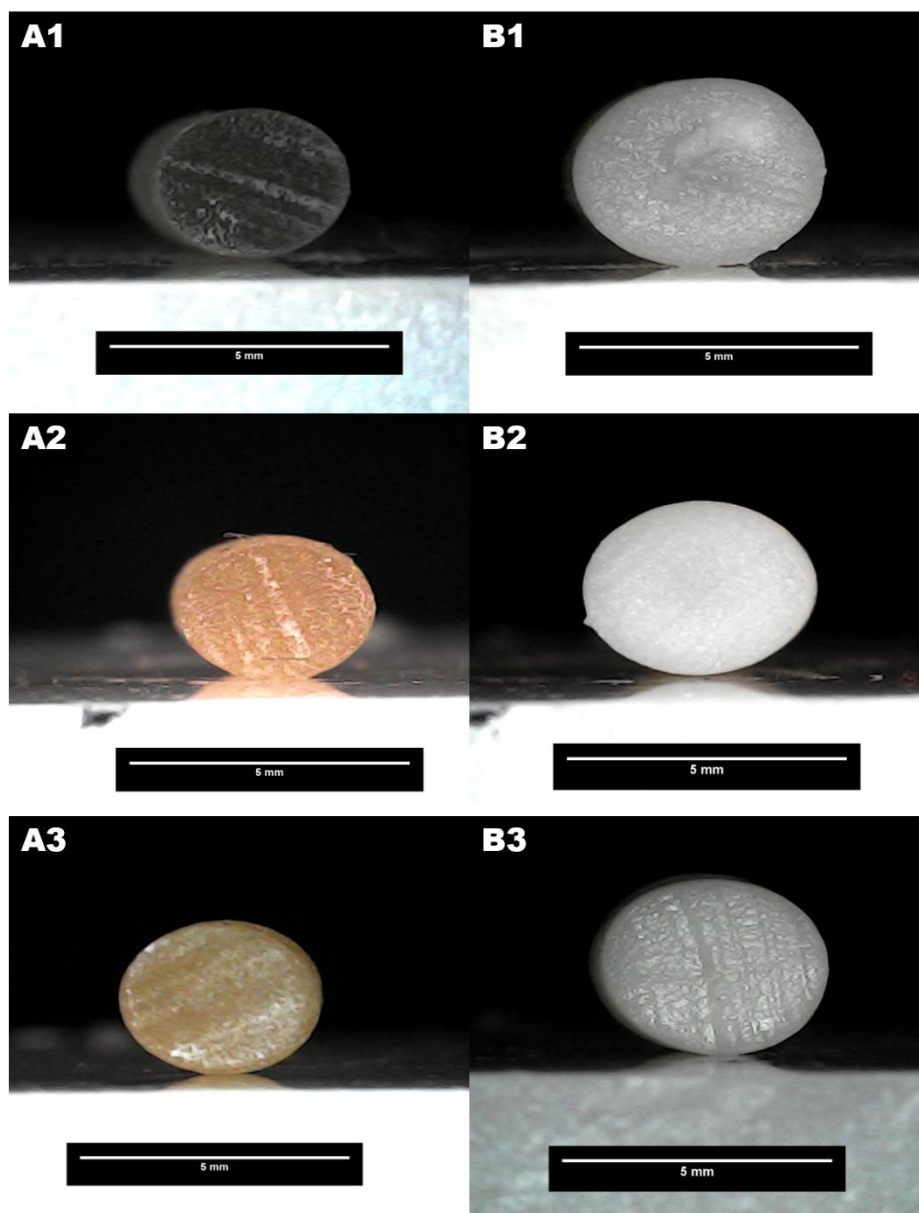


Figura 70. Fotografias das secções transversais dos filamentos produzidos pela Metodologia 02 (A) antes e (B) depois de submersos em água por 60 minutos. Os teores de AC são indicados pelos números (1) 00; (2) 03 e (3) 10 % em massa. As barras de escala são todas iguais a 5 mm.

Na Figura 71 são apresentados os valores de variação do diâmetro dos filamentos a partir de gráficos de barras. A adição de ácido cítrico resultou em valores próximos ou redução da variação de diâmetro para materiais preparados pela Metodologia 02. Os materiais preparados pela Metodologia 01 apresentaram maior intumescimento com o aumento da proporção de AC. Destaca-se o material com 10 % que sofreu rompimento da forma de filamento, enquanto, o que foi preparado pela Metodologia 02 manteve sua forma.

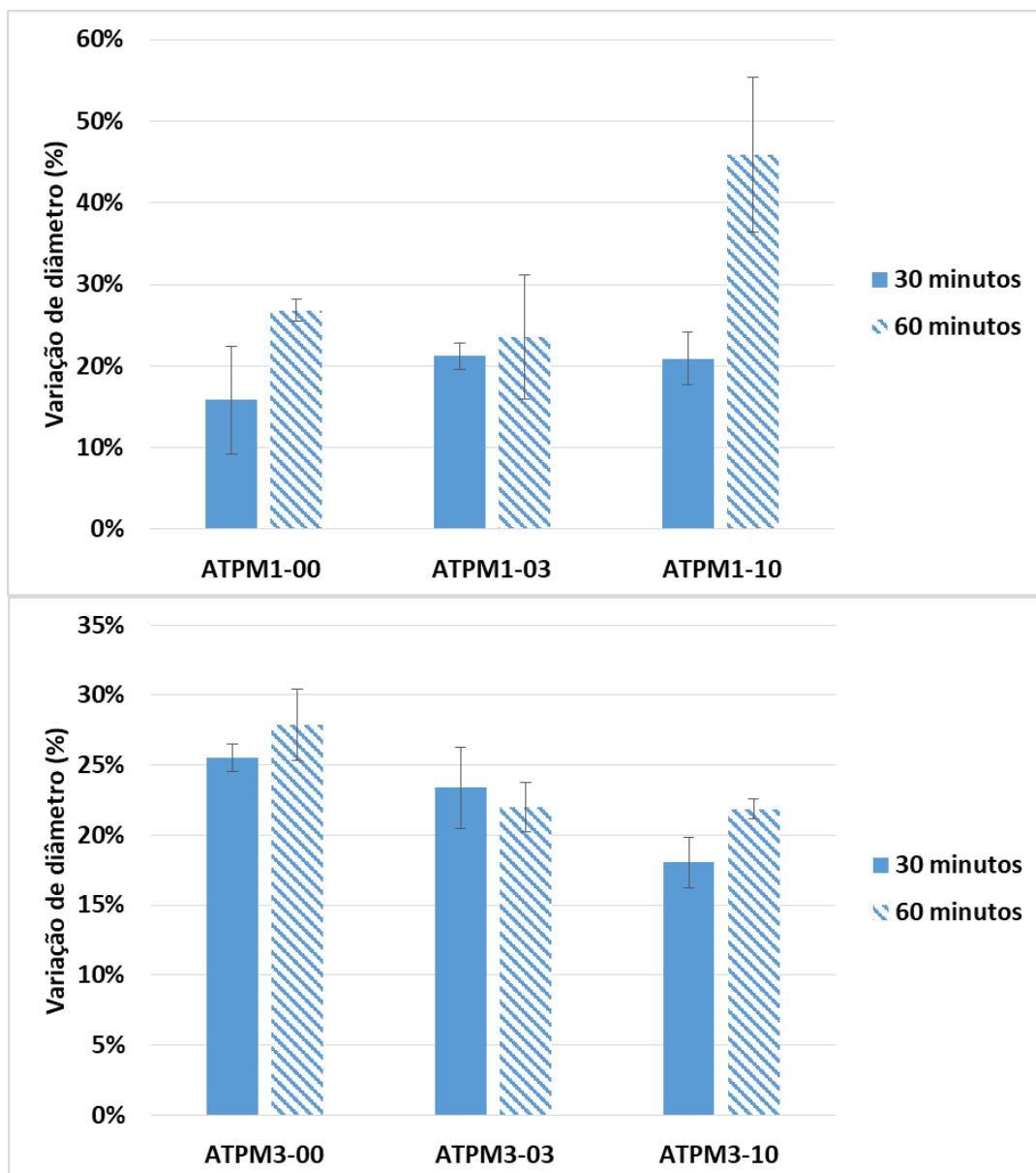


Figura 71. Gráficos de barras de variação de diâmetro após 30 e 60 minutos de imersão em água dos filamentos.

6. CONCLUSÃO

Foram produzidos materiais baseados em amido de mandioca, ácido cítrico e glicerina por duas metodologias diferentes: a Metodologia 1, via seca, e a Metodologia 2, de modificadores no estado viscoso. Os materiais produzidos por metodologias distintas apresentaram características organolépticas diferentes, demonstrando que a ordem de adição dos reagentes alterou o produto final.

Os espectros de FTIR mostraram o aparecimento da banda em 1725 cm^{-1} comprovando a ocorrência de reação química entre os reagentes, devido à formação dos grupos ésteres em ambas as metodologias.

O estudo de termogravimetria demonstrou a redução da estabilidade térmica dos materiais produzidos pela Metodologia 01, apresentando T_{onset} mais baixas em relação ao amido termoplástico sem AC. Contudo, o material com maior teor de AC apresentou novo evento térmico em temperaturas mais elevadas, sugerindo a formação de estruturas termicamente mais estáveis. Em contrapartida, a interação do AC com AN pela Metodologia 02 resultou em maiores T_{onset} para os mesmos eventos térmicos com maiores teores de AC. Quando comparados os materiais sem adição de AC de cada metodologia, observou-se que a Metodologia 02 promoveu aumento da estabilidade térmica do amido (maior T_{onset}). As interações e ligações químicas formadas entre o amido e ácido cítrico justificam as modificações nas propriedades térmicas do amido.

Em relação às propriedades mecânicas, quando comparados, os materiais preparados pela Metodologia 01 apresentaram maiores valores de resistência à tração e módulo de Young, enquanto aquelas preparadas pela Metodologia 02 apresentaram maior deformação na ruptura. Porém, nos materiais preparados a partir da Metodologia 01 observou-se variações típicas do efeito de plastificação do polímero. Já para os preparados pela Metodologia 02 foram observados efeitos predominantes de reticulação das cadeias poliméricas. O estudo de intumescimento dos filamentos produzidos pela Metodologia 2 corroborou os resultados obtidos no ensaio mecânico de tração. A reticulação parcial do amido pelo ácido cítrico reduz a solubilidade do produto, dificultando a ruptura do filamento.

A análise de molhabilidade, realizada por ângulo de contato dos filmes revelou que a adição de ácido cítrico pela Metodologia 01 resultou em materiais com a superfície menos hidrofílica. Em contrapartida, com a Metodologia 02, a proporção de 10 % em AC resultou em materiais com maior hidrofiliabilidade superficial.

Os resultados apresentados demonstraram que, por meio de metodologias diferente, é possível produzir materiais com propriedades distintas e ajustáveis às necessidades de aplicação. Além disso os materiais são de baixo custo e amigáveis ao meio ambiente. A Metodologia 01, realizada via seca, mostrou maior potencial para aplicações que demandam maior resistência mecânica e menor hidrofiliabilidade superficial, características que podem ser exploradas na substituição de plásticos descartáveis. Já a Metodologia 02, que utiliza modificadores no estado viscoso, destacou-se por promover maior hidrofiliabilidade superficial e estabilidade térmica, tornando-se mais adequada para aplicações como liberação controlada de fármacos e fertilizantes. Essas diferenças

demonstram como a escolha de metodologia influencia diretamente o desempenho e a adequação dos materiais às suas finalidades.

Por fim, os resultados são promissores para futuros trabalhos no laboratório de polímeros, com expectativas de análises de difração de raios-X, ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio entre outras análises que não foram possíveis de serem realizadas em tempo hábil, além de novos desenvolvimentos para aplicações destes materiais em setores de liberação controlada de fármacos, fertilizantes, substituição de plásticos de uso único (descartáveis), entre outros.

7. REFERÊNCIAS

1. *FROM POLLUTION TO SOLUTION A GLOBAL ASSESSMENT OF MARINE LITTER AND PLASTIC POLLUTION*. (United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, 2021).
2. Balart, R., Montanes, N., Dominici, F., Boronat, T. & Torres-Giner, S. Environmentally Friendly Polymers and Polymer Composites. *Materials* **13**, 4892 (2020).
3. Olivato, J. B., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., Eiras, D. & Pessan, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. *Carbohydr Polym* **87**, 2614–2618 (2012).
4. Ma, X. F., Yu, J. G. & Ma, Y. B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. *Carbohydr Polym* **60**, 111–116 (2005).
5. Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. 127–139 (2011).
6. Pozo, C. *et al.* Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis. *Journal of Polymer Research* **25**, (2018).
7. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V. & Ball, S. *Mini Review Starch Granules: Structure and Biosynthesis*. *International Journal of Biological Macromolecules* vol. 23 (1998).
8. Tester, R. F., Karkalas, J. & Qi, X. Starch - Composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science* vol. 39 151–165 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001> (2004).
9. Dries, D. M., Gomand, S. V., Delcour, J. A. & Goderis, B. V-type crystal formation in starch by aqueous ethanol treatment: The effect of amylose degree of polymerization. *Food Hydrocoll* **61**, 649–661 (2016).
10. Weerapoprasit, C. & Prachayawarakorn, J. Characterization and properties of biodegradable thermoplastic grafted starch films by different contents of methacrylic acid. *Int J Biol Macromol* **123**, 657–663 (2019).
11. Wing, R. E. *Corn Fiber Citrate: Preparation and Ion-Exchange Properties*. *Industrial Crops and products* vol. 5 (1996).
12. Ma, X., Chang, P. R., Yu, J. & Stumborg, M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydr Polym* **75**, 1–8 (2009).
13. Lu, Z. H., Belanger, N., Donner, E. & Liu, Q. Debranching of pea starch using pullulanase and ultrasonication synergistically to enhance slowly digestible and resistant starch. *Food Chem* **268**, 533–541 (2018).
14. Pedro Luiz Pires de Mattos, Alba Rejane Nunes Farias & José Raimundo Ferreira Filho. *MANDIOCA: O Produtor Pergunta, A Embrapa Responde*. (Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF, 2006).

15. Moorthy, S. N., Andersson, L., Eliasson, A., Santacruz, S. & Ruales, J. Determination of Amylose Content in Different Starches Using Modulated Differential Scanning Calorimetry. *Starch - Stärke* **58**, 209–214 (2006).
16. Maran, J. P., Sivakumar, V., Sridhar, R. & Thirugnanasambandham, K. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. *Carbohydr Polym* **92**, 1335–1347 (2013).
17. Simsek, S., Whitney, K. & Ohm, J.-B. Analysis of Cereal Starches by High-Performance Size Exclusion Chromatography. *Food Anal Methods* **6**, 181–190 (2013).
18. Kahar, A. W. M., Ismail, H. & Othman, N. Morphology and tensile properties of high-density polyethylene/natural rubber/thermoplastic tapioca starch blends: The effect of citric acid-modified tapioca starch. *J Appl Polym Sci* **125**, 768–775 (2012).
19. Shi, R. *et al.* Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydr Polym* **69**, 748–755 (2007).
20. Reddy, N. & Yang, Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chem* **118**, 702–711 (2010).
21. Rohan, R. *et al.* Low-cost and sustainable corn starch as a high-performance aqueous binder in silicon anodes via in situ cross-linking. *J Power Sources* **396**, 459–466 (2018).
22. Abera, G., Woldeyes, B., Demash, H. D. & Miyake, G. The effect of plasticizers on thermoplastic starch films developed from the indigenous Ethiopian tuber crop Anchote (*Coccinia abyssinica*) starch. *Int J Biol Macromol* **155**, 581–587 (2020).
23. Baran, A. *et al.* Effects of sorbitol and formamide plasticizers on molecular motion in corn starch studied using NMR and DMTA. *J Appl Polym Sci* **137**, (2020).
24. Gamarano, D. de S., Pereira, I. M., da Silva, M. C., Mottin, A. C. & Ayres, E. Crystal structure transformations in extruded starch plasticized with glycerol and urea. *Polymer Bulletin* **77**, 4971–4992 (2020).
25. El Halal, S. L. M. *et al.* Morphological, mechanical, barrier and properties of films based on acetylated starch and cellulose from barley. *J Sci Food Agric* **97**, 411–419 (2017).
26. Thessrimuang, N. & Prachayawarakorn, J. Characterization and Properties of High Amylose Mung Bean Starch Biodegradable Films Cross-linked with Malic Acid or Succinic Acid. *J Polym Environ* **27**, 234–244 (2019).
27. Lopez-Silva, M., Bello-Perez, L. A., Castillo-Rodriguez, V. M., Agama-Acevedo, E. & Alvarez-Ramirez, J. In vitro digestibility characteristics of octenyl succinic acid (OSA) modified starch with different amylose content. *Food Chem* **304**, (2020).

28. Salihu, R. *et al.* Citric acid: A green cross-linker of biomaterials for biomedical applications. *European Polymer Journal* vol. 146 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110271> (2021).
29. Carlos R. Soccol, Luciana P. S. Vandenberghe, Cristine Rodrigues & Ashok Pandey. New Perspectives for Citric Acid Production and Application. *Food Technol Biotechnol* **44**, 141–149 (2006).
30. WUTTISELA, K., SHOBSNGOB, S., TRIAMPO, W. & TRIAMPO, D. AMYLOSE/AMYLOPECTIN SIMPLE DETERMINATION IN ACID HYDROLYZED TAPIOCA STARCH. *Journal of the Chilean Chemical Society* **53**, (2008).
31. ASTM. ASTM D638 - 14. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics* Preprint at (2014).
32. Malcolm P. Stevens. *Polymer Chemistry an Introduction*. (Oxford University Press, New York, 1999).
33. Duan, B., Sun, P., Wang, X. & Yang, C. Preparation and properties of starch nanocrystals/carboxymethyl chitosan nanocomposite films. *Starch/Staerke* **63**, 528–535 (2011).
34. Farias, F. de A. C. *et al.* Structural and physicochemical characteristics of taioaba starch in comparison with cassava starch and its potential for ethanol production. *Ind Crops Prod* **157**, 112825 (2020).
35. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. *Espectroscopia No Infravermelho Na Caracterização de Compostos Orgânicos*. (UFV, Viçosa, 2007).
36. Răcuciu, M., Creangă, D. E. & Airinei, A. Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications. *European Physical Journal E* **21**, 117–121 (2006).
37. Wu, H. *et al.* Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films. *Food Hydrocoll* **97**, (2019).
38. Sevenou, O., Hill, S. E., Farhat, I. A. & Mitchell, J. R. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. *Int J Biol Macromol* **31**, 79–85 (2002).
39. Goyal, S., Hernández, N. B. & Cochran, E. W. An update on the future prospects of glycerol polymers. *Polymer International* vol. 70 911–917 Preprint at <https://doi.org/10.1002/pi.6209> (2021).
40. Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L. & Li, L. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **34**, 1348–1368 (2009).
41. Halpern, J. M. *et al.* A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. *J Biomed Mater Res A* **102**, 1467–1477 (2014).