CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

CEFET – MG

Cinthia Souza Diniz

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO POR EXTRUSÃO REATIVA

Belo Horizonte - MG

Março, 2021

Cinthia Souza Diniz

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO POR EXTRUSÃO REATIVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Multicêntrico de Química em Minas Gerais (PPGMMQ) do CEFET-MG como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Belo Horizonte - MG

Março, 2021

Cinthia Souza Diniz

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO POR EXTRUSÃO REATIVA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós Graduação Multicêntrico de Química em Minas Gerais (PPGQ) do CEFET-MG como requisito necessário para a obtenção do grau de mestre em Química.

Belo Horizonte, 22 de Março de 2021

Prof.ª Dr.ª Patrícia Santiago de Oliveira Patrício
(Orientadora – CEFET-MG)

Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza
(Avaliador – CEFET-MG)

Prof.ª Dr.ª Raquel Vieira Mambrini
(Avaliadora – CEFET-MG)

Dedico este trabalho a minha mãe Maria do Carmo de Souza, mulher de fibra que me ensinou que nada neste mundo é em vão, ao meu tio Itamar e tia São (in memorian), meus maiores incentivadores aos estudos, ao meu melhor amigo e irmão nesta vida Allan Vaz, aos meus amigos Aninha, Mayta, Thais, Igor, Matheus, Lucas e Patrícia Latado, e a minha namorada Mariana Moreira, sem o apoio de vocês não haveria concluído mais esta etapa.

RESUMO

Os materiais poliméricos estão presentes em abudância no nosso cotidiano e são úteis e até mesmo indispensáveis para as mais diversas aplicações. Dentre esses usos, está a produção de embalagens, utensílios domésticos, eletrônicos e na constituição de vários objetos, como cadeiras, mesas e eletrodomésticos. Tais usos estão diretamente ligados ao desenvolvimento do setor de polímeros, sendo necessários diversos estudos para melhoria de suas aplicações.

Os polímeros sintéticos, largamente utilizados, não são materiais biodegradáveis e, portanto, são acumulados no meio ambiente. Grande parte dos resíduos plásticos não são efetivamente reciclados, porventura estão contaminados, são constituídos por multicamadas ou possuem baixo valor agregado, fazendo com que a destinação final sejam os aterros e consequentemente se acumulem no ambiente. Visto o grande problema gerado pela má destinação dos polímeros de origem fóssil, é de suma importância o estudo de alternativas para minimizar o impacto deste material no ambiente, como o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis compatíveis com polímeros sintéticos ou com propriedades mecânicas competitivas, para viabilizar a total substituição.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados a fécula de mandioca comercial, glicerina e diferentes teores de ácido cítrico para o processo de extrusão reativa. As amostras foram preparadas utilizando 25 %m/m de glicerina, teores de 0 até 5 %m/m de ácido cítrico e processamento mecânico por extrusão.

As misturas de fécula, glicerina e ácido cítrico foram processadas em extrusora monorosca uma única vez. Obteve-se filamentos das misturas, que posteriormente foram peletizados e submetidos a análises estruturais, térmicas e mecânicas para caracterização.

Todas as amostras foram submetidas às análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, determinação da razão entre bandas de (C=O/CH) e (COC/CH), ângulo de contato, intumescimento, análise termogravimétrica (TGA), ensaio mecânico de tração, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raios X (DRX). Os resultados obtidos pela análise de espectroscopia na região do infravermelho e pelas deconvoluções para determinação das razões entre as bandas, sugerem que houve esterificação do amido e formação de novas ligações entre as cadeias. Já para as análises de ângulo

de contato e intumescimento em conjunto com a análise de microscopia eletrônica de varredura foi possível mensurar que as amostras são altamente hidrofílicas supostamente pela presença de grânulos de amido não fundidos. Para a análise de difração de Raios X foi possível observar a presença de picos característicos do amido em pó nas amostras com maiores teores de ácido cítrico com maior intensidade. Entretanto, amostras reticuladas com até 1,5 %m/m apresentaram perda de picos característicos do amido, sendo relacionada a mudança de estrutura do tipo A (característico da fécula de mandioca) para o tipo V, que corresponde ao desenrrolar das cadeias de amilose em uma única hélice. Tal resultado indica que houve a perda de ordenamento entre as cadeias e consequente redução da cristalinidade, propiciada pela alta quebra das cadeias em menores concentrações de ácido.

Como conclusões, têm-se a possibilidade de utilização do processamento de extrusão reativa para modificação do amido em uma única etapa. As amostras que obtiveram melhores resultados relacionados a reação de esterificação (incorporação do grupo carbonila na estrutura do amido) nas análises realizadas, se encontram entre a concentração de 1 a 2,5 ~ 3 %m/m de ácido cítrico. Entretanto, é observada a dificuldade do processamento e o controle dos paramêtros de processo, como relatados em outros estudos.

Palavras – chave: amido termoplástico, extrusão reativa, ácido cítrico, material biodegradável.

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – Difração de Raios – X

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA – Análise Termogravimétrica

TPS – Amido termoplástico

TPSC05 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (0,5 %m/m)

TPSC10 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (1,0 %m/m)

TPSC15 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (1,5 %m/m)

TPSC20 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (2,0 %m/m)

TPSC25 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (2,5 %m/m)

TPSC30 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (3,0 %m/m)

TPSC35 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (3,5 %m/m)

TPSC40 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (4,0 %m/m)

TPSC45 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (4,5 %m/m)

TPSC50 – Amido termoplástico modificado com ácido cítrico (5,0 %m/m)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Etileno e seu polímero. 19
Figura 2 - Representação da amilose. 21
Figura 3 - Representação da amilopectina. 22
Figura 4 - Classificação das cadeias de amilopectina. 23
Figura 5 - Características de amidos de cereais e tubérculos. 24
Figura 6 - Estrutura tridimensional das duplas hélices da amilopectina (a) e estrutura em cachos da amilopectina (b). 25
Figura 7 - Crescimento dos anéis. 26
Figura 8 - Estrutura cristalina da amilopectina: (a) monoclínica e (b) hexagonal. Pontos escuros são moléculas de água constituintes. 26
Figura 9 - Microscopia óptica com luz polarizada mostrando o fenômeno de cruz de malta para o amido de milho – 72% de amilopectina. 27
Figura 10 - Fases de transição do amido durante processamento térmico. 28
Figura 11 - Reação de hidrólise. 32
Figura 12 - Representação da estrutura química do glicerol. 32
Figura 13 - Glicosidação do amido. 33
Figura 14 - Representação da estrutura química do ácido cítrico. 35
Figura 15 - Reações que podem ocorrer durante o aquecimento entre o amido e o ácido cítrico sem a presença de um plastificante 36
Figura 16 - Reação do ácido cítrico com o amido e o glicerol – Reação de reticulação. 37
Figura 17 - Desenho esquemático da extrusora monorosca. 41
Figura 18 - Fluxograma para obtenção dos filmes. 43
Figura 19 - Fluxograma da síntese do amido termoplástico modificado. 43
Figura 20 - Esboço de medidas. 45
Figura 21 - Desenho do esboço do corpo de provas. 46
Figura 22 - Filamento obtido com ácido cítrico. 47
Figura 23 – Espectro na região do infravermelho do amido de mandioca e do amido termoplástico não modificado. 48
Figura 24 - Espectros na região do infravermelho das amostras TPS00, TPSC05, TPSC10, TPSC15 e TPSC20. 49

Figura 25 - Espectros na região do infravermelho das amostras TPS25, TPSC30, TPSC35, TPSC40, TPSC45 e TPSC50. 50
Figura 26 - Destaque para a banda na região entre 1800 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} das amostras TPSC05, TPSC35 e TPSC45. 51
Figura 27 - Deconvolução da banda na região de 1200 a 900 cm^{-1} da amostra não reticulada (TPS00) e para a amostra reticulada com 1,0 %m/m de ácido cítrico (TPSC10); (–) região da banda C-O-C; (–) deconvolução da banda; (--) ajuste matemático.....52
Figura 28 - Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} da amostra não reticulada (TPS00) e para a amostra reticulada com 1,0 %m/m de ácido cítrico (TPSC10); (–) região da banda C=O; (–) deconvolução da banda; (--) ajuste matemático.....52
Figura 29 - Gráfico da variação dos valores da razão A_{1040}/A_{1020} em função da concentração de ácido cítrico.....54
Figura 30 - Curvas de TGA para os componentes do amido termoplástico reticulado, amido termoplástico não reticulado (TPS00) e amido termoplástico reticulado com 0,5 %m/m de ácido cítrico (TPSC05). 56
Figura 31 - Imagens dos filamentos secos (a) e filamentos úmidos (b) das amostras TPS00, TPSC05 e TPSC10. 60
Figura 32 - Imagens dos filamentos secos (a) e filamentos úmidos (b) das amostras TPSC15, TPSC20 e TPSC25.....61
Figura 33 - Imagens dos filamentos secos (a) e filamentos úmidos (b) das amostras TPSC30, TPSC35 e TPSC40.....62
Figura 34 - Imagens dos filamentos secos (a) e filamentos úmidos (b) das amostras TPSC45 e TPSC50. 63
Figura 35 - Gráfico de % de intumescimento das amostras modificadas com ácido cítrico.....65
Figura 36 - (a) Material hidrofílico e (b) material hidrofóbico. 66
Figura 37 - Imagens do comportamento das gotas sobre o filme de TPS00, TPSC05, TPSC10, TPSC15 e TPSC20.....67
Figura 38 - Imagens do comportamento das gotas sobre o filme de TPSC25, TPSC30, TPSC35, TPSC40 e TPSC45 e TPSC50.....68
Figura 39 - Gráfico do ensaio de tração para as amostras reticuladas com ácido cítrico.....71

Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura para amostras reticuladas com ácido cítrico. 73
Figura 41 - Difratogramas de Raios X do amido em pó, TPS00, TPSC10, TPSC30 e TPSC50.....74
Figura 42 - Comparativo entre as análises das amostras TPS00, TPSC25 e TPSC50.....76

ANEXOS

Figura A1 - Bandas na região de 890 a 820 cm^{-1} das amostras a) TPS00, b) TPSC05, c) TPSC10 e d) TPSC15.....83
Figura A2 - Bandas na região de 890 a 820 cm^{-1} das amostras a) TPSC20, b) TPSC25, c) TPSC30 e d) TPSC35.....84
Figura A3 - Bandas na região de 890 a 820 cm^{-1} das amostras a) TPSC40, b) TPSC45, c) TPSC50. 85
Figura A4 - Bandas na região de 890 a 820 cm^{-1} das amostras a) TPST10, b) TPST30 e c) TPST50. 86
Figura A5 - Bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} das amostras a) TPS00, b) TPSC05, c) TPSC10 e d) TPSC15.....87
Figura A6 - Bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} das amostras a) TPSC20, b) TPSC25, c) TPSC30 e d) TPSC35.....88
Figura A7 - Bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} das amostras a) TPSC40, b) TPSC45 e c) TPSC50. 89
Figura A8 - Bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} das amostras a) TPST10, b) TPST30 e c) TPST50. 90
Figura A9 - Bandas na região de 1800 a 1500 cm^{-1} das amostras a) TPS00, b) TPSC05, c) TPSC10 e d) TPSC15.....91
Figura A10 - Bandas na região de 1800 a 1500 cm^{-1} das amostras a) TPSC20, b) TPSC25, c) TPSC30 e d) TPSC35.....92
Figura A11 - Bandas na região de 1800 a 1500 cm^{-1} das amostras a) TPSC40, b) TPSC45 e c) TPSC50. 93
Figura A12 - Curvas TGA e DTG para as amostras a) TPS00, b) TPSC05, c) TPSC10 e d) TPSC15. 95
Figura A13 - Curvas TGA e DTG para as amostras a) TPSC20, b) TPSC25, c) TPSC30 e d) TPSC35. 95
Figura A14 - Curvas TGA e DTG para as amostras a) TPSC40, b) TPSC45 e c) TPSC50.....96
Figura A15 - Difratogramas de raios X das amostras TPS00, TPSC05, TPSC10 e TPSC15.....97
Figura A16 - Difratogramas de raios X das amostras TPSC20, TPSC25, TPSC30 e TPSC35.....98

Figura A17 - Difratogramas de raios X das amostras TPSC40, TPSC45 e TPSC50. 99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Possibilidade de substituição de alguns polímeros de fontes fósseis por biopolímeros. 20
Tabela 2 - Temperaturas de gelatinização para alguns tipos de amidos. 29
Tabela 3 - Denominação e proporção em massa de ácidos carboxílicos. 40
Tabela 4 - Razão entre as áreas das bandas associadas aos grupamentos carbonila e/ou éter e grupos C-H. 53
Tabela 5 - Temperaturas dos eventos térmicos. 56
Tabela 6 - Resultados obtidos no ensaio de intumescimento das amostras modificadas com ácido cítrico. 63
Tabela 7 - Ângulo de contato 68
Tabela 8 - Dados experimentais do ensaio de tração. 70

Sumário

1. INTRODUÇÃO 16

2. OBJETIVOS 18

2.1 Objetivo Geral 18

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

3.1 Polímeros 19

3.2 Amido 20

3.2.1 Estrutura básica 20

3.2.2 Características Gerais 23

3.2.3 Arranjo cristalino 25

3.2.4 Gelatinização e retrogradação 27

3.2.5. Amido termoplástico 30

3.2.6. Reticulação 34

4. MATERIAIS E MÉTODOS 40

4.1 Reagentes 40

Pré – tratamento da fécula de mandioca 40

Preparo da mistura de fécula, glicerina e ácido cítrico 40

4.1.1 Extrusão da mistura de fécula 41

4.1.2 Obtenção dos filmes de TPSC 42

4.3 Caracterização 43

4.3.1 Ângulo de contato 43

4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR) 44

4.3.2.1 Determinação da razão entre bandas de carbonila/carbono - hidrogênio e éter/carbono - hidrogênio 44

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA) 44

4.3.4 Intumescimento 45

4.3.5 Ensaio mecânico – Tração 46

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 46

4.3.7 Difração de Raios-X (DRX) 46

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 47

5.1. Imagens dos filamentos obtidos 47

5.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) 47

5.3. Determinação da razão entre bandas de carbonila/carbono – hidrogênio e éter/carbono - hidrogênio 51

5.4. Análise termogravimétrica (TGA) 55

5.5. Intumescimento 58

5.6. Ângulo de contato 65

5.7. Ensaio de tração 69

5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 72

5.9. Difração de Raios X 74

6. CONCLUSÃO 78

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 80

ANEXO I – Deconvoluções das amostras reticuladas com ácido cítrico 83

ANEXO II – Curvas termogravimétricas das amostras reticuladas com ácido cítrico. 94

ANEXO III – Difratogramas das amostras reticuladas com ácido cítrico. 97

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos estão presentes em abundância no cotidiano e são úteis para as mais diversas aplicações. Os aparelhos de telefone celular, automóveis, utensílios plásticos e embalagens, por exemplo, são objetos que apresentam em sua composição este tipo de material [1]. O avanço da tecnologia, bem como na produção de alimentos, transporte de materiais, dentre outros, estão associados diretamente ou indiretamente à produção e desenvolvimento dos polímeros.

Com a crescente utilização de materiais poliméricos sintéticos, houve também crescimento na quantidade de resíduos gerados. Um estudo realizado pelo *World Wide Fund For Nature* (Fundo Mundial para a Natureza) mostra que o Brasil produz 11 milhões de toneladas de plástico por ano e a maioria deles não possui destinação correta. O Brasil ocupa o 4º lugar de maior produtor de lixo plástico no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Índia. Possui também o menor índice em relação a razão de reciclagem e produção [2].

Os polímeros sintéticos não são materiais biodegradáveis e, portanto, são acumulados no meio ambiente. Grande parte dos resíduos plásticos não são efetivamente reciclados por estarem contaminados, serem constituídos por multicamadas ou por possuírem baixo valor agregado, fazendo com que a destinação final sejam os aterros e consequentemente se acumulem no ambiente. A alternativa de degradação mais utilizada é a pirólise. Entretanto este método pode gerar outros compostos químicos que, por sua vez, contaminam a atmosfera [1].

Visto o grande problema gerado pela má destinação dos polímeros de origem fóssil, é de suma importância o estudo de alternativas para minimizar o impacto deste material no ambiente, como o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis compatíveis com polímeros sintéticos. A substituição total ou parcial dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis visa diminuir seu tempo de degradação no ambiente e consequentemente seu impacto ambiental [3].

Podem ser definidos como polímeros biodegradáveis, aqueles materiais que são capazes de se decompor no meio ambiente pela ação de micro-organismos, levando a quebra das cadeias poliméricas em cadeias menores até a completa transformação em gás carbônico, água e sais inorgânicos. Como não são facilmente decompostos quando descartados no ambiente, os polímeros sintéticos podem levar

mais de 100 anos para iniciar seu processo de decomposição. Uma alternativa para redução do tempo deste processo é a mistura de polímeros sintéticos com polímeros biodegradáveis [4].

Alguns biopolímeros possuem grande potencial de substituir polímeros de fontes não renováveis em determinadas aplicações, entretanto a maioria apresenta propriedades mecânicas que não são suficientes para que o biopolímero substitua totalmente o polímero sintético, como resistência a tração. Vale ressaltar também que, o custo para obtenção destes polímeros não os torna competitivos quando comparados com os polímeros considerados *commoditties* (polímeros produzidos em grande escala e possuem baixo valor agregado, sendo utilizados para finalidades gerais) [3].

Por outro lado, por se apresentar abundantemente na natureza e ter baixo custo, o amido desperta grande interesse nos estudos de desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, podendo assim ser utilizado em escala industrial. No Brasil há grande interesse pelo amido de mandioca, devido a disponibilidade e cultivo. É notável que ainda se faça necessário diversos estudos envolvendo o amido para que suas propriedades térmicas e mecânicas sejam melhoradas, além de aumentar sua hidrofobicidade para aplicações em materiais que sejam expostos a ambientes com alta taxa de umidade.

Dentre as pesquisas destacam-se a investigação acerca de plastificantes, modificações químicas e estruturais, além do desenvolvimento de blendas e compósitos. O amido plastificado e/ou modificado ainda não é utilizado comercialmente na substituição de polímeros de *commoditties*, pois apesar das melhorias alcançadas nas suas propriedades, ainda não foram suficientes para o propósito, devido a dificuldade de processamento e modificação.

Este trabalho visa a modificação do amido termoplástico utilizando ácido cítrico e processamento por extrusão. Os materiais produzidos foram caracterizados quanto as propriedades estruturais, morfológicas, mecânicas e térmicas. A hidrofobicidade foi avaliada por medidas do ângulo de contato e ensaio de intumescimento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

Modificar o amido termoplástico através da extrusão reativa em uma única etapa utilizando reações de esterificação.

Objetivos específicos:

Desenvolver o amido termoplástico modificado utilizando extrusora monorosca como reator;

Avaliar a hidrofobicidade do amido produzido através da análise de ângulo de contato e intumescimento;

Caracterizar por técnicas de análise térmica (TGA) e estrutural (MEV/FTIR/DRX) os materiais produzidos;

Estudar a reticulação promovida no amido a partir de mudanças estruturais;

Avaliar as propriedades mecânicas do polímero obtido através do ensaio de tração;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Os polímeros são definidos como macromoléculas caracterizadas pelo tamanho das cadeias, estrutura química formada a partir do encadeamento de meros e interações intra e intermolecular. Estes podem ser classificados segundo a sua origem, como naturais, semissintéticos ou sintéticos, ou de acordo com suas propriedades mecânicas como borrachas, fibras ou plásticos (termorrígidos e termoplásticos) [5].

Podem ser classificados também quanto ao número de monômeros, como homopolímeros (unidade de repetição é a mesma) e copolímeros (unidades de repetição diferentes), quanto ao método de obtenção (polímeros de adição, polímeros de condensação e polímeros de rearranjo) e quanto ao comportamento mecânico (termoplástico e termorrígido) [1].

Como pode ser ilustrado na Figura 1, o polietileno é um polímero formado por várias unidades de repetição iguais, o etileno.

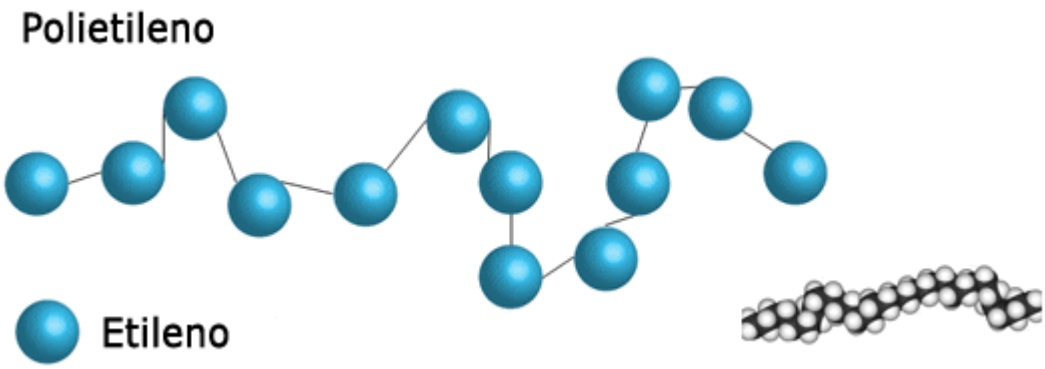


Figura 1 - Etileno e seu polímero.

A maioria dos polímeros utilizados atualmente é sintética, de origem fóssil e não biodegradável. Estes polímeros são utilizados em grande escala, pois além de serem facilmente obtidos, possuem um baixo custo de produção e propriedades mecânicas satisfatórias. Tais polímeros quando descartados não são facilmente degradados e ficam por centenas de anos disponíveis no ambiente.

Alguns polímeros biodegradáveis possuem grande potencial de substituir polímeros de fontes não renováveis em determinadas aplicações para reduzir o

impacto no descarte. Conforme apresentado na Tabela 1, existem diversas possibilidades de substituição ou a utilização de blendas entre estes materiais.

Tabela 1- Possibilidade de substituição de alguns polímeros de fontes fósseis por biopolímeros.

Polímero	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
Amido	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
$PHBH_x$	+	++	++	++	+	-	-	+	-

++ substituição completa; + substituição parcial; - não substitui

PVC – Policloreto de Vinila / PEAD – Polietileno de Alta Densidade / PEBD – Polietileno de Baixa Densidade / PP – Polipropileno / PS – Poliestireno / PMMA – Polimetil metacrilato / PA – Poliamida / PET – Polietileno Teraftalato / PC – Policarbonato [3].

3.2 Amido

3.2.1 Estrutura básica

Os grânulos dos amidos são compostos em sua maioria por dois tipos de polissacarídeos: amilose e amilopectina.

A amilose, representada pela Figura 2, possui estrutura linear, unida por ligações glicosídicas α 1 → 4 em sua maioria e por 9 a 20 ramificações α 1 → 6, conferindo a parte amorfa do grânulo e corresponde de 10 a 30% em base seca de toda sua estrutura [6]. Dependendo da origem e das condições de processamento durante a extração, sua massa molar pode variar na ordem de 105 a 106 g/mol, sendo assim, cerca de 10 vezes maior que os polímeros convencionais, possuindo grau de polimerização médio de 320 a 4920 [7].

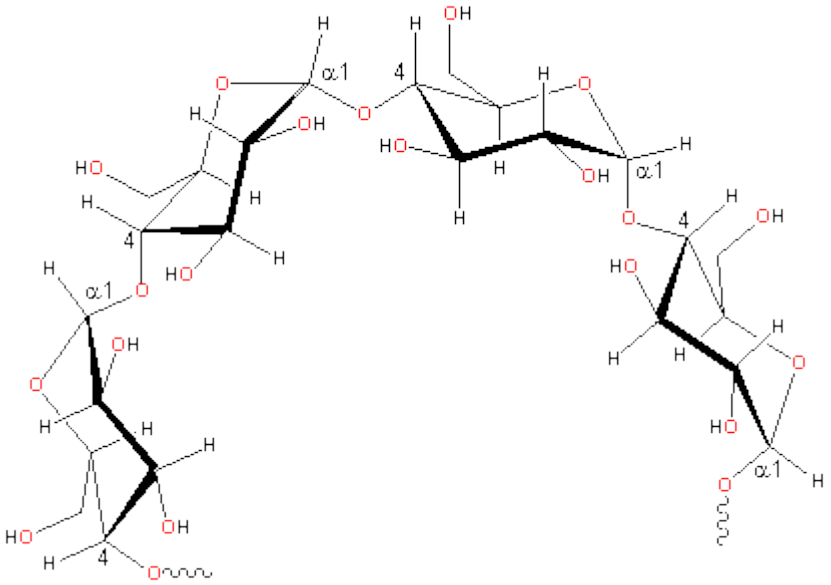


Figura 2 - Representação da amilose.
Fonte: LAJOLO; MENEZES, 2006 *apud* DENARDIN *et al.*, 2008 [8].

Sua estrutura química contendo grupos hidroxila permite que eles interajam entre si, originando uma conformação que se aproxima de uma hélice. A molécula de amilose também é capaz de interagir com outras moléculas de amilose ou de amilopectina, porém, como são de tamanhos diferentes ocasionam a formação de regiões amorfas.

Já a amilopectina, ilustrada na Figura 3, possui estrutura cristalina, unida por ligações glicosídicas α 1 → 4 e cerca de 6% de suas ligações são ramificações α 1 → 6, promovendo assim, ligações cruzadas entre o grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o átomo de carbono 6 da glicose de outra cadeia [6]. Possui massa molar da ordem de 10^6 g/mol e grau de polimerização em torno de $8x10^3$ a $13x10^3$. Por possuir maior massa molar que a amilose, a amilopectina reduz a mobilidade das cadeias poliméricas [7].

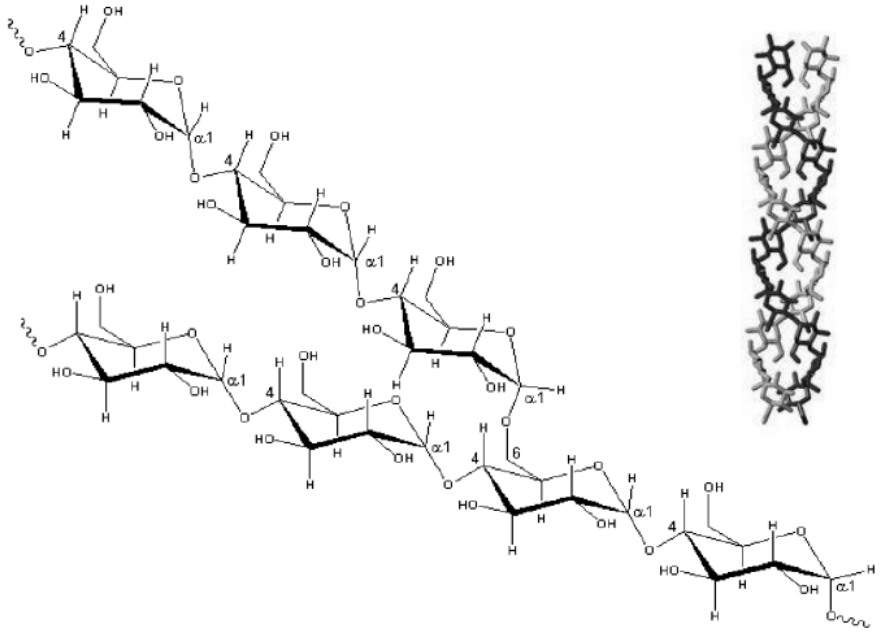


Figura 3 - Representação da amilopectina.
Fonte: LAJOLO; MENEZES, 2006 *apud* DENARDIN *et al.*, 2008 [8].

Como a amilopectina possui ramificações com estruturas similares a da amilose, estas cadeias promovem interações entre as cadeias de amilopectina, através de seus grupos hidroxila, originando uma estrutura de dupla hélice, apresentado na Figura 3. Estas hélices podem se organizar linearmente e originar lamelas cristalinas. Visto a organização da amilopectina, ela é responsável por grande parte da cristalinidade do grânulo, embora a amilose possa também se organizar em hélices, entretanto, em menores proporções.

As diversas cadeias de amilopectina podem se organizar de formas diferentes, surgindo classificações de cadeias do tipo A, B e C. As cadeias do tipo A, são unidas por ligações α-(1→4) isentas de ramificações, ligada a uma cadeia tipo B através de ligações α – (1→6). As cadeias do tipo B são compostas por glicoses ligadas em α – (1→4) e α – (1→6), podendo conter uma ou várias cadeias do tipo A e podem conter cadeias do tipo B unidas por um grupo hidroxila primário. Já a cadeia do tipo C é única em uma molécula de amilopectina, sendo composta por ligações α – (1→4) e α – (1→6), com um grupamento final redutor, ou seja, não há crescimento da cadeia neste ponto, como ilustrado na Figura 4 [7].

Existe uma distribuição destas cadeias (A, B e C), as quais podem ser encontradas estruturas de mais de duas hélices unidas [8].

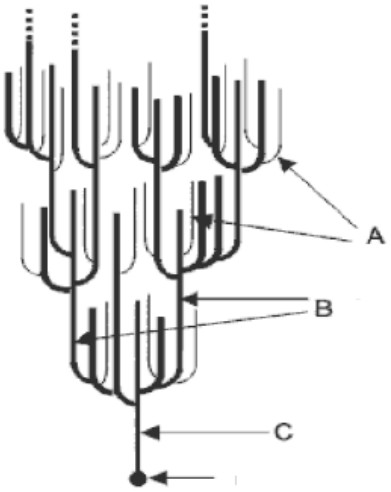


Figura 4 - Classificação das cadeias de amilopectina.
Fonte: Adapt. PARKER; RING, 2001 *apud* DENARDIN, *et al*., 2008 [8].

A amilopectina em suma, compõe grande parte da estrutura do grânulo, sendo em algumas das vezes, responsável por constituir totalmente um grânulo nos amidos desprovidos de amilose, denominados amidos cerosos ou mutantes [8]. Tanto a amilopectina quanto a amilose possuem dois importantes grupos funcionais: o grupo hidroxila –OH, de caráter nucleofílico e susceptível às reações de substituição e o grupo éter C-O-C susceptível à ruptura de cadeias.

É possível promover modificações de várias propriedades do amido, devido à possibilidade de diversas reações com os grupos hidroxila de seus constituintes. Ligações cruzadas entre estes grupos, no caso de esterificação, alteram a estrutura da cadeia, ou a partir de interações de hidrogênio, empacotando-as, aumentando a viscosidade, hidrofobicidade e resistência ao cisalhamento [9].

3.2.2 Características Gerais

O amido é um polissacarídeo produzido por algumas plantas para armazenar energia, ou seja, é um carboidrato. É formado exclusivamente por moléculas de glicose unidas por ligações covalentes, e pode ser encontrado como amido transitório (acumulado de dia, degradado à noite), nas sementes, raízes, tubérculos, frutos e como amido de reserva [10]. Devido à natureza botânica do amido, existem diferenças no tamanho dos seus grânulos, formato e características físico-químicas, conforme apresentado na Figura 5 [9].

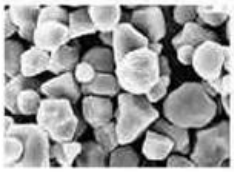
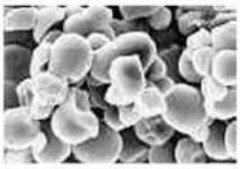
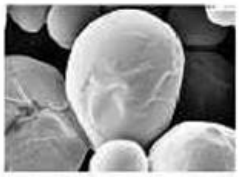
Fonte	Forma do granulo	Diametro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

Figura 5 - Características de amidos de cereais e tubérculos.
Fonte: OLIVEIRA, 2015 *apud* GUINESI, 2006 [9].

Há também a diferença entre fécula e amido, a fécula é considerada o amido interno, que seria o amido de reserva, e o amido, é considerado o amido externo, transitório. Apresenta-se na forma de um pó branco, decompõe-se à 200 ºC e possui uma densidade aproximada de 1,5 g/mL.

Grande parte dos amidos nativos, como os de milho, trigo e batata, contém aproximadamente 30% de amilose em relação a massa seca. Podem ser encontradas na superfície dos grânulos pequenas quantidades de proteínas e lipídios, oriundos da origem botânica, e pequenas quantidades de alguns sais minerais (< 0,4%) como de cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio [7].

Por se apresentar abundantemente na natureza e ter baixo custo, o amido desperta grande interesse nos estudos e desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, como amido plastificado, modificado ou na produção de blendas e compósitos. Além de ser obtido a partir de fontes renováveis, pode ser utilizado em escala industrial.

3.2.3 Arranjo cristalino

O amido pode ser considerado semicristalino, de acordo com a organização de amilose e amilopectina em sua estrutura, sendo esta, uma característica intrínseca a sua origem.

Considerando os pontos de ligação entre amilose e amilopectina na estrutura do amido, estes geram regiões amorfas. Já as regiões em que há apenas os segmentos de amilopectina orientados em duplas hélices, paralelamente, são áreas responsáveis pela cristalinidade [6]. Estas regiões, ilustradas na Figura 6, são responsáveis pela estrutura do grânulo, controle de seu comportamento em meio aquoso, tornando-o relativamente resistente a ataques químicos e enzimáticos [11].

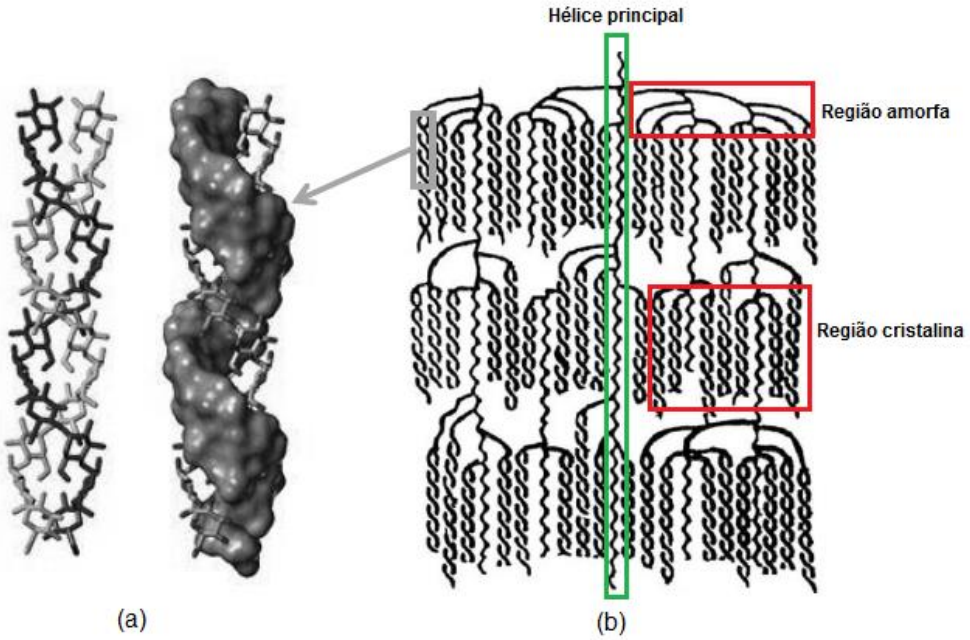


Figura 6 - Estrutura tridimensional das duplas hélices da amilopectina (a) e estrutura em cachos da amilopectina (b).
Fonte: Adapt. BEMILLER, 2009 [10].

As forças intermoleculares como interação de hidrogênio e *van der Waals* entre as duplas hélices da cadeia de amilopectina, umas com as outras são responsáveis pela orientação resultando no alinhamento. Tais regiões são assim formadas podendo se organizar paralelamente, formando lamelas isoladas ou radialmente, originando estruturas em forma de anéis [6] orientadas através de um

centro comum denominado *hilum*, conforme a Figura 7. Existem interações entre amilose e amilopectina, que originam por sua vez, regiões também cristalinas [12].

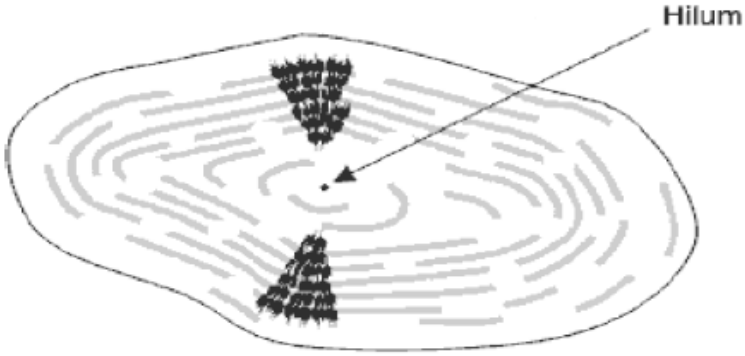


Figura 7 - Crescimento dos anéis.
Fonte: PARKER; RING, 2001 *apud* DENARDIN, 2008 [8].

É possível encontrar na amilopectina dois tipos de estruturas cristalinas, apresentadas na Figura 8: uma monoclínica, denominada tipo A, comumente encontrada em cereais, e outra hexagonal, denominada tipo B, encontrada em tubérculos. Pode-se encontrar também, em sementes e raízes, uma terceira estrutura, denominada tipo C, que acredita-se ser uma mistura do tipo A e B [13].

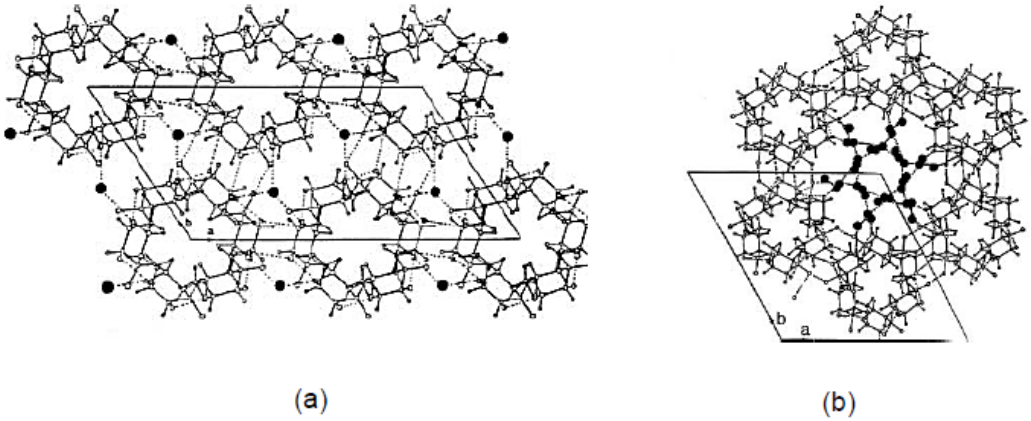
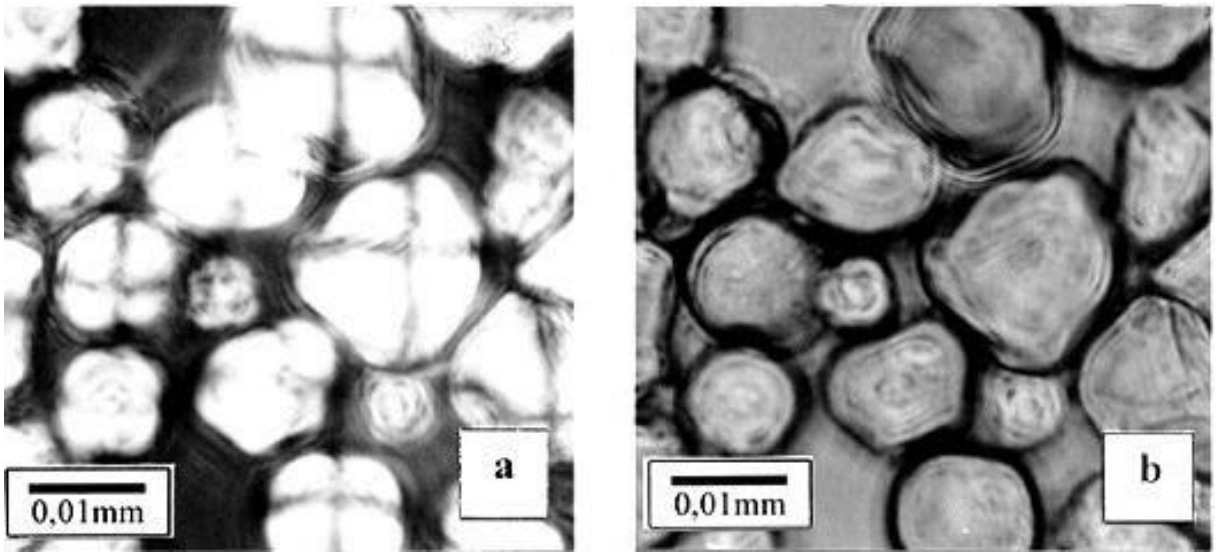


Figura 8 - Estrutura cristalina da amilopectina: (a) monoclínica e (b) hexagonal. Pontos escuros são moléculas de água constituintes.
Fonte: Food Polysaccharides and Their Applications, 2006 [13].

É possível observar na Figura 9, um fenômeno chamado cruz de malta quando é realizada a microscopia óptica com luz polarizada em amidos com alto teor de amilopectina. Tal fenômeno ocorre devido à birrefringência gerada pela orientação radial das moléculas de amilose e amilopectina.

Com o alinhamento destas moléculas através da ação das ligações de hidrogênio, formam-se micelas cristalinas, criando esferulitos que interferem na polarização da luz. Quanto maior a quantidade de amilopectina no amido, maior é o tamanho dos esferulitos, e mais evidente é o fenômeno [12].



a) e b) luz polarizada e natural, respectivamente.

Figura 9 - Microscopia óptica com luz polarizada mostrando o fenômeno de cruz de malta para o amido de milho – 72% de amilopectina.
Fonte: SOUZA e ANDRADE, 2000 [14].

3.2.4 Gelatinização e retrogradação

3.2.4.1 Gelatinização

O uso de amido nativo é limitado, devido ao difícil controle das condições de processamento, como temperatura e pH, ou diminuição das suas propriedades funcionais, apresentando baixa resistência à tensão de cisalhamento, uma tendência à decomposição térmica e uma elevada retrogradação e sinérese (aumento de associações moleculares entre as cadeias de amido, em particular a retrogradação da amilose, resultando na expulsão de água a partir da estrutura do gel) [15].

O grânulo de amido, quando suspenso em água, tende a aumentar o seu volume devido ao processo de intumescimento, e absorver até uma vez seu peso em água. Com o aumento da temperatura, a absorção de água tende a aumentar drasticamente, fazendo com que o grânulo expanda até 100 vezes seu volume, dependendo do tipo de amido [12]. Já em água fria, o grânulo é praticamente insolúvel, incha ligeiramente, devido a difusão e absorção de água nas regiões

amorfas. Porém, este processo é reversível, já que as fortes ligações de hidrogênio mantêm as cadeias de amido unidas [9].

Em seguida ao intumescimento, a uma dada temperatura (T_{gel}), a energia do sistema consegue romper estas ligações entre as cadeias, fazendo com que haja perda de cristalinidade e consequente fusão dos cristais. As regiões amorfas do grânulo são rapidamente solvatadas e há o inchamento do grânulo [9] [12].

Este processo de intumescimento granular – solubilização do amido, é conhecido como gelatinização, pois, com o resfriamento do sistema amido – água, ocorre a formação de um gel, e consequente aumento da viscosidade do sistema.

Como ilustrado na Figura 10, com o aquecimento da água, as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido são rompidas e a estrutura cristalina do grânulo é perdida. Adicionalmente, a aplicação de uma tensão de cisalhamento pode favorecer o processo de separação das cadeias e a expulsão da amilose [16].

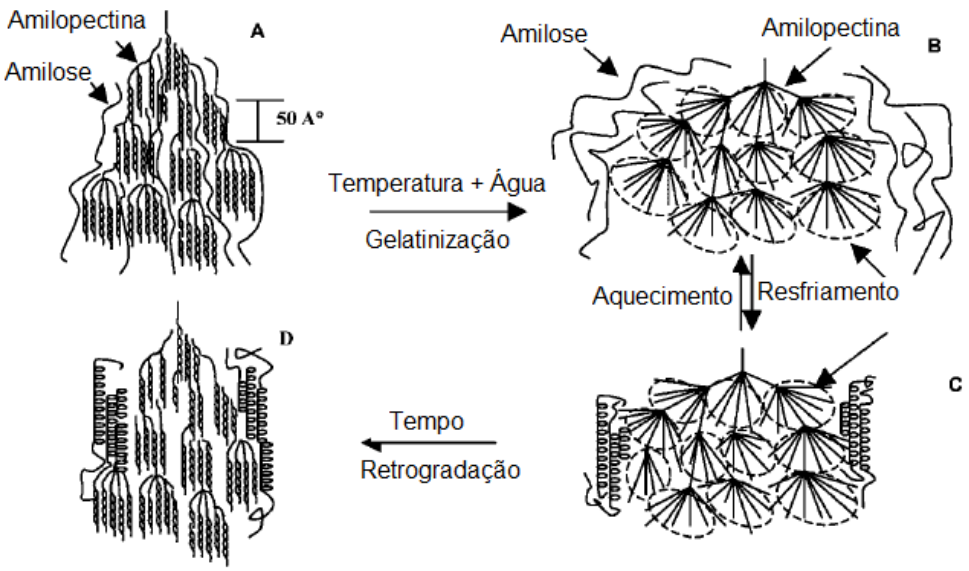


Figura 10 - Fases de transição do amido durante processamento térmico.
Fonte: Adapt.YU, 2005 [16].

A amilopectina gelatinizada, inicialmente, está em estado amorfo, pois a estrutura em dupla hélice formada pelas cadeias curtas e ramificadas foram dilaceradas durante o processo. Porém, as cadeias permanecem em padrão regular. As cadeias curtas de amilopectina se entrecruzam formando pequenos corpos esféricos, ou bolas de géis, que são menores do que as cadeias estruturadas em dupla hélice [9].

Na ausência de forças cisalhantes, o processo de gelatinização depende principalmente do teor de água e da temperatura do processo. Na fase inicial do processo térmico, quando há o aumento da temperatura de 20 ºC para 60 ºC, a água penetra no grânulo do amido. O grânulo se mantém com a estrutura estável, e as cadeias ainda permanecem na forma de esferulitos, devido às forças de *van der Waals* ou interações de hidrogênio. Portanto, há ainda a exibição de birrefringência quando os grânulos são observados sob luz polarizada, pois grandes partes dos componentes cristalinos estão preservados. Denomina-se a temperatura deste estágio com temperatura inicial de gelatinização [16].

O processo de gelatinização completa do amido sem forças cisalhantes, exige um excesso de água (>67%). Entretanto, se a concentração de água for muito superior, pode ocorrer o rompimento do grânulo e ele não fundir em altas temperaturas [16].

Todavia, se a concentração de água for limitada, o inchaço pode não ser significativo, e não haverá completa gelatinização no intervalo de temperatura usual. Ocorrendo um aumento de temperatura, é esperado que os grânulos de amido se tornem progressivamente maleáveis e possam posteriormente fundir. Espera-se então que o amido exiba comportamento viscoelástico, como de um termoplástico fundido. O processo de gelatinização em misturas com baixa umidade pode ser denominado como “fusão” [16].

A Tabela 2 apresenta a temperatura de gelatinização para alguns tipos de amido, sendo a temperatura inferior a qual se inicia o intumescimento e a superior indica quando os grânulos estarão totalmente gelatinizados.

Tabela 2 - Temperaturas de gelatinização para alguns tipos de amidos.

Amido	Milho	Trigo	Arroz	Tapioca	Batata
Temperatura	62 – 72 ºC	58 – 64 ºC	68 – 78 ºC	49 – 70 ºC	59 – 68 ºC

Fonte: JAROWENKO, 1997 *apud* RÓZ, 2004 [12].

Os géis de amido formados durante a fase de gelatinização do grânulo não são estáveis. Por esfriamento ou por armazenamento, ocorrem diferentes transformações estruturais, que somadas, se definem como retrogradação [17].

3.2.4.2. Retrogradação

A retrogradação é um fenômeno complexo e depende de vários fatores como pH, temperatura, fonte de amido, condições de processamento, etc. Com o decorrer do tempo, a entropia das moléculas de amido diminui, e as ligações de hidrogênio se tornam mais significativas, fazendo com que as cadeias se associem num estado mais ordenado. Essa nova associação resulta na formação de simples e duplas hélices, estabelecendo novamente áreas cristalinas, tornando o material opaco [10].

A amilose que foi expelida dos grânulos inchados forma uma rede, por associação com as cadeias que rodeiam os grânulos gelatinizados. Em determinadas ocasiões, pode correr a precipitação de cristais insolúveis de amido, acarretando em um sistema multifásico [9].

3.2.5. Amido termoplástico

O amido granular possui temperatura de degradação inferior à temperatura de fusão, característica que impede a sua aplicação direta como um material termoplástico. Para que o amido se transforme em um polímero termoplástico, é necessária a desestruturação do grânulo por ação de energia eletromecânica e a adição do plastificante [7].

Por possuir comportamento termoplástico, o amido pode ser processado através de técnicas usuais como injeção e extrusão. Ao ser submetido a algum desses processos, os grânulos de amido sofrem desestruturação devido as altas temperaturas, forças cisalhantes e presença de plastificante. Durante o processamento ocorre inchamento e ruptura do grânulo, fazendo com que o material se torne microscopicamente homogêneo denominado amido termoplástico (TPS – *thermoplastic starch*) [12].

Quando o amido é convertido em amido termoplástico pelo processo de extrusão, é denominado como amido desestruturado. Neste processo, ocorrem três eventos estruturais: fragmentação do grânulo; rompimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido, com consequente perda de cristalinidade e parcial despolimerização [18].

3.2.5.1. Plastificantes

Os plastificantes são substâncias utilizadas para melhorar a flexibilidade e processabilidade dos polímeros. Desta forma, alteram a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m), diminuem ou neutralizam as forças de

interação intermolecular, modificando assim as propriedades mecânicas, entretanto não alteram a natureza do polímero [19].

Tais substâncias devem ser compatíveis com o polímero e permanecer no sistema. Além disso, devem possuir massa molar relativamente grande para que não sejam vaporizados durante o processamento, preferencialmente grau de pureza elevado, não ser tóxico e ser capaz de diminuir a temperatura de transição vítrea do polímero. A exsudação do plastificante da estrutura do polímero com o tempo deve ser mínima e se possível evitada completamente [19].

Ao se misturar o polímero com o plastificante, as moléculas deste penetram na fase polimérica, difundindo-se entre as macromoléculas do polímero, aumentando a mobilidade entre as cadeias, através da formação de ligações de hidrogênio com as hidroxilas livres de ambos. As moléculas do plastificante se acomodam principalmente na parte amorfa do polímero. Todavia, quando este processo é realizado com aquecimento, as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido são rompidas, ocorre a perda de cristalinidade, caracterizando o fenômeno de gelatinização [12].

Em baixas quantidades de plastificante, pode-se observar um comportamento vítreo e um comportamento similar a géis quando há um aumento da quantidade de plastificante. Este comportamento é observado, pois, com o aumento desta quantidade, há uma diminuição das forças de interação entre as cadeias de amido, fazendo com que haja maior mobilidade entre estas cadeias e o material se torne flexível. Aumentando ainda mais a quantidade de plastificante o material torna-se mole exibindo um comportamento similar a géis ou pastas [12].

Podem ser utilizados diversos plastificantes para produzir o amido termoplástico como glicerina, água, ácido lático, etilenoglicol, entre outros. Os mais comuns são a glicerina e a água [20].

3.2.5.1.1. Água

A água é o plastificante mais utilizado e abundantemente disponível, podendo atuar como agente plastificante ou desestruturante, entretanto para se obter propriedades mecânicas satisfatórias e minimizar os efeitos da retrogradação, precisa ser combinado com outros plastificantes, permitindo a obtenção de uma fase fundida em temperatura inferior à degradação do amido [21].

Apesar disso, é de suma importância na obtenção do amido termoplástico, pois, ela promove o inchaço dos grânulos, interagindo com as regiões amorfas e aumentando a viscosidade durante o processamento. A força cisalhante imposta durante o processamento rompe esses grânulos, diminuindo a viscosidade. O decréscimo de viscosidade pode ser ainda maior quando outros aditivos são misturados ao amido e a água. Amidos com 20% em massa de água possuem temperatura de transição vítrea de 25 ºC, já com 15%, essa temperatura aumenta para 62 ºC [12]. Na Figura 11 é exemplificada a ação da água nas cadeias de amido, através de uma reação de hidrólise.

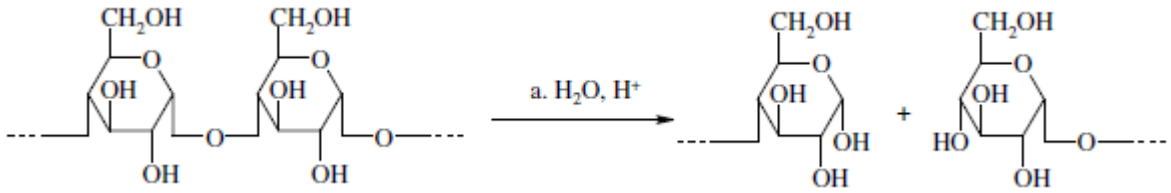


Figura 11 - Reação de hidrólise.
Fonte: RAQUEZ, 2008 [18].

Souza e Andrade (2000) [14] observaram que com o aumento da temperatura da mistura água e amido, ocorre o inchamento dos grânulos atingindo completo rompimento, ocasionando a destruição da ordem molecular e causando mudanças irreversíveis nas suas propriedades. Sendo assim, o controle da umidade do amido para processamento é essencial.

3.2.5.1.2. Glicerol

O glicerol pode atuar como plastificante nas cadeias do amido devido à sua baixa massa molar, o que favorece a mobilidade das macromoléculas de amido uma sobre as outras, facilitando assim a sua transformação [12]. A estrutura do glicerol está representada na Figura 12.

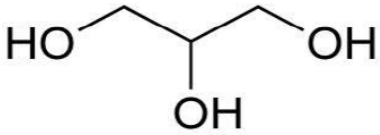


Figura 12 - Representação da estrutura química do glicerol.
Fonte: National Institute of Standarts and Technology.

O glicerol atua como plastificante para o amido, ligando-se predominantemente a partir de interações de hidrogênio envolvendo a hidroxila de ambos. As interações de hidrogênio entre as cadeias de amido são rompidas e devido a mobilidade do glicerol, a formação de interações entre o plastificante e o polímero são favorecidas. A permanência do plastificante depende da volatilização ou a capacidade de migrar para a superfície do polímero. Quando o plastificante é exsudado para fora do grânulo, há formação de trincas e até um ressecamento superficial com o decorrer do tempo [19]. A exsudação ocorre, pois, as interações intercadeias dos polímeros são recuperadas expulsando o plastificante da sua estrutura. Entretanto, quando a quantidade de glicerol é muito alta, há também a formação de interações de hidrogênio entre o glicerol e a água, fazendo com que o amido termoplástico adquira sensibilidade a umidade do ambiente [12].

O glicerol também possui a capacidade de quebrar a ligação entre os anéis de glicose, presentes na molécula de amido, formando ligações entre as cadeias de amido e a molécula do glicerol que reduzem ou até impossibilitam a aproximação das cadeias poliméricas no grânulo. Em meio ácido, a reação é favorecida. Tal processo denomina-se glicosidação do amido, ilustrado na Figura 13. Este processo pode contribuir para a reticulação do amido, embora ocorra em menores proporções.

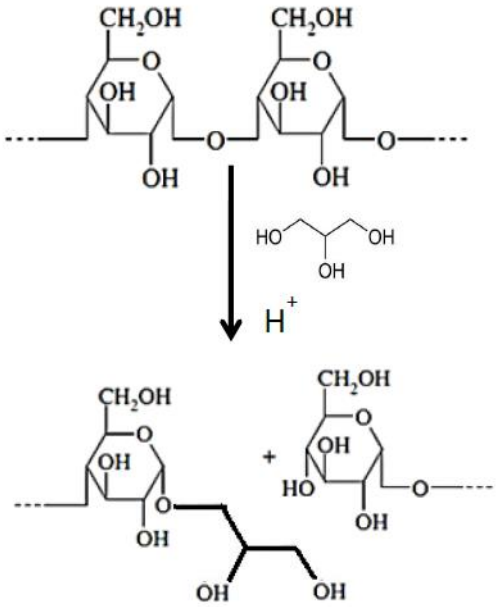


Figura 13 - Glicosidação do amido.
Fonte: OLIVEIRA, 2015 [9].

3.2.6. Reticulação

O processo de reticulação ou modificação do amido consiste em formar redes entre cadeias de amilopectina e os pontos amorfos da amilose com outras estruturas, como por exemplo, de ácidos carboxílicos ou aldeídos. O amido nativo é altamente hidrofílico, sendo necessária a modificação estrutural para que se torne hidrofóbico. Sendo assim, considera-se amido modificado um produto da reação de radicais hidrofóbicos (apolares) com a cadeia de amido [21]. O amido reticulado é obtido por meio de ligações cruzadas, preferencialmente ligações covalentes.

Substâncias com características ácidas são adicionadas em muitos alimentos como acidulantes ou conservadores. Os ácidos primeiramente hidrolisam a região amorfa antes de atacarem as regiões cristalinas, sendo a amilose e a amilopectina hidrolisadas simultaneamente em cadeias menores [22].

Os amidos de tubérculos possuem mais cadeias longas, relacionadas as amilopectinas do que os amidos de cereais [6] fazendo com que, teoricamente, haja uma maior tendência de unir as extremidades amorfas, aumentando a resistência mecânica e a hidrofobicidade do amido.

Alguns ácidos carboxílicos podem ser utilizados como aditivos plastificantes para o glicerol presente no amido termoplástico e em blendas poliméricas de amido com outros polímeros termoplásticos. Estes aditivos promovem o intercruzamento das cadeias poliméricas através de reações de substituição com os grupos hidroxila do amido e do glicerol, atuando também como agente reticulante. Os ácidos carboxílicos mais comuns são ácido cítrico, ácido tartárico e, ácido adípico [9]. Há também a utilização de outros compostos, como os aldeídos.

3.2.5.2. Ácido cítrico

É um ácido orgânico fraco, de nomenclatura oficial ácido 2-hidroxi-1, 2,3-propanotricarboxílico, encontrado em estado sólido em temperatura ambiente, de cor branca ou translúcida, possui sabor azedo, completamente solúvel em água, biodegradável, baixa temperatura de fusão, atóxico e não inflamável (FISPQ 076). Seu teor de acidez se deve a presença de três carboxilas na cadeia carbônica, conforme representado pela Figura 14. Este ácido é isolado de frutas cítricas e obtido pelo processo de fermentação da sacarose. Origina-se o ácido cítrico liquido que posteriormente é purificado adquirindo a forma sólida. Comumente utilizado na

indústria alimentícia e de bebidas, já que apresenta propriedades antioxidantes, acidulantes, flavorizantes, sequestrantes e reguladoras de acidez [9].

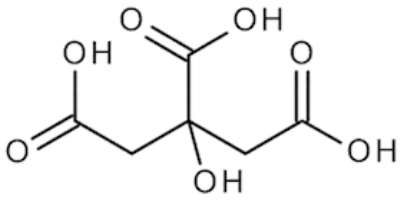


Figura 14 - Representação da estrutura química do ácido cítrico.
Fonte: National Institute of Standarts and Technology.

A adição de ácido cítrico ao processamento do amido provoca a redução da massa molar do polímero, devido a hidrólise dos grupos hidroxilados das cadeias do amido, fornecendo fluidez e baixa viscosidade ao fundido [23].

Ao ser empregado como aditivo secundário ao glicerol, o ácido cítrico pode desempenhar as seguintes funções:

- Formar anidridos quando aquecido acima de 100 ºC e posteriormente ligações cruzadas com o amido, se submetido a temperaturas ainda maiores conforme representado pela Figura 15 [24], permitindo maior plastificação do amido;

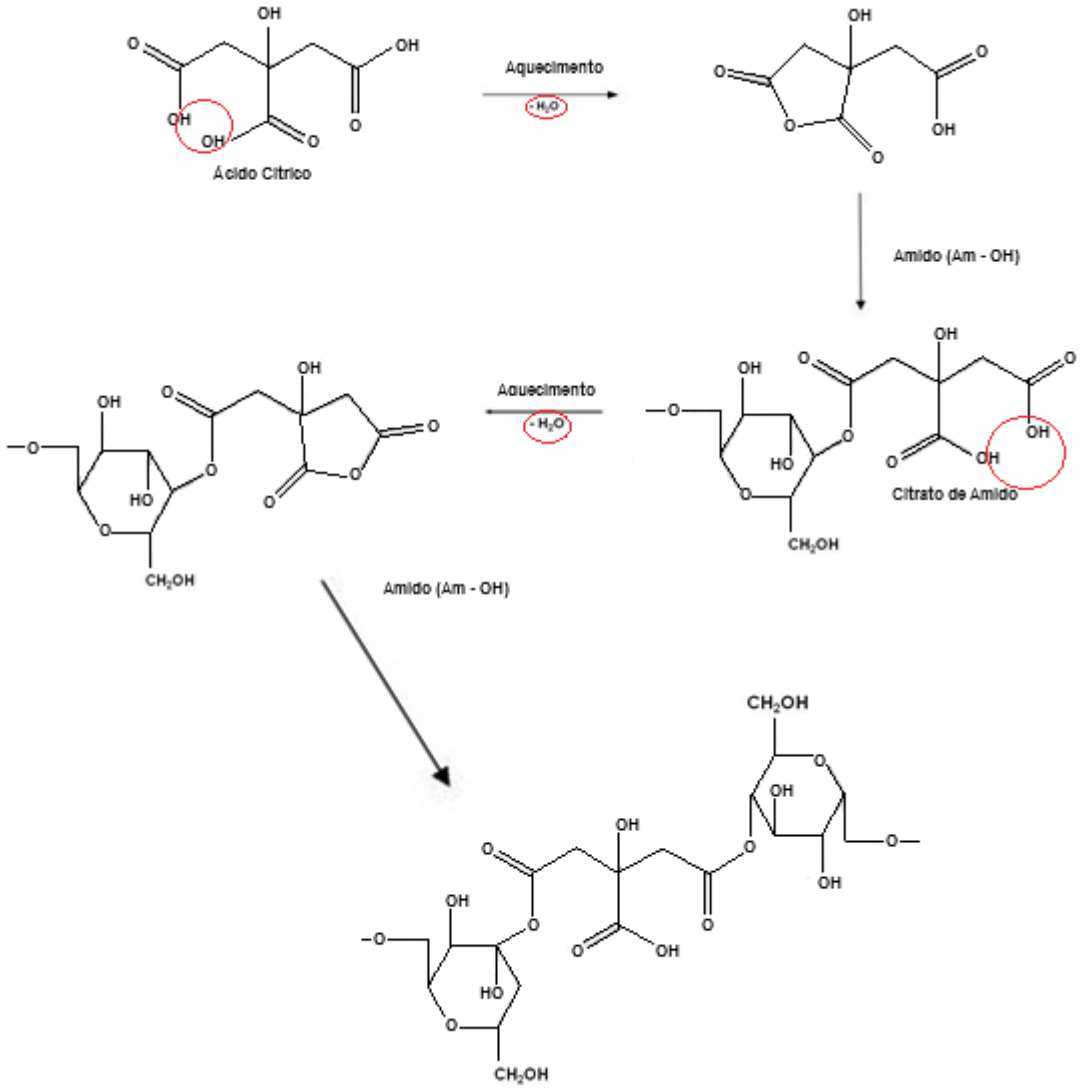


Figura 15 - Reações que podem ocorrer durante o aquecimento entre o amido e o ácido cítrico sem a presença de um plastificante
Fonte: Adapt. XIAOFEI, 2009 [24].

- Retardar a retrogradação do amido, já que interage mais fortemente com o grupo C – O – C do amido que o glicerol. Podem ser formadas ligações cruzadas entre a estrutura do ácido com a estrutura do amido que irão limitar a mobilidade das moléculas, diminuindo a quantidade de ligações de hidrogênio e a difusão da água entre as macromoléculas [23].
- Ajuda a promover a quebra dos emaranhados e enfraquecimento das interações da cadeia de amido, facilitando a interação das estruturas do amido com o ácido cítrico e glicerol;

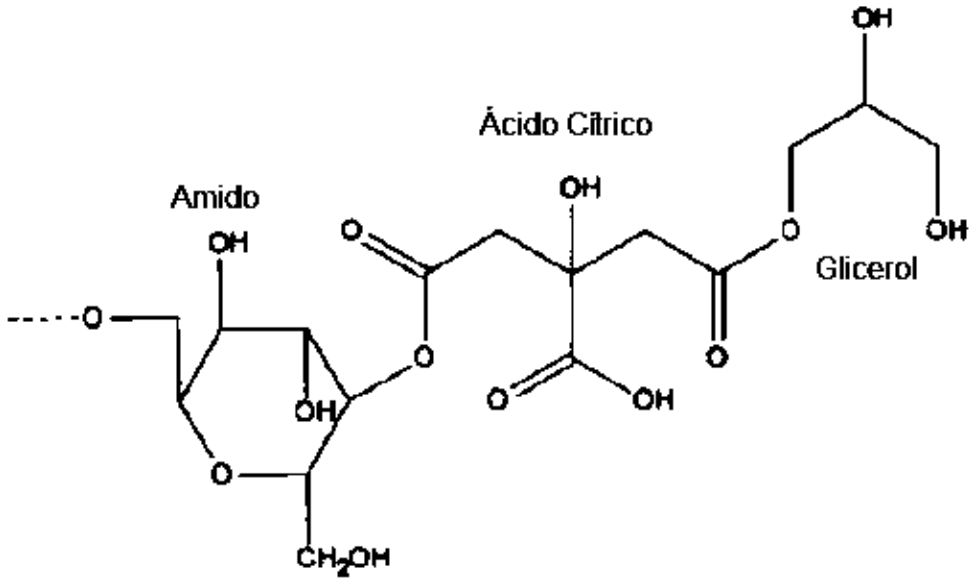


Figura 16 - Reação do ácido cítrico com o amido e o glicerol – Reação de reticulação.
Fonte: Adapt. RAQUEZ, 2008 [18].

Conforme ilustrado pela Figura 16, o processo de formação de entrecruzamentos nas cadeias de amido se dá através de ligações covalentes entre parte do ácido cítrico com a cadeia de amido e a outra parte liga-se ao plastificante, formando ligações cruzadas e, portanto, a reticulação. Essas ligações ocorrem tanto na amilopectina quanto na amilose.

O ácido cítrico também aumenta a faixa de temperatura utilizada durante o processamento de plastificação do amido contendo o glicerol, pois, reduz os valores de energia de ativação do amido e do glicerol quando plastificados em relação ao amido seco (sem plastificante), tornando-os menos sensíveis a temperatura de processamento [9].

Há também um aumento na temperatura de degradação do amido, pois podem formar fortes ligações de hidrogênio entre o ácido cítrico e os grupos hidroxila das cadeias de amido. Isso também melhora a interação entre amido, glicerol e ácido cítrico, aumentando a hidrofobicidade do material (TPS), diminuindo os grupos hidroxila disponíveis. Porém, o excesso de ácido promove uma queda de viscosidade, fazendo com que o material fique aderido ao equipamento durante o processamento.

Há vários estudos na literatura abordando as modificações do amido, entre eles o de Reddy e Yang (2009) [23], que utiliza ácido cítrico para formar redes em filmes de amido de milho, obtendo resultados satisfatórios relacionados a resistência do filme apenas de amido reticulado quando comparado a filmes de amido reticulado misturado a polímeros sintéticos. Embora para Reddy e Yang (2009) [23], o processo de reticulação seja comumente aplicado a modificação do amido para melhorar suas propriedades, os métodos atuais são caros, utilizam compostos tóxicos e não confere as propriedades desejadas ao material, já que ao se utilizar altas temperaturas há a decomposição do amido antes da efetiva transformação, fazendo com que estudos com outros compostos e métodos sejam realizados.

Souza e Andrade (2000) [14] processando amido de milho com glicerol, utilizando extrusora mono rosca e dupla rosca, com zonas de temperaturas variadas para posterior formação de filmes, a fim de verificar possíveis diferenças entre eles. Foi observado que o processamento em extrusora mono rosca promove a obtenção de um filme aparentemente homogêneo, mas quando observado por Microscopia Óptica, apresenta a formação de grumos de amido, sugerindo que as condições utilizadas no equipamento não favorecem o processamento. Em contrapartida, em extrusora dupla rosca há maior cisalhamento fazendo com que os filmes aparentem ser mais homogêneos. Tais filmes foram também observados por Microscopia Optica e não apresentaram a formação de grumos.

Xueju e Liu (2004) [25] caracterizaram e desenvolveram por meio de esterificação com ácido cítrico em altas temperaturas, amidos de citrato resistentes utilizando diferentes tipos de amido de milho. Empregaram o método de Klaushofer modificado, expondo uma solução contendo amido, ácido cítrico, hidróxido de sódio para correção de pH em um tabuleiro de aço a temperatura ambiente durante 16 horas. Logo após, o filme formado foi seco durante 12 horas para controle de umidade e moído. Para finalização do processo e caracterização, o amido foi lavado com água a fim de retirar o ácido cítrico que não reagiu durante o processo.

Ning *et al*., (2007) [26] descreveram o uso de ácido cítrico na compatibilização do amido termoplástico com polietileno linear de baixa densidade. Empregaram um processo de extrusão em um único estágio, em que foi observada uma melhora considerável nas propriedades dos materiais produzidos, com relação ao material na ausência de ácido cítrico.

Róz (2004) [12] produziu amidos termoplásticos via mistura física com plastificantes e via reação química, utilizando isocianatos, através reações de enxertia (inserção de cadeias laterais nas moléculas de amido com a formação de uma cadeia ramificada) com mono-isocianatos. Também investigou-se reações de entrecruzamento (formação de redes entre as moléculas de amido) com di-isocianatos; entre outros estudos citados por RÓZ (2004) e existentes na literatura.

Olivato (2011) [27] que estudou a utilização de cítrico e anidrido maleico como compatibilizadores em misturas de amido e poli (adipato-co-tereftalato de butileno) por extrusão reativa em uma única etapa. Os autores obtiveram como resultado uma melhora nas propriedades mecânicas destas misturas melhor evidenciada com a utilização de ácido cítrico como compatibilizante.

Todos os estudos citados abordaram a dificuldade no processamento de amido, já que é de suma importância o controle de umidade e da temperatura de processamento do material.

A determinação da temperatura de gelatinização se faz importante, pois, é a temperatura em que o grânulo incha ao máximo na presença de água e tem sua estrutura rompida devido ao aumento de temperatura, facilitando assim o processamento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

A fécula de mandioca comercial, da marca Pachá, lote 10-19, foi adquirida no supermercado local, mantida em recipiente fechado e sob resfriamento. Para o procedimento de modificação da fécula com ácido cítrico, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$) P.A. (Neon);
- Glicerina ($C_3H_8O_3$) P.A. (Anidrol).

Procedimentos

Pré – tratamento da fécula de mandioca

O preparo prévio da fécula foi realizado a fim de promover a remoção parcial da umidade absorvida do ambiente. Inicialmente a fécula foi pesada em balança semi- analítica (BEL *Engineering*) em uma forma de alumínio, e posteriormente levada à estufa (Solab – SL100) durante 30 minutos na temperatura de 100 ºC.

Preparo da mistura de fécula, glicerina e ácido cítrico

Para o preparo da mistura, foi utilizada a metodologia desenvolvida pelo grupo de pesquisa IntechLab, com ênfase em estudos cujo material principal é o amido. Após a secagem da fécula, pesou-se material seco em um invólucro de polietileno de baixa densidade e adicionaram-se 25% em massa de glicerina. Posteriormente, misturou-se manualmente a massa formada até que a mesma se desprendesse das paredes do recipiente. Adicionou-se ácido cítrico na proporção de 0,5% (calculado sobre a massa da fécula seca) na mistura obtida entre fécula e glicerina e misturou-se manualmente. Tal procedimento foi repetido alterando as proporções de ácido cítrico de acordo com os valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Denominação e proporção em massa de ácidos carboxílicos.

Denominação	Proporção Ácido Cítrico (%m/m)
TPS00	0
TPSC05	0,5
TPSC10	1,0
TPSC15	1,5

TPSC20	2,0
TPSC25	2,5
TPSC30	3,0
TPSC35	3,5
TPSC40	4,0
TPSC45	4,5
TPSC50	5,0

4.1.1 Extrusão da mistura de fécula

A mistura feita previamente foi extrudada em extrusora mono rosca *Thermoscientific* – Haake – PolyLab QC, esquematizada na Figura 17.

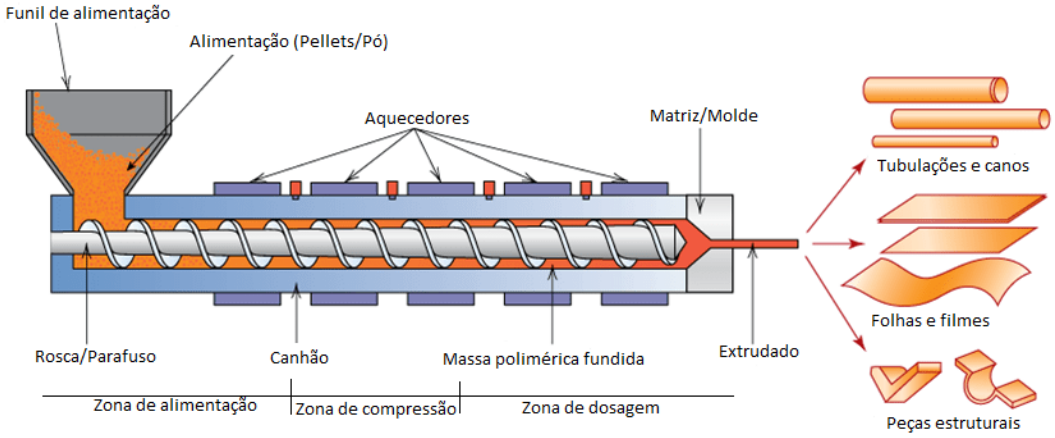


Figura 17 - Desenho esquemático da extrusora monorosca.

O canhão do equipamento é fracionado em três partes: (i) a zona de alimentação onde há a inserção constante da mistura polimérica a ser processada; (ii) a zona de compressão onde há a formação da massa polimérica fundida e (iii) plastificada e a zona de dosagem, onde a massa polimérica fundida é encaminhada para a matriz final e conformada na forma desejada.

A velocidade de rotação e a temperatura de trabalho são variáveis importantes no processamento, mas dependem diretamente das características do material a ser processado. O diâmetro da rosca vai aumentando ao longo destas etapas, proporcionando a geração de calor por cisalhamento, além do aquecimento normal programado do equipamento. O polímero fundido (extrudado) antes de sair da extrusora, passa por uma matriz, onde se molda na forma de tubos ou filamentos, dependendo do equipamento.

Para escolha das temperaturas de processamento, foram realizados três testes: (i) processamento nas temperaturas das zonas de alimentação, compressão,

dosagem e matriz de 100 ºC, 125 ºC, 125 ºC e 100 ºC, respectivamente, com rotação de 30 rpm; (ii) processamento nas temperaturas das zonas de 100 ºC, 120 ºC, 120 ºC e 95 ºC, com rotação de 30 rpm e (iii) processamento nas temperaturas das zonas de 95ºC, 125 ºC, 125 ºC e 110 ºC. O critério de escolha para melhor conjunto de temperaturas de processamento foi baseado no aspecto final do filamento obtido: visualmente homogêneo e sólido, pois em temperaturas de processamento muito altas, o material funde e é expelido em forma de gel ou até mesmo líquido.

As misturas foram processadas nas condições de rotação de 30 rpm e temperaturas das zonas de 95 ºC, 125 ºC, 125 ºC e 110 ºC, respectivamente. Após processamento, os filamentos foram armazenados em invólucros de polietileno de baixa densidade.

4.1.2 Obtenção dos filmes de TPSC

Os filamentos obtidos na etapa de extrusão foram peletizados utilizando um peletizador Toshiba – Tosvert VF-Nc3 e cerca de 10 gramas de cada amostra foram prensadas em prensa hidráulica com aquecimento, Solab – SL11, a fim de se obter filmes para caracterização por ângulo de contato.

Para escolha das condições de prensa foram efetuados testes utilizando temperaturas de 125 ºC, durante 10 minutos e com aplicação de força de 1 tonelada; temperatura de 120 ºC, durante 5 minutos e com aplicação de força de 2 toneladas e temperatura de 120 ºC , durante 5 minutos sem aplicação de força, abertura da prensa e aplicação de pressão de 1 tonelada durante 5 minutos.

O critério para escolha da melhor metodologia foi aspecto visual do filme obtido e espessura. Filmes não homogêneos, muito espessos ou muito finos, não são ideais para os testes de ângulo de contato e difração de raios – X.

A prensa foi previamente aquecida a 120 ºC juntamente com duas chapas de metal, que foram utilizadas para evitar o contato direto com a prensa e duas folhas Kapton, que são utilizadas para evitar aderência do material fundido nas chapas. Logo em seguida, cerca de 10 gramas foram colocados entre estas chapas e aquecidos durante 5 minutos, aplicando uma força de 0 toneladas, a fim de inicialmente, promover a fusão do material. Após término do tempo de 5 minutos, a prensa foi aberta para saída do ar que porventura acarretasse na formação de bolhas e a prensagem foi retomada por mais 5 minutos, com aplicação de força com

valor de 1 tonelada. As chapas de metal foram retiradas da prensa e após resfriamento os filmes foram retirados. A metodologia adotada para o método de prensagem à quente é apresentado na Figura 18.

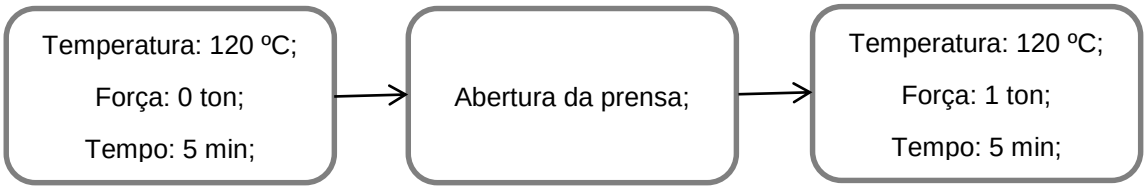


Figura 18 - Fluxograma para obtenção dos filmes.

São apresentadas na Figura 19, de forma sucinta, todas as etapas envolvidas no preparo e modificação do amido.

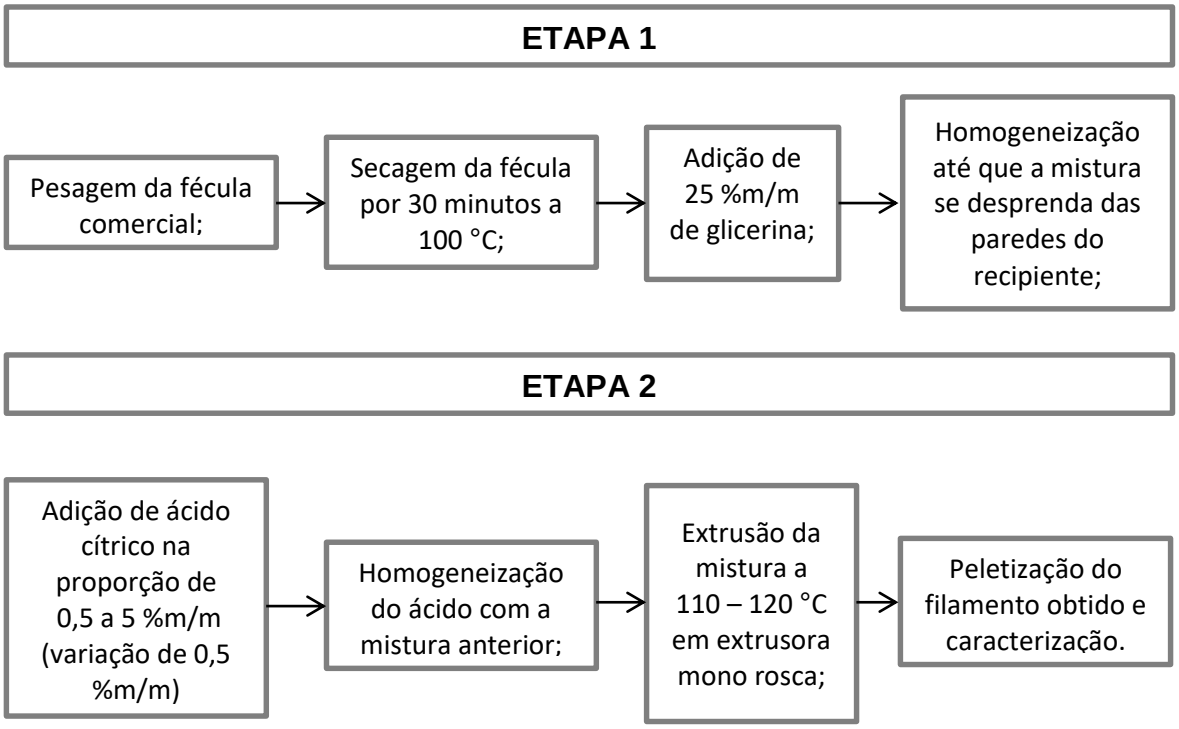


Figura 19 - Fluxograma da síntese do amido termoplástico modificado.

4.3 Caracterização

4.3.1 Ângulo de contato

Os filmes obtidos na prensagem à quente, foram recortados em pequenos retângulos e colocados sob uma superfície plana com o auxílio de uma fita dupla face. Foi utilizada uma micropipeta de 1000 µL para aplicação de uma gota sobre o filme. A gota foi observada por um microscópio digital (Cooling Tech - U500X), e

fotografada utilizando o software do equipamento, a fim de se observar o comportamento da gota sobre o filme. Para realização do teste de ângulo de contato, neste trabalho, foi utilizado o método de gota séssil adaptado e filmes de aproximadamente 1 mm de espessura, durante o tempo de 3 segundos, sendo as medidas realizadas em 3 gotas por amostra. Os ângulos foram mensurados a partir do software *ImageJ*.

4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR)

As amostras de fécula em pó e uma porção dos filamentos de fécula termoplástica modificada após peletizadas foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os espectros foram obtidos no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} em espectrofotômetro (IRPrestige – 21), com acessório ATR (reflectância total atenuada). As amostras foram colocadas diretamente sobre o cristal de seleneto de Zinco e as medidas foram realizadas utilizando 53 *scans*, à temperatura ambiente.

4.3.2.1 Determinação da razão entre bandas de carbonila/carbono - hidrogênio e éter/carbono - hidrogênio

Os espectros obtidos na análise de FTIR foram particionados nas bandas de interesse, na região 1500 a 1800 cm^{-1} associada a carbonila (C=O), 880 a 1200 cm^{-1} – éter (C-O-C) e 820 a 890 cm^{-1} (C-H), as quais foram plotadas no software *Origin Pro 8*. A partir disso, foram determinadas as áreas das bandas mencionadas utilizando a deconvolução pelo método de Gauss. Mediante isso, foram determinadas as razões de área $A_1 = \frac{Área\ (C=O)}{Área\ (C-H)}$ e $A_2 = \frac{Área\ (C-O)}{Área\ (C-H)}$ [33].

Na região da banda de carbonila, há a sobreposição de bandas de hidroxila (-OH) sendo necessária a subtração da área total (carbonila + hidroxila) pela área da hidroxila, a fim de se obter a área correspondente apenas pela carbonila. Todos os espectros foram normalizados pela banda associada à deformação de carbono – hidrogênio (C-H), pois esses grupos são menos susceptíveis as reações de reticulação com ácidos carboxílicos, sendo possível a comparação entre as áreas.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Para analisar a estabilidade térmica dos polímeros obtidos, foram geradas curvas termogravimétricas em fluxo de ar sintético, variando a temperatura de

ambiente até 600 ºC e razão de aquecimento de 10 ºC min^{-1} no equipamento DTG-60H da Shimadzu com massa média de 8 mg.

4.3.4 Intumescimento

Foram retirados das amostras obtidas, filamentos de tamanho aproximado de 3 cm em triplicata. Destes mesmos filamentos, foi realizado um corte na sessão transversal a fim de se obter a o diâmetro inicial da amostra. As imagens dos filamentos foram feitas utilizando um microscópio digital (*Cooling Tech* – U500X). Em seguida, os filamentos foram colocados em béqueres de 50 mL, devidamente identificados e levados a estufa à 100 ºC durante 90 minutos para que a umidade dos filamentos fosse retirada. Adicionaram-se 20,0 mL de água destilada em cada béquer, verificando a completa imersão do filamento. Os sistemas ficaram em repouso durante 60 minutos a temperatura ambiente. Com o auxílio de uma pinça metálica, os filamentos foram retirados e colocados em cima de um papel absorvente, a fim de se retirar o excesso de água. Foram feitas novas imagens dos filamentos após a imersão em água, para verificar o aumento do diâmetro.

Para escolha do tempo de ensaio foram feitos testes de imersão durante 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos e 150 minutos. Para o tempo de imersão de 30 minutos, não houve aumento do diâmetro e para os tempos de 120 e 150 minutos, o filamento se desfez em água. Para o tempo de 60 minutos, algumas amostras racharam, mas ainda assim, foi possível mensurar os diâmetros de grande parte das amostras.

As medidas foram feitas utilizando o programa *ImageJ* e podem ser observadas na Figura 20.

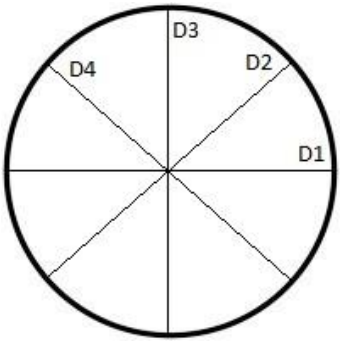


Figura 20 - Esboço de medidas.

4.3.5 Ensaio mecânico – Tração

O ensaio foi realizado utilizando o equipamento universal de ensaios mecânicos (*Instron* EMIC 23-20), com célula de carga de 0,5 kN, garra metálica GR001 com capacidade máxima de 5 kN e filamentos de 80 mm de comprimento (h), aproximadamente 3 mm de diâmetro (d) e área útil (cinza) de teste de 50 mm, como mostrado na Figura 21. As medidas foram feitas utilizando paquímetro digital (MinyMix) com resolução 0,1 mm.

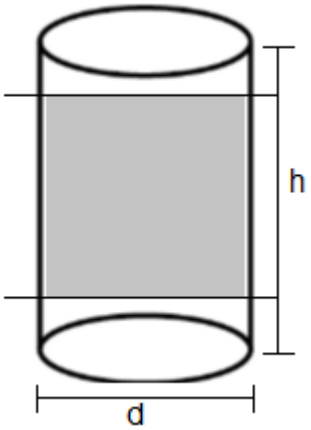


Figura 21 - Desenho do esboço do corpo de provas.

Os parâmetros de ensaio foram de 10 mm min^{-1}, com deslocamento e força zerados no início de cada ensaio. Foram utilizados 8 corpos de prova para cada amostra, os quais foram analisados individualmente o módulo de Young, tensão máxima à tração e a deformação. A amostra que melhor representava o conjunto dos 8 foi a que obteve menor desvio padrão dentre as analisadas.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para obtenção das imagens, a técnica foi realizada na secção de fratura promovida durante o teste de tração e na lateral do filamento. As amostras foram previamente recobertas com ouro via *sputtering*. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura (SSX550 – Shimadzu) com filamento de tungstênio.

4.3.7 Difração de Raios-X (DRX)

Foram obtidos filmes de 1 mm de espessura e cortados em discos com diâmetro aproximado de 2,5 cm, para melhor encaixe no amostrador do equipamento. A análise também foi realizada no amido em pó. Os difratogramas foram obtidos em Difratômetro de Raios-X (Shimadzu – XRD7000), com tubo ânodo de cobre, usando monocromador de cristal de grafite acoplado. O modo operacional utilizado foi de tempo fixo, com alcance de varredura de 10º a 80º (2Ɵ), utilizando 0,02 graus por passo, sendo o passo, 1 segundo. O tubo de Raios-X foi operado a 30 mA e 40 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Imagens dos filamentos obtidos

Após o processamento da mistura de amido, glicerina e ácido cítrico, em uma extrusora monorosca foram obtidos filamentos ilustrados na Figura 22. Pode – se observar uma coloração branca – perolada diferente do material antes de ser processado, que se apresentava como um pó branco.

Figura 22 - Filamento obtido com ácido cítrico.

5.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi realizada em triplicata, utilizando tanto a região transversal, quanto a região lateral do filamento e em três regiões diferentes do filamento (início, meio e fim). Antes da peletização das áreas do filamento (30 cm – inicio; 30 cm meio; 30 cm – fim), foram descartados 60 cm a fim de se garantir que todo o filamento fosse homogêneo.

Na Figura 23 é apresentado o espectro médio do amido de mandioca e do amido termoplástico não modificado.

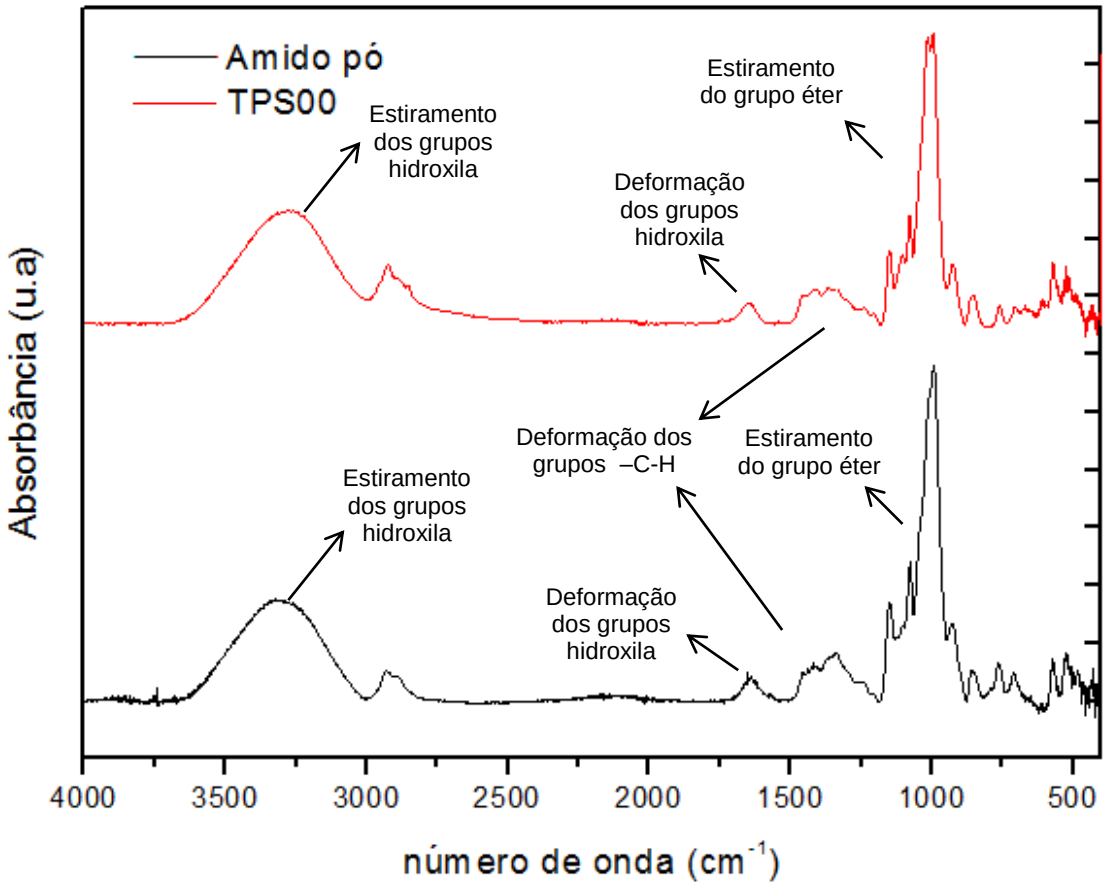


Figura 23 – Espectro na região do infravermelho do amido de mandioca e do amido termoplástico não modificado.

Pode-se observar na Figura 23 uma banda intensa e larga entre 3750 e 2750 cm^{-1}, característica dos grupos hidroxila em vibrações de estiramento das macromoléculas de amido e que também pode ser relacionada com a água aprisionada na estrutura. No caso do TPS00 há contribuição das absorções relacionadas às vibrações das hidroxilas do glicerol, mas devido a quantidade relativa, quando comparada ao amido, a modificação no espectro de FTIR do TPS00 não foi observada. A banda presente em torno de 1641 cm^{-1}, é associada as vibrações de deformação relacionadas também aos grupos hidroxila.

Já as bandas em 1339 cm^{-1}, 1366 cm^{-1} e 1407 cm^{-1} são relativas aos modos de deformação das ligações −C-H, especificamente. A primeira é associada as deformações no plano das ligações do grupo $–CH_2$ e a última a –CH(OH) [28]. O perfil dessas bandas aparece alterado no espectro do amido plastificado quando

comparado ao amido em pó. As bandas intensas entre 1250 a 848 cm^{-1} são associadas aos modos vibracionais de estiramento do grupo éter, esqueleto carbônico e deformações de ligações –C-H [29].

Na Figura 24 e 25 são apresentados os espectros de FTIR dos materiais termoplásticos obtidos.

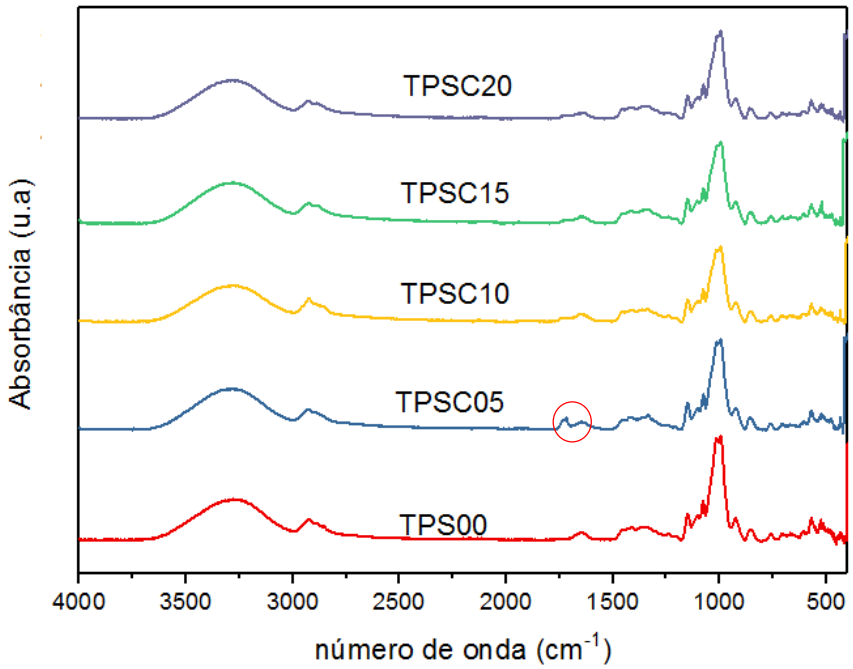


Figura 24 - Espectros na região do infravermelho das amostras TPS00, TPSC05, TPSC10, TPSC15 e TPSC20.

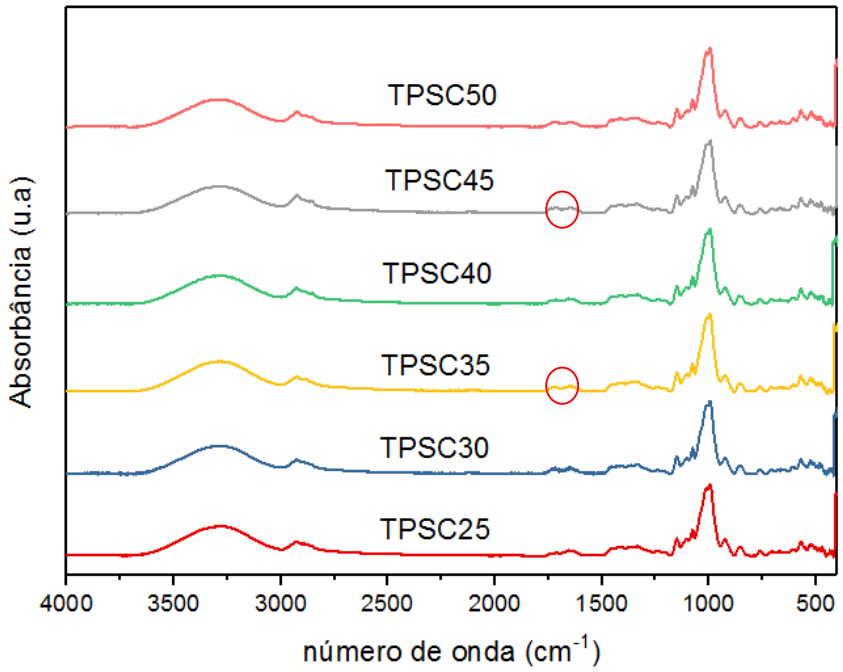


Figura 25 - Espectros na região do infravermelho das amostras TPS25, TPSC30, TPSC35, TPSC40, TPSC45 e TPSC50.

Conforme as Figuras 24 e 25 é possível observar nas amostras o aparecimento da banda em 1722 cm^{-1}, que pode ser associada ao estiramento da carbonila de éster. As intensidades relativas dessa banda variam nos espectros das amostras, sendo mais evidente para as amostras TPSC05, TPSC35 e TPSC45, como ilustrado na Figura 26.

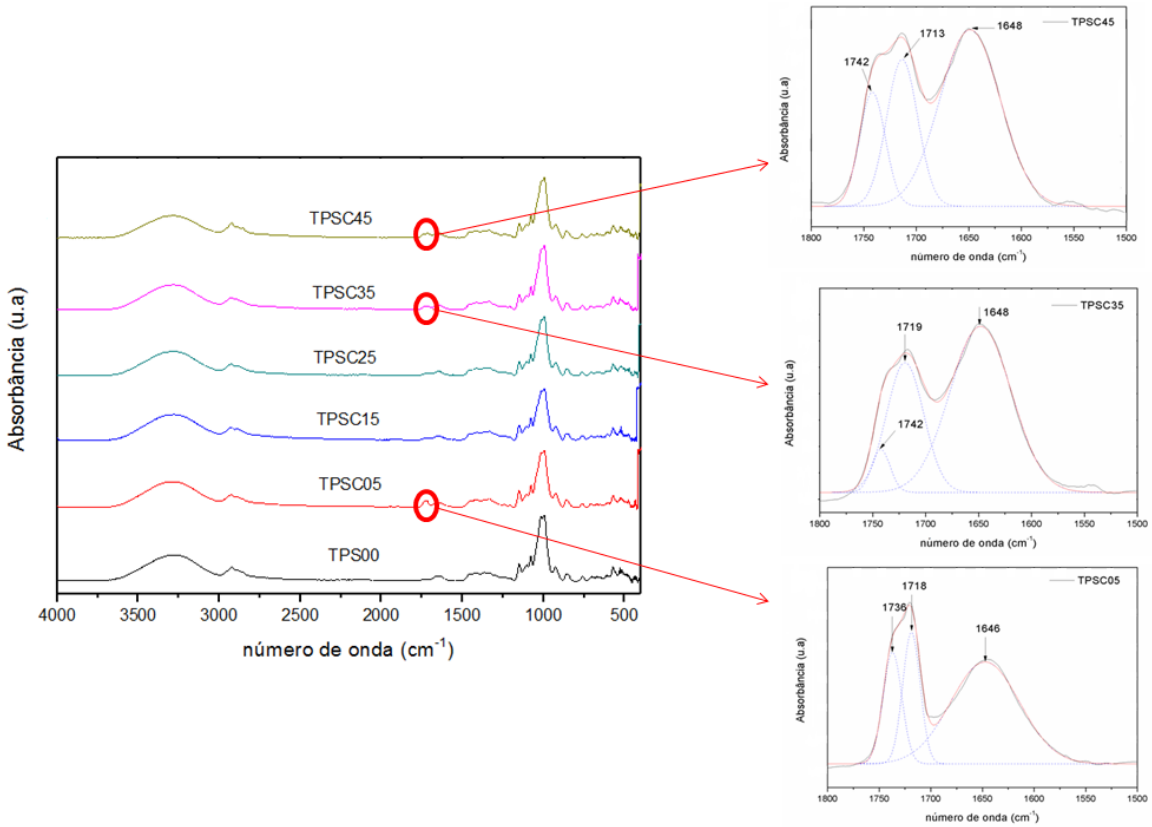


Figura 26 - Destaque para a banda na região entre 1800 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} das amostras TPSC05, TPSC35 e TPSC45.

5.3. Determinação da razão entre bandas de carbonila/carbono – hidrogênio e éter/carbono - hidrogênio

Na Figura 27 e 28 são apresentadas as deconvoluções das bandas nas regiões de 1200 a 900 cm^{-1} e 1800 a 1500 cm^{-1} respectivamente, das amostras de amido termoplástico não reticulado e de amido termoplástico reticulado com 1,0 %m/m de ácido cítrico, como exemplificação, a qual a banda respectiva de cada amostra na região de 890 a 820 cm^{-1} foi utilizada para normalização de todo o espectro. Cada espectro foi normalizado por sua própria banda, os quais são apresentados no Anexo I individualmente.

Na Figura 27, verifica-se a sobreposição de bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} e a deconvolução em um grande número de bandas, que se devem aos modos vibracionais dos grupos C-O com diferentes vizinhanças. A banda em 1150 cm^{-1} é associada a vibrações de estiramento das ligações C-OH e em 1020 e 1040 cm^{-1}, C-O-C de éter [30]. De maneira geral, o perfil destas bandas é semelhante em todas as amostras estudadas.

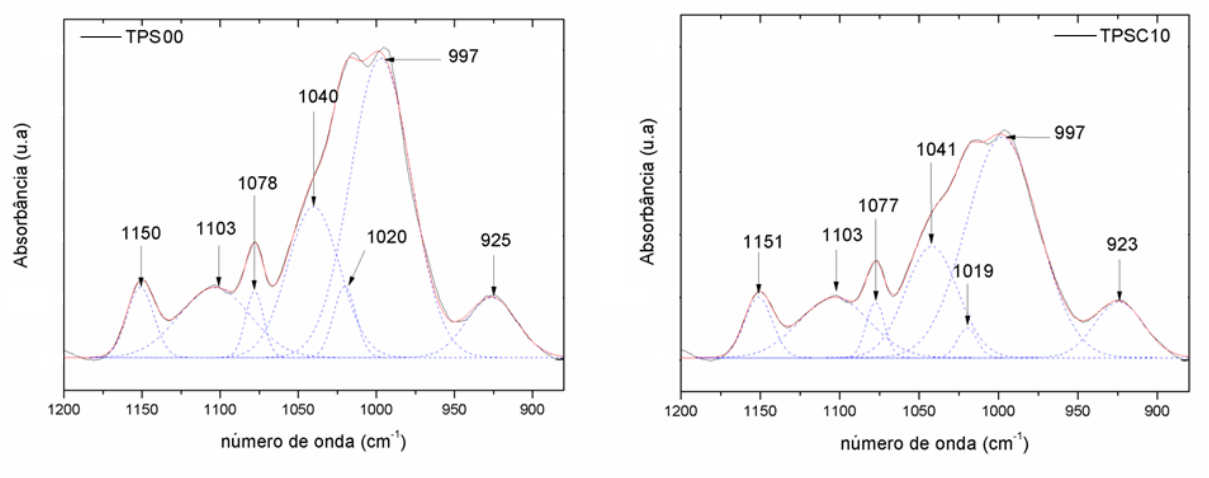


Figura 27 - Deconvolução da banda na região de 1200 a 900 cm^{-1} da amostra não reticulada (TPS00) e para a amostra reticulada com 1,0 %m/m de ácido cítrico (TPSC10); (–) região da banda C-O-C; (–) deconvolução da banda; (--) ajuste matemático.

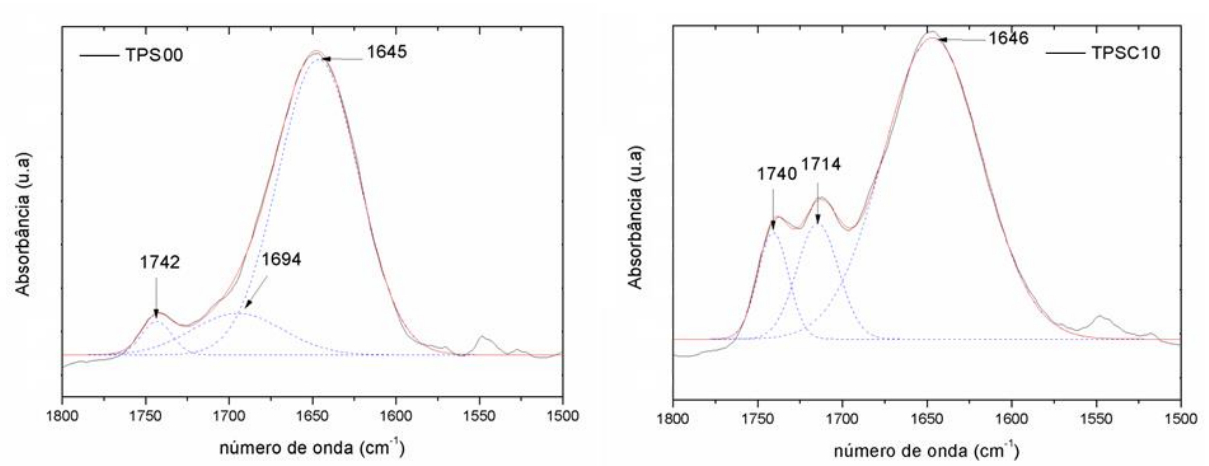


Figura 28 - Deconvolução da banda na região de 1800 a 1500 cm^{-1} da amostra não reticulada (TPS00) e para a amostra reticulada com 1,0 %m/m de ácido cítrico (TPSC10); (–) região da banda C=O; (–) deconvolução da banda; (--) ajuste matemático.

Por fim, pela Figura 28 verifica-se uma sobreposição de bandas na região de 1800 a 1500 cm^{-1}. É importante mencionar que estas sobreposições são de bandas associadas aos grupos hidroxilas (deformação) e carbonila (estiramento), sendo necessária a determinação da área total com posterior subtração da área da banda presente em 1600 cm^{-1}, para obter apenas a área correspondente a carbonila. O cálculo da razão entre as áreas das bandas relativas às vibrações dos grupos carbonila (C=O) ou éter (C-O-C) por C-H estão apresentadas na Tabela 4.

Quando comparadas as regiões dos espectros das amostras com e sem ácido cítrico, verifica-se o aparecimento de uma banda em 1714 cm^{-1} e aumento da intensidade relativa da banda em 1740 cm^{-1}. Estas alterações provavelmente foram causadas pela reação de esterificação do amido com o ácido cítrico, com a obtenção de estruturas mostradas na Figuras 15 e 16. A presença de resíduos de ácido cítrico sobre a superfície da amostra analisada também poderia justificar o aparecimento dessa ligação, sendo possível a confirmação através da análise de cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

Tabela 4 - Razão entre as áreas das bandas associadas aos grupamentos carbonila (A_1) e/ou éter e grupos C-H (A_2).

Amostra	A_1	A_2
TPS00	0,05	12,93
TPSC05	1,11	11,29
TPSC10	0,47	10,94
TPSC15	0,37	11,17
TPSC20	0,47	11,85
TPSC25	0,48	11,67
TPSC30	0,90	11,68
TPSC35	0,81	12,00
TPSC40	0,87	11,81
TPSC45	1,11	11,18
TPSC50	1,03	11,69

Para o grupo de amostras com ácido cítrico, não foi observada uma tendência de variação entre as razões de área A_1 com a concentração de ácido nas amostras avaliadas, conforme apresentado na Tabela 4. Entretanto, verificam-se dois grupos de valores para esse parâmetro, um relativo a amidos modificados com teor de ácido cítrico menor que 2,5 %m/m e outro (com exceção da amostra TPSC05), para valores superiores a 3 %m/m. Esse resultado sugere que as reações com formação de cabonilas de ésteres ocorrem mais intensamente nas amostras contendo maior teor de ácido.

A razão das bandas A_2 apresentou pequena queda nas amostras contendo ácido cítrico, indicando a possibilidade de ruptura de ligações -C-O durante o processo de extrusão, por exemplo, reações de glicosidação do amido, mostradas na Figura 13. Embora possa ter ocorrido a formação desse tipo de ligação no processo de esterificação, outras ligações -C-O já pertencentes a estrutura possam

ter sido rompidas devido ao processo de extrusão, que envolve cisalhamento e temperaturas próximas de 120 ºC.

As bandas que aparecem nos espectros de FTIR em 1020 e 1040 cm^{-1}, são associadas a vibração de estiramento das ligações C-O-C das fases amorfa e cristalina, respectivamente. Uma vez que não houve mudança significativa no perfil das bandas e não foram observados deslocamentos, supõe-se que algumas carbonilas foram transformadas em carboxilas ou rompidas, originando outros tipos de estruturas. As ligações C-O de éster absorvem energia em maiores frequências [30]. Entretanto, muitos autores investigam as relações de intensidades dessas bandas, como no trabalho de Sevenou (2002) [31], comparando amidos de diferentes fontes ou Dankar (2018) [32] investigando a mistura de aditivos em amido. No presente trabalho foi calculada a razão entre a área dessas bandas para as amostras de amido com ácido cítrico e os resultados são apresentados na Figura 29.

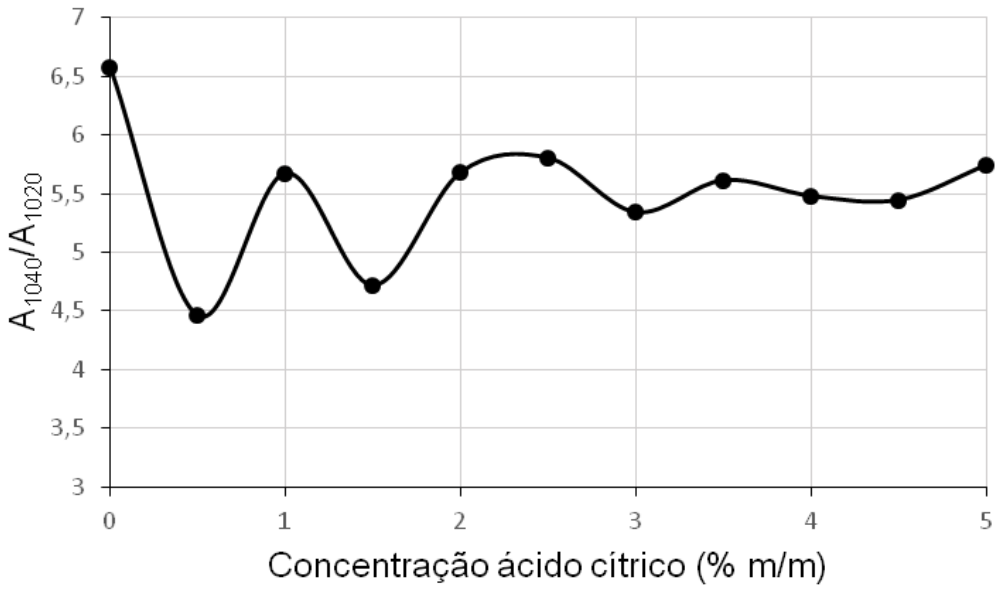


Figura 29 - Gráfico da variação dos valores da razão A_{1040}/A_{1020} em função da concentração de ácido cítrico.

Como pode ser observado na Figura 29, há uma redução da razão das áreas das bandas de todas as amostras contendo ácido quando comparada a amostra TPS00. Esse resultado indica que houve perda de ordenamento da estrutura do amido, que pode estar associado ao efeito de plastificação promovido pela glicerina e até mesmo pelo ácido cítrico. As interações das moléculas dos aditivos com as

cadeias de amido podem induzir mudanças conformacionais, interferindo no ordenamento a curtas distâncias das suas cadeias [32].

Por outro lado, reações químicas envolvendo grupos do amido também podem dificultar a organização das suas cadeias, reduzindo sua cristalinidade. A relação entre os teores de ácido cítrico e glicerina podem influenciar no mecanismo reacional, favorecendo as reações de glicosidação do amido ou esterificação e reticulação. É provável que as razões entre as áreas das bandas sejam influenciadas por este fator. Mei e colaboradores (2015) [33] também observaram redução da razão entre a intensidade das bandas 1047 e 1020 cm^{-1} com o aumento da concentração de ácido cítrico e associaram as reações de cicatrização do amido. As concentrações de ácido usadas pelos autores são elevadas e variaram no intervalo entre 10 e 40% em massa.

5.4. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises por termogravimetria permitem avaliar a perda de massa dos materiais, a umidade contida no material no início da análise, assim como os estágios de decomposição térmica. As curvas termogravimétricas (TGA) obtidas para cada um dos materiais estudados nesse trabalho estão apresentadas na Figura 32 e no Anexo II, nas Figuras A12, A13 e A14, com suas respectivas derivadas para análise. As temperaturas e porcentagens de massa perdida estão descritas na Tabela 5.

Para o amido de mandioca em pó, conforme a Figura 30, o primeiro evento térmico que ocorreu entre 55 – 113 ºC refere-se à eliminação de umidade retida na amostra. Com base neste evento inicial, o teor de umidade do amido de mandioca foi de 12,7%. Segundo Solliman *et al* (1997) [34] a temperatura até 150 ºC corresponde a perda de compostos facilmente voláteis e água. Para Aggarwal e Dollimore (1998) [35] inicialmente há uma modificação estrutural do polímero para produzir compostos solúveis, denominados pirodextrinas. O segundo evento, entre 307 – 335 ºC com perda de massa de 69,3% é referente à primeira etapa de decomposição do amido. Este evento segundo Aggarwal e Dollimore (1998) [35] corresponde a eliminação de grupos polihidroxílicos, decomposição e despolimerização das cadeias de amido. Quando em temperaturas mais altas, acima de 300 ºC, a despolimerização de macromoléculas leva à formação de levoglucosan, furfural e vários produtos de fragmentação voláteis de menor massa molar.

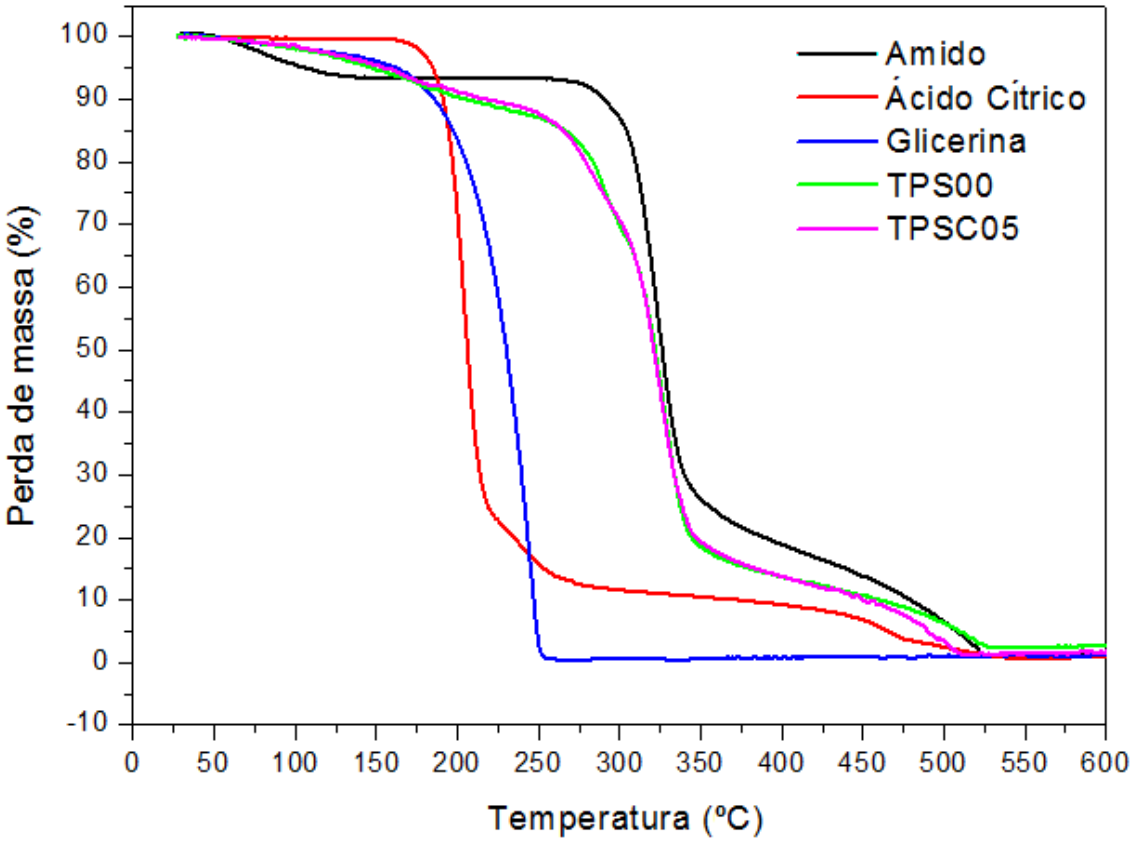


Figura 30 - Curvas de TGA para os componentes do amido termoplástico reticulado, amido termoplástico não reticulado (TPS00) e amido termoplástico reticulado com 0,5 %m/m de ácido cítrico (TPSC05).

Tabela 5 - Temperaturas dos eventos térmicos.

Amostras	1º evento		2º evento		3º evento		4º evento	
	ΔT(ºC)	PM(%)	ΔT(ºC)	PM(%)	ΔT(ºC)	PM(%)	ΔT(ºC)	PM(%)
Amido	55−113	12,7	–	–	307−335	69,3	493−522	15,5
Glicerina	130−171	5,5	220−251	93,6	–	–	–	–
A.Cítrico	192−217	88,6	–	–	–	–	444−470	7,8
TPS00	105−113	8,6	218−219	3,2	304−341	74,3	493−522	10,7
TPSC05	116−172	7,5	272−287	18,5	312-339	57,0	485−501	13,1
TPSC10	150−168	10,8	265−263	18,4	313−339	53,0	476−507	12,2
TPSC15	143−184	8,1	256−287	13,3	312−340	59,7	478−520	14,1
TPSC20	153−173	8,0	252−293	16,8	314−342	60,1	484−502	11,1

TPSC25	134−186	9,9	245−245	16,8	312−341	58,6	482−508	11,5
TPSC30	149−174	7,5	234−238	10,0	309−340	61,7	486−491	17,8
TPSC35	127−150	5,2	234−238	14,0	309−341	64,6	487−501	14,4
TPSC40	153−181	7,1	255−265	11,7	310−341	65,6	493−501	13,4
TPSC45	100−114	7,8	248−263	17,8	310−341	59,7	483−490	13,6
TPSC50	120−124	9,9	249−270	16,8	312−340	54,8	479−494	9,4

Para a amostra de amido termoplástico (TPS00), conforme a Figura 30 foram observados quatro eventos térmicos. O primeiro evento ocorre no intervalo de temperatura de 105 – 113 ºC com perda de massa de 8,6% finalizando juntamente com o início do segundo evento. Este evento está associado, principalmente, a saída de umidade, assim como no caso do amido em pó. Durante a preparação do amido termoplástico, o amido em pó e a glicerina foram submetidos a secagem e um ciclo de processamento à temperatura de 120 ºC, o que acarreta a perda de umidade, apesar da possibilidade de parte dela ter sido recuperada pós – processamento.

Embora as porcentagens de massa perdidas na segunda etapa, para as amostras de amido em pó e TPS00 sejam semelhantes, verifica-se que no caso do amido termoplástico o intervalo é mais alargado e provavelmente há perda de massa referente a decomposição da glicerina (considerando que na amostra há 75% de amido, 9% de umidade corresponde apenas ao amido, desprezando a umidade oriunda da glicerina ou do ácido cítrico).

Conforme pode ser observado na curva da Figura 30 para a curva TGA da glicerina, o início da sua decomposição térmica ocorre em temperaturas inferiores a do TPS00, coincidindo com o segundo evento de perda de massa acoplado ao primeiro.

No terceiro e quarto evento térmico, entre as temperaturas de 305 – 341 ºC e 493 – 522 ºC ocorrem perdas de massa de 74,3% e 10,7%, respectivamente, referente a decomposição térmica do amido, majoritariamente, como mencionado anteriormente. Tanto para o amido em pó quanto para o TPS00 o somatório das perdas de massa nessas etapas é semelhante, cerca de 85%. Porém, no caso do amido termoplástico, parte da glicerina seria eliminada na terceira etapa, já que a

porcentagem total de amido no TPS00 é 75% em massa. As interações entre o amido e a glicerina retardam a degradação da glicerina.

Para o grupo de amostras com ácido cítrico foram observados quatro eventos térmicos. O primeiro evento é associado, principalmente a saída da umidade e degradação da glicerina, como discutido no caso do TPS00. Um segundo evento térmico foi identificado nas curvas TGA desse grupo de amostras em intervalos de temperaturas ligeiramente diferentes para cada uma delas, dentro do limite de 238 e 293 ºC. As porcentagens de massa perdidas nesse intervalo variam entre as amostras e não seguem uma tendência com o teor de ácido cítrico. Uma possibilidade é que essa etapa esteja relacionada à decomposição de cadeias de menor massa molar resultante das reações de esterificação e glicosidação do amido na presença do ácido orgânico e glicerina, sugeridas na análise dos resultados do ensaio de FTIR.

As novas ligações formadas podem atuar como ponto de ruptura nas cadeias quando submetidas ao aquecimento. Nessa etapa também poderia ser eliminada a glicerina residual de acordo com o que foi sugerido para a degradação da amostra TPS00. As terceiras e quartas etapas de degradação ocorrem em intervalos de temperatura semelhantes aos observados na curva termogravimétrica do amido termoplástico. Entretanto, a porcentagem de massa perdida na terceira etapa é menor quando comparada ao TPS00, ao contrário do que ocorre na quarta etapa, perda ligeiramente superior.

A degradação das cadeias de amido é redistribuída nos intervalos dos eventos de perda de massa e é influenciada pelas reações sofridas entre o amido, ácido cítrico e glicerina. Embora na curva TGA do ácido cítrico é possível verificar uma perda de massa de 7,8% entre 493 – 522 ºC, não é possível considerar a contribuição da degradação do ácido cítrico na quarta etapa de degradação do grupo de amostras de amido modificado. Se considerada a concentração do ácido nas misturas, máximo de 5 %m/m, a porcentagem de perda relativa apenas ao ácido nessa etapa seria muito pequena.

5.5. Intumescimento

As Figuras 31, 32, 33 e 34 ilustram os filamentos de amido produzidos: antes a) e após b) o ensaio de intumescimento. Todos os filamentos apresentaram

aumento de diâmetro após sua imersão em água. Pode-se observar que na região central há uma fração que se difere das outras, evidenciada em todas as amostras, exceto na amostra sem ácido cítrico (TPS00), que foi denominada como branco.

As amostras TPS00, TPSC05, TPSC15 e TPSC20 não exibiram rachaduras ou rompimento do filamento após a imersão em água. Entretanto, as amostras TPSC10; TPSC25; TPSC30; TPSC35; TPSC40; TPSC45 e TPSC50 apresentaram rachaduras. A provável causa das rachaduras pode estar associada ao fato de que partes da estrutura podem ter absorvido diferentes quantidades de água, levando a fratura de algumas regiões. Uma das hipóteses é a formação de ligações químicas novas, promovendo entrecruzamento entres as cadeias de amido e ácido cítrico, aumentando a resistência do filamento à absorção de água.

Todavia, as amostras TPSC30 e TPSC35 evidenciaram maior separação de camadas que as demais, possivelmente acarretada pela não homogeneidade da modificação química, fazendo com que o inchamento dos grânulos de amido fosse maior nestas amostras. Os filamentos identificados como TPSC40, TPSC45 e TPSC50 romperam lateralmente, exibindo um intumescimento maior que a amostra TPS00. Provavelmente, maiores teores de ácido podem ter promovido reações com o amido e glicerina por diferentes mecanismos, conforme sugerido pelos resultados de FTIR, levando à redução dos tamanhos das cadeias.

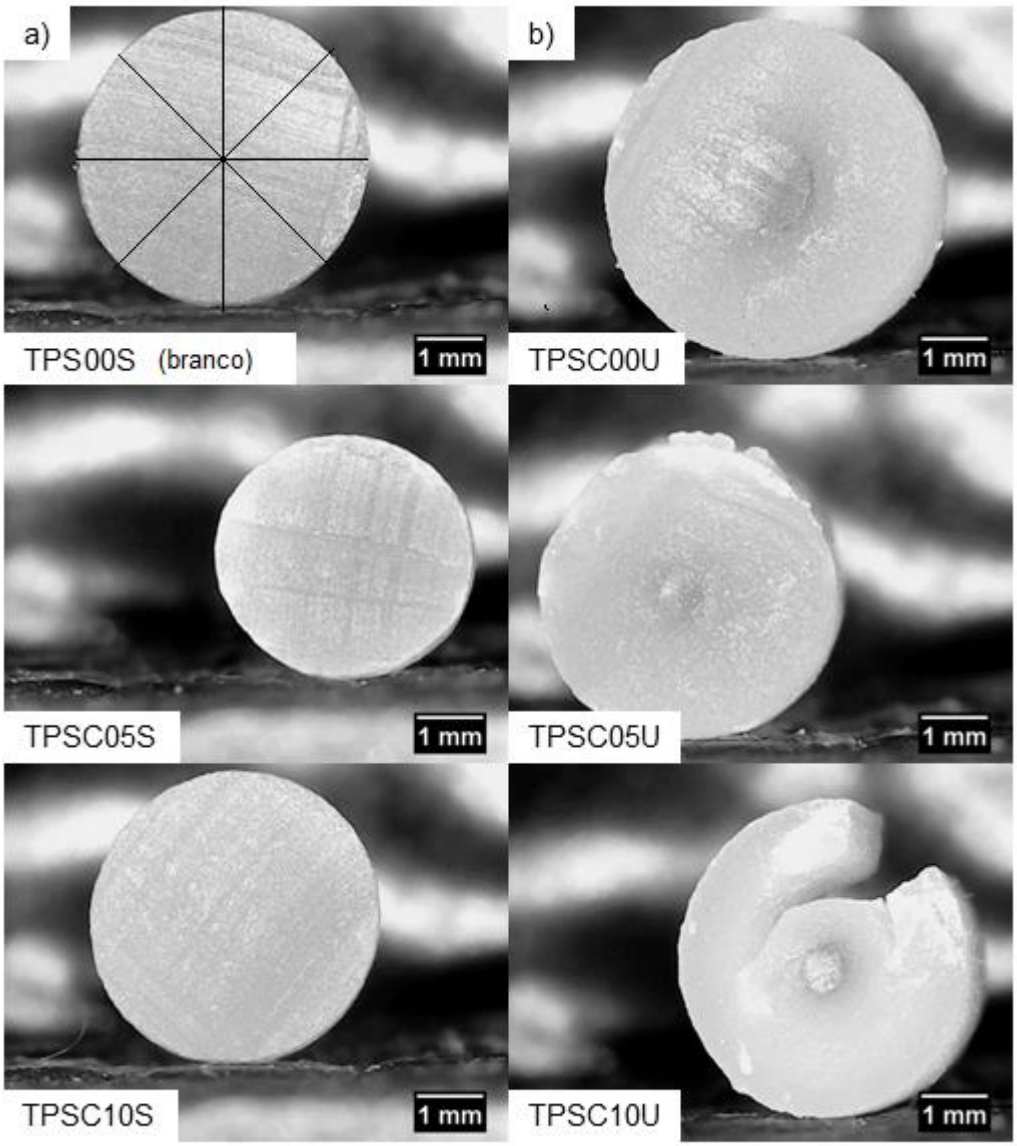


Figura 31 - Imagens dos filamentos secos (a) e filamentos úmidos (b) das amostras TPS00, TPSC05 e TPSC10.

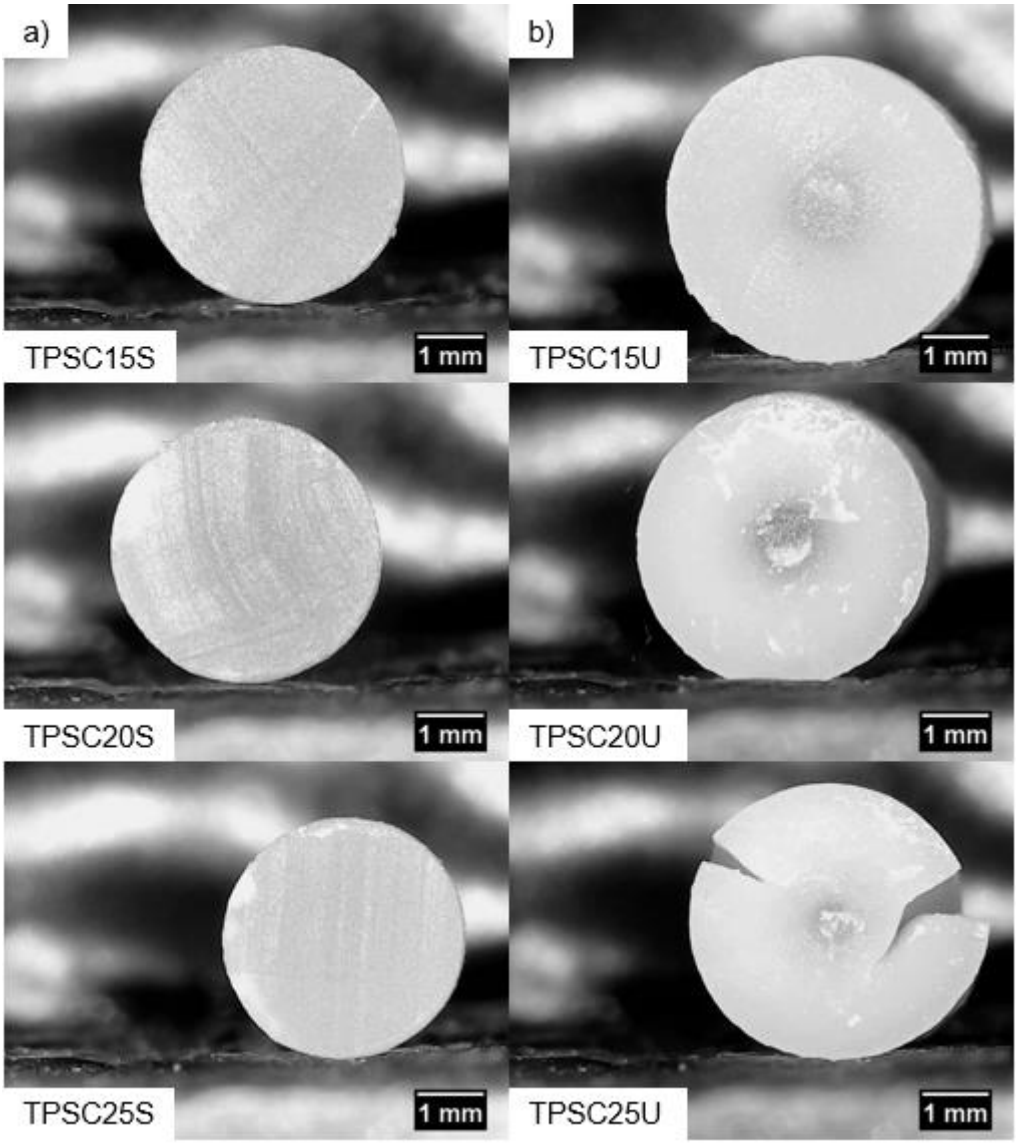


Figura 32 - Imagens dos filamentos secos (a) e filamentos úmidos (b) das amostras TPSC15, TPSC20 e TPSC25.

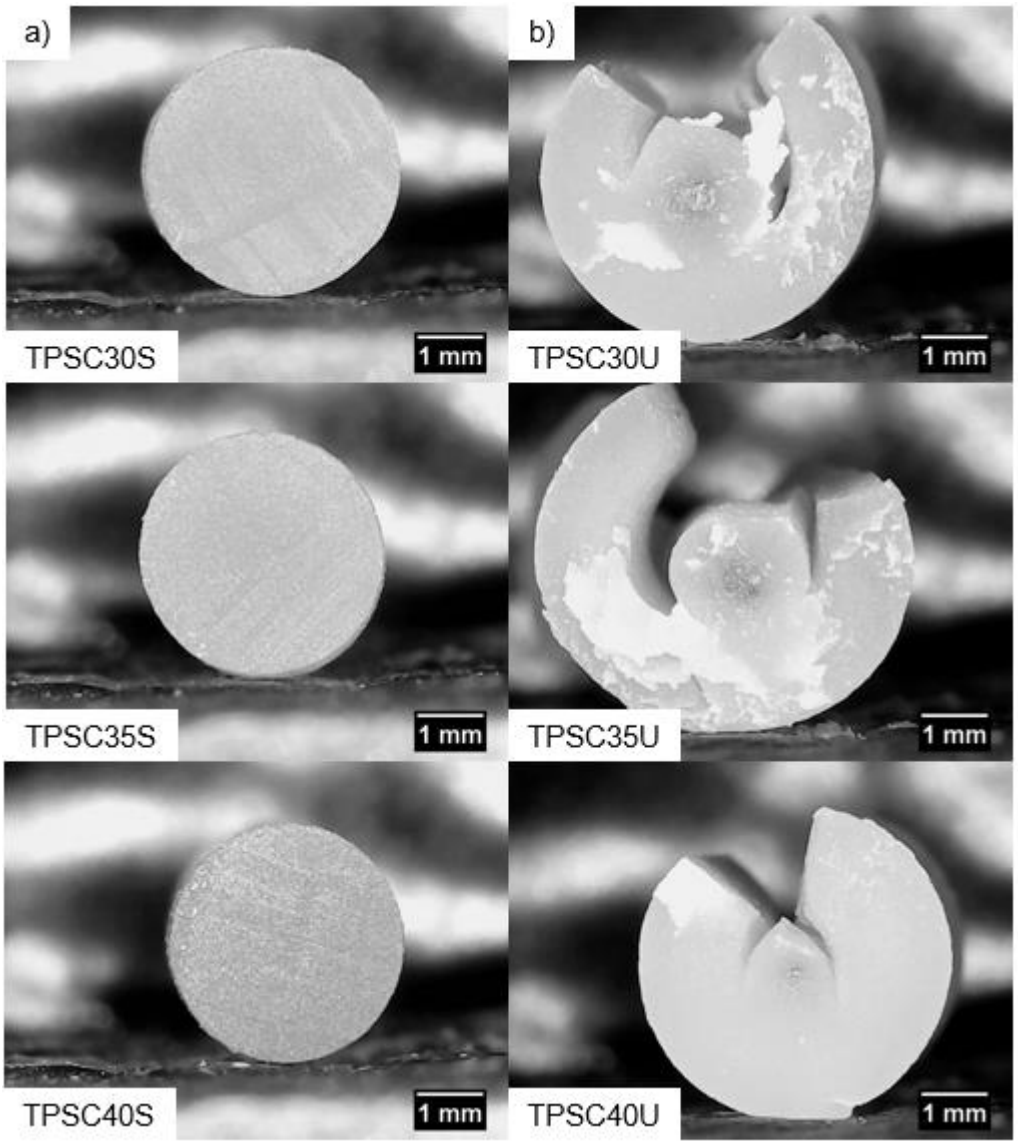


Figura 33 - Imagens dos filamentos secos (a) e filamentos úmidos (b) das amostras TPSC30, TPSC35 e TPSC40.

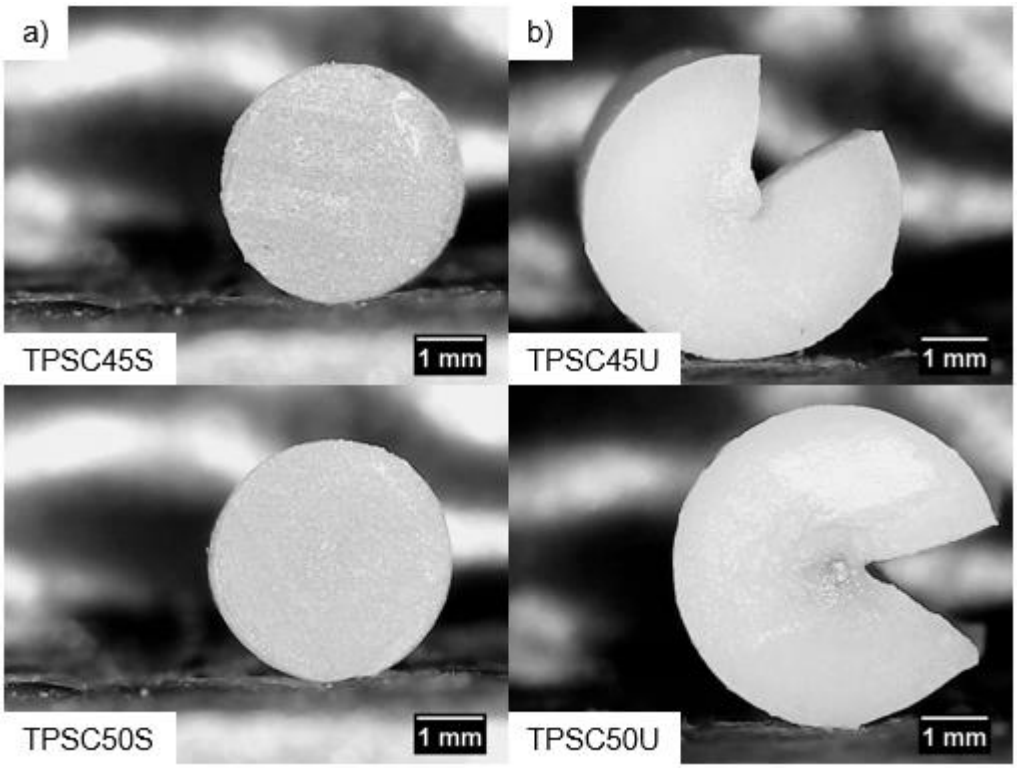


Figura 34 - Imagens dos filamentos secos (a) e filamentos úmidos (b) das amostras TPSC45 e TPSC50.

As amostras submetidas ao ensaio de intumescimento apresentaram aumento de diâmetro em relação ao inicial conforme apresentado na Tabela 6. Foram medidos 3 filamentos de cada amostra, para obtenção do desvio correspondente.

Tabela 6 - Resultados obtidos no ensaio de intumescimento das amostras modificadas com ácido cítrico.

Amostra	**Diâmetro seco (mm)**	**Diâmetro úmido (mm)**	**Intumescimento Δd (%)**
TPS00	4,40 ± 0,07	5,32 ± 0,06	20,74
TPSC05	3,80 ± 0,09	4,43 ± 0,02	16,57
TPSC10	4,37 ± 0,05	4,48 ± 0,21	2,44
TPSC15	3,95 ± 0,03	4,66 ± 0,07	17,93
TPSC20	4,06± 0,04	4,38 ± 0,06	8,07
TPSC25	3,65 ± 0,05	4,30 ± 0,13	17,86
TPSC30	3,85 ± 0,06	5,08 ± 0,20	32,01
TPSC35	3,72 ± 0,03	5,52 ± 0,24	48,38

TPSC40	3,58 ± 0,01	4,75 ± 0,05	32,54
TPSC45	3,65 ± 0,04	4,69 ± 0,10	28,71
TPSC50	3,66 ± 0,05	4,95 ± 0,16	34,98

Conforme a Tabela 6 é possível observar que as amostras com teor de ácido cítrico entre 0,5 e 2,5 %m/m apresentaram menores variações de diâmetro do filamento em comparação com a amostra sem ácido. A menor tendência à absorção de água pelo polímero pode ser devido a ocorrência das reações de esterificação, diminuindo assim o número de hidroxilas disponíveis para interação com moléculas de água. As formações de ligações cruzadas entre o amido, o ácido e o glicerol também podem levar ao aumento do envolvimento dos grupos hidroxilas em interações inter e intra – cadeia, tornando-os menos disponíveis para a realização de interações com as hidroxilas presentes nas moléculas de água.

Os filamentos contendo 2,5 %m/m de ácido cítrico apresentaram características táteis diferentes daquelas dos materiais com concentrações superiores do aditivo. Não apresentou aderência na superfície e nem características similares a colas, indicando que o ácido cítrico foi capaz de promover a quebra parcial das cadeias de amido e produzir ligações cruzadas entre estas cadeias, aumentando assim a sua hidrofobicidade.

Já os materiais com concentrações superiores a 3 %m/m quando em contato com a superfície, apresentaram sensação similar àquelas provocadas por colas, indicando que nestas condições, o ácido cítrico promoveu uma quebra excessiva das cadeias de amido, aumentando assim a hidrofilicidade do material. Destaca-se que a partir dessa concentração de ácido nas amostras foi observado um aumento do teor de carbonila mais expressivo de acordo com o tratamento de dados realizado a partir dos espectros de FTIR.

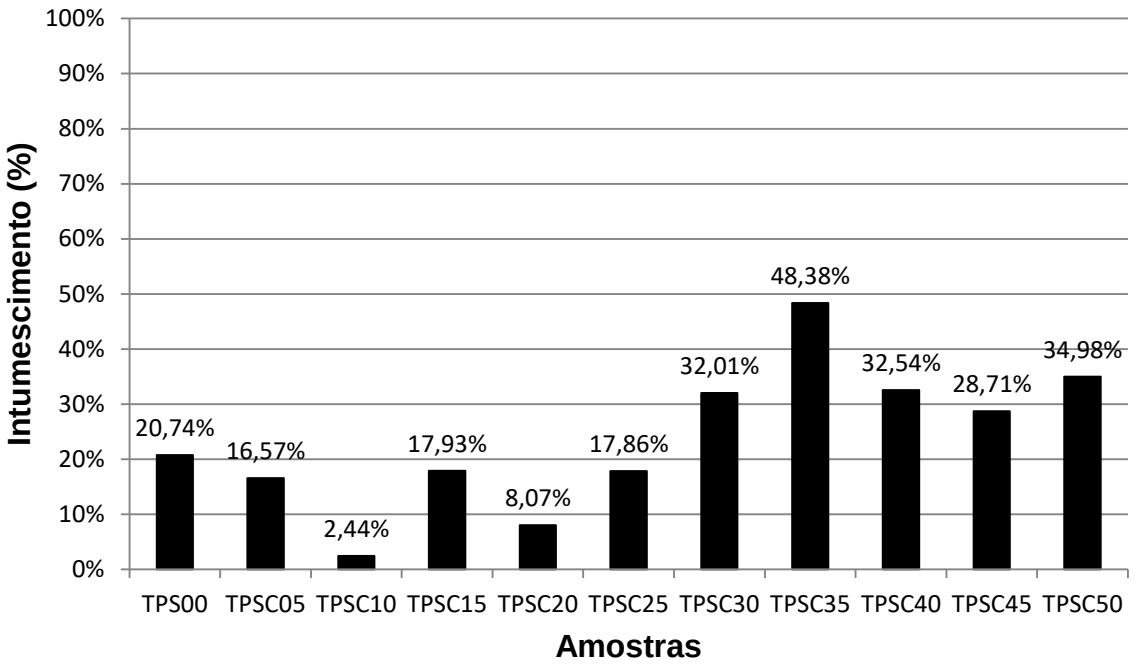


Figura 35 - Gráfico de % de intumescimento das amostras modificadas com ácido cítrico.

Conforme mostrado na Figura 35, é possível observar que as amostras modificadas com ácido cítrico TPSC10 e TPSC20 apresentaram menores variações no diâmetro em comparação com a amostra TPS00.

5.6. Ângulo de contato

O molhamento de um sólido por um líquido é resultado direto das interações moleculares entre as fases em contato. Para que haja molhamento é necessário que as moléculas do líquido em contato com a superfície sólida vençam a atração exercida pelas outras moléculas do líquido, desloquem as moléculas de ar adsorvidas na superfície do sólido e fiquem aglutinadas ao sólido. Se as forças de adesão sólido – líquido forem mais fortes que as forças que conectam as moléculas de líquido e mais fortes que as forças entre o sólido e o gás, o molhamento acontece imediatamente [36].

Caso a superfície seja composta em sua maioria por grupos polares, apresentará características hidrofílicas e elevadas forças adesivas. Caso contrário, se a superfície for composta em sua maioria por grupos apolares, apresentará características hidrofóbicas e baixas forças adesivas [36]. Para mensurar o ângulo de contato é necessário levar em consideração as características físicas e químicas do líquido, que variam conforme as características do sólido, como a rugosidade,

heterogeneidade química, camadas de sorção, orientação molecular, inchamento e dissolução do sólido no líquido [36].

Ângulos de contato baixos indicam que o líquido se espalhou bem no sólido, enquanto altos ângulos de contato indicam que o espalhamento não foi evidenciado. Quando o teste é realizado com água, ângulos de contato menores que 90º classifica-se o sólido como hidrofílico, para ângulos maiores que 90º o sólido é classificado com caráter hidrofóbico, conforme apresentado na Figura 36.

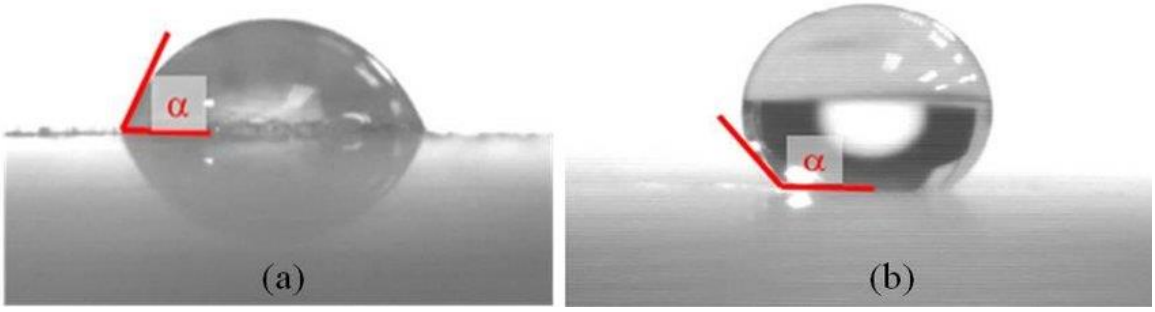


Figura 36 - (a) Material hidrofílico e (b) material hidrofóbico.
Fonte: MEDEIROS, 2015 [37].

Nas Figuras 37 e 38 são exibidos os comportamentos das gotas sobre o filme de cada amostra.

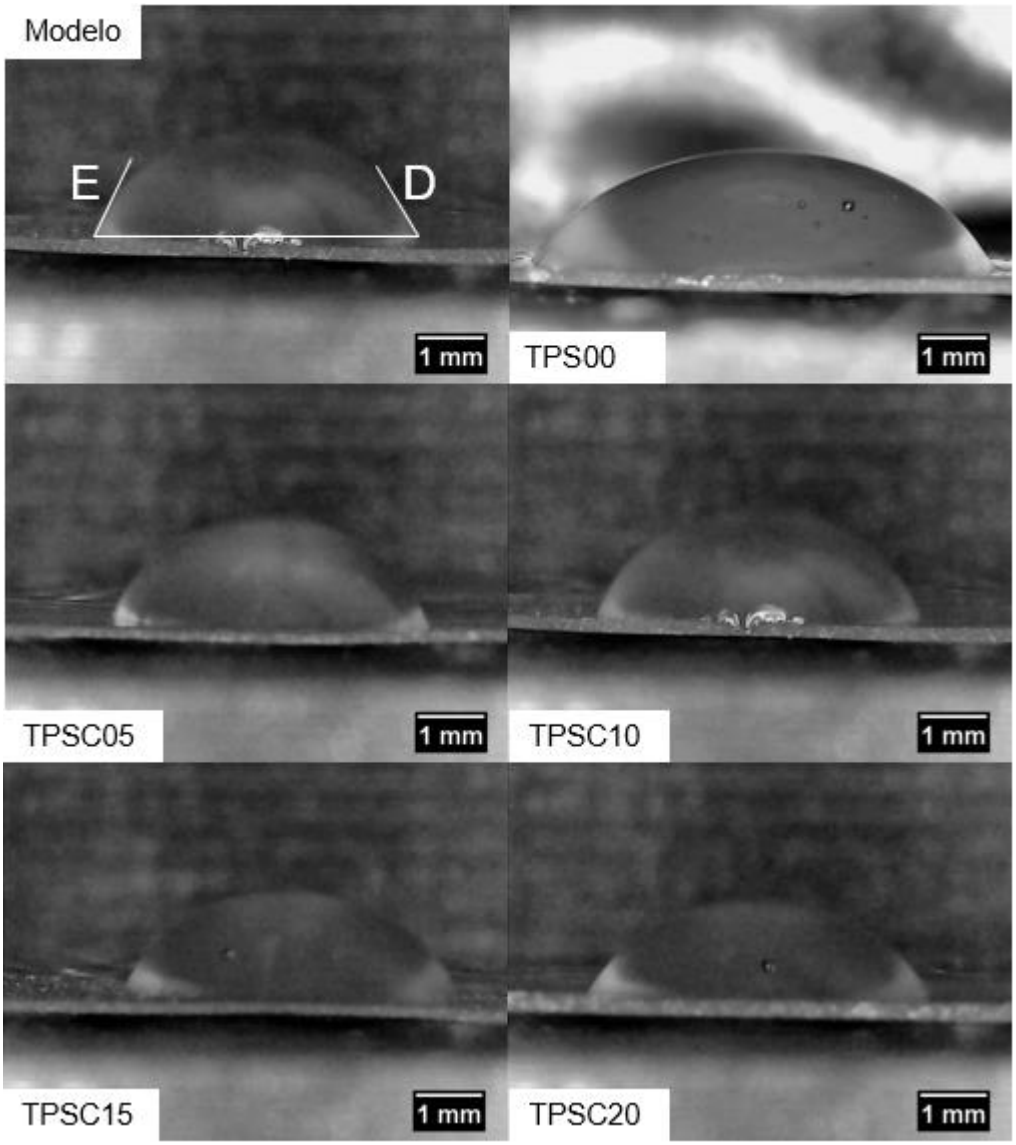


Figura 37 - Imagens do comportamento das gotas sobre o filme de TPS00, TPSC05, TPSC10, TPSC15 e TPSC20.

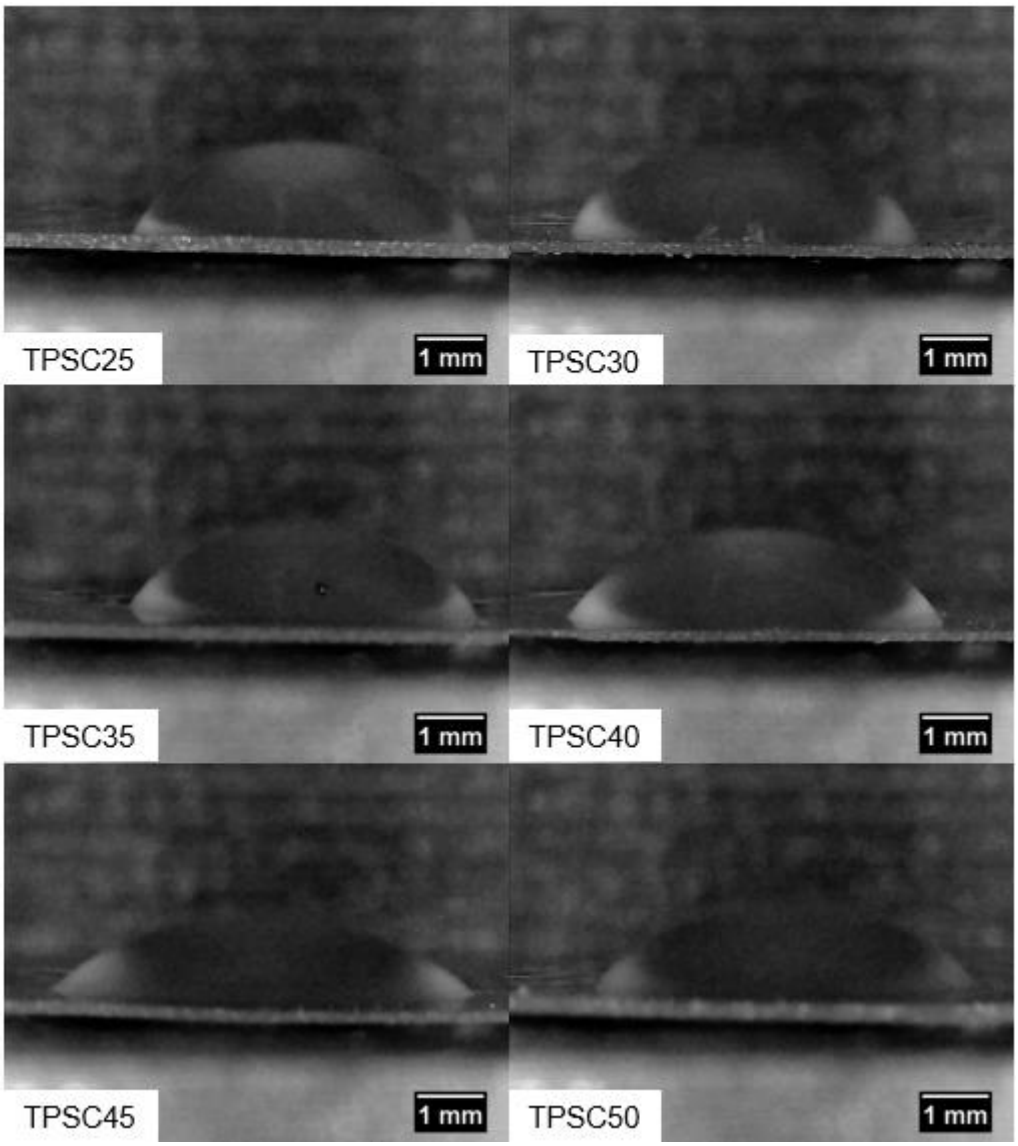


Figura 38 - Imagens do comportamento das gotas sobre o filme de TPSC25, TPSC30, TPSC35, TPSC40 e TPSC45 e TPSC50.

As amostras com teores de ácido cítrico maiores que 4 %m/m apresentaram os menores ângulos de contato, como destacado na Tabela 7, dentre todas as amostras, resultado concordante com o ensaio de intumescimento, sendo todas elas medidas em triplicatas.

Tabela 7 - Ângulo de contato

Amostras	Ângulo médio (Θ)
TPS00	51,94 ± 0,52
TPSC05	61,66 ± 3,09
TPSC10	53,46 ± 6,86
TPSC15	53,69 ± 8,79
TPSC20	49,72 ± 7,58

TPSC25	51,96 ± 2,68
TPSC30	54,99 ± 3,98
TPSC35	50,34 ± 3,79
TPSC40	43,50 ± 4,51
TPSC45	41,36 ± 4,10
TPSC50	39,94 ± 3,89

Conforme pode ser observado na Tabela 7, todas as amostras exibiram ângulos menores que 90º, apresentando conforme a literatura, caráter hidrofílico [38]. Entretanto, as amostras TPSC05, TPSC15 e TPSC30 apresentaram ângulos de contato maiores que a amostra isenta de ácido cítrico, TPS00, revelando que é possível alterar a característica hidrofílica do polímero a partir das reações promovidas durante a extrusão reativa na presença do ácido cítrico.

Juntamente com o ensaio de intumescimento as amostras que obtiveram melhores resultados estão entre os valores de concentração de ácido cítrico 0,5 a 3 %m/m. Entretanto, a comparação direta entre os dois ensaios torna-se dificultada uma vez que para a obtenção dos filmes usados no ângulo de contato, os filamentos foram prensados. Provavelmente, houve uma mistura entre a parte externa e interna do filamento, identificadas no ensaio de intumescimento, o que pode ter interferido na hidrofilicidade dos materiais.

Na análise de intumescimento, foi evidenciado que houve a formação de uma camada hidrofóbica que reprimia a expansão do filamento até a ruptura do mesmo, por exercício de força nas paredes pela absorção de água pelo amido. Por consequência, quando prensado, as camadas se misturam, ocasionando a diferença entre os ângulos de contato das amostras e evidenciando a heterogeneidade das amostras, no que tange ao processo de modificação do amido.

5.7. Ensaio de tração

O amido termoplástico possui características semicristalinas, quando submetido ao ensaio de tração. A parte amorfa se desenrola, ocorrendo uma pequena deformação elástica (que tende a voltar ao tamanho original quando suspensa a carga aplicada e a lei de Hooke é obedecida, ou seja, a tensão é proporcional à deformação). O material resiste a deformação até a ruptura dos planos da estrutura cristalina, a partir do ponto de tensão máxima inicia-se a deformação plástica (quando suspensa a carga, não volta ao tamanho original), após grande deformação o material se rompe [39].

A formação de ligações cruzadas a partir da modificação transforma o amido termoplástico em amido “termofixo” plástico, com alta densidade de ligações cruzadas, aumentando assim a tensão, entretanto diminuição da deformação, ocorrendo a quebra após a passagem do limite máximo de tensão [40]. A tensão de escoamento indica o último ponto em que a deformação no corpo de prova é elástica. Ou seja, se o corpo se deformar além deste valor, isto indica que as cadeias poliméricas estão se movimentando entre si e, caso a tensão cesse, o corpo não mais retornará às dimensões iniciais, sofrendo deformação permanente. O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação relativa, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional a tensão. Quanto mais alto o módulo de *Young*, maior é o valor de estresse necessário para criar a mesma quantidade de tensão.

A Figura 39 mostra as curvas obtidas no ensaio de tração dos filamentos TPS00 e as amostras com ácido cítrico. Os valores de módulo de *Young*, deformação até a ruptura, resistência à tração são apresentados na Tabela 8. A amostra TPS00 apresentou comportamento de material dúctil, alcançando deformação plástica até 160% do tamanho inicial. A tensão máxima apresentada é aproximadamente 1,99 ± 0,16 MPa.

Tabela 8 - Dados experimentais do ensaio de tração.

Amostras reticuladas com ácido cítrico

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (MPa)
TPSC00	1,99 ± 0,16	162,04	5,82 ± 0,68
TPSC05	2,28 ± 0,79	53,16	12,92 ± 11,44
TPSC10	1,90 ± 0,17	68,86	12,37 ± 3,69
TPSC15	2,12 ± 0,17	76,03	16,62 ± 2,73
TPSC20	1,96 ± 0,30	46,33	17,94 ± 3,87
TPSC25	3,08 ± 0,51	34,22	27,04 ± 6,95
TPSC30	6,54 ± 1,58	41,20	63,77 ± 17,19
TPSC35	2,55 ± 0,26	31,08	28,47 ± 5,79
TPSC40	1,89 ± 0,44	17,71	22,23 ± 3,89
TPSC45	2,05 ± 0,16	33,89	20,78 ± 2,17
TPSC50	1,31 ± 0,12	131,29	7,32 ± 1,13

A maioria das amostras contendo ácido cítrico apresentou resistência à tração maior que o TPS00, porém menor deformação até a ruptura, fraturando-se entre 10 e 75%, com excessão da amostra TPSC50. O aumento da resistência à tração e a

diminuição da deformação podem estar relacionados com os entrecruzamentos entre as cadeias de amido, fazendo com que o polímero suporte uma carga elevada e deforme menos.

De acordo com os resultados da espectroscopia de FTIR, os amidos contendo ácido cítrico são menos cristalinos. A redução da quantidade de fase cristalina para um polímero tende a impactar nas propriedades mecânicas de maneira contrária ao que foi observado nesse estudo, reduzindo a resistência à tração e a rigidez, e aumentando a deformação até a ruptura. Os resultados das propriedades mecânicas demonstraram que a formação de ligações cruzadas a partir da esterificação prevalece em relação a quantidade de fase cristalina nessa série de amido modificado.

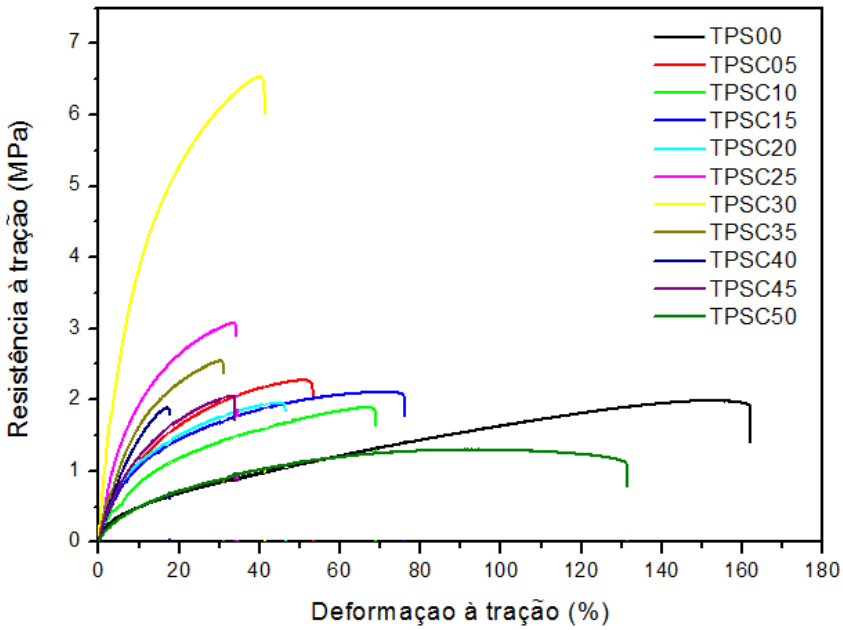


Figura 39 - Gráfico do ensaio de tração para as amostras reticuladas com ácido cítrico.

Analisando a Figura 39 e a Tabela 8, verifica-se que a amostra TPSC30 apresentou maior resistência à tração e módulo de *Young* que todas as amostras analisadas. Resultados de outras análises também mostraram que essa composição aparece como limite em relação a modificação das propriedades quando comparadas as demais amostras. Já a amostra TPSC50 alcança menor resistência à tração que todas as outras amostras, inclusive TPS00, sendo de 1,3 MPa, porém maior ductilidade que as demais contendo ácido cítrico.

Reddy e Yang (2009) [23] encontraram o valor de aproximadamente 2,5 MPa para o amido reticulado contendo 30 %m/m de glicerol e 5 %m/m de ácido cítrico. Os autores analisaram amostras prensadas na forma de filmes, diferentes das utilizadas no presente trabalho, no qual foram analisados filamentos, Além disso, as amostras foram preparadas via solubilização do amido em água. Ainda assim, considera-se que os valores obtidos estão próximos e são comparáveis aqueles obtidos nesse estudo.

As amostras TPSC10 e TPSC20 apresentaram tensões à tração próximas, entretanto alongamentos diferentes, sendo a amostra de TPSC10 mais dúctil. Assim como proposto na discussão dos resultados de espectroscopia na região do infravermelho, a relação entre as quantidades de glicerina e ácido cítrico pode influenciar os mecanismos de reação e refletir nas propriedades do amido, inclusive nas propriedades mecânicas. Em relação ao módulo de *Young*, destaca-se um aumento do mesmo quando comparadas a amostra TPS00 com as amostras contendo ácido cítrico, indicando que os materiais ficaram mais rígidos. As ligações cruzadas realizadas com o ácido resultam em menor mobilidade das cadeias promovendo maior rigidez. A amostra TPSC50, apresentou o menor valor de módulo dentre as amostras com ácido. Esse resultado reforça a hipótese de maior intensidade de quebra das cadeias do amido promovida pela intensa esterificação com ácido, como proposto na discussão do ângulo de contato. Além disso, a queda da resistência à tração corrobora essa hipótese. O ácido cítrico além de atuar nas reações de esterificação pode promover efeito de plastificação e levar a um aumento na deformação.

5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de amido termoplástico reticulado com ácido cítrico foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens obtidas são mostradas na Figura 40. Os corpos de prova foram obtidos após o ensaio de tração, visando observar como ocorreu a fratura em cada amostra.

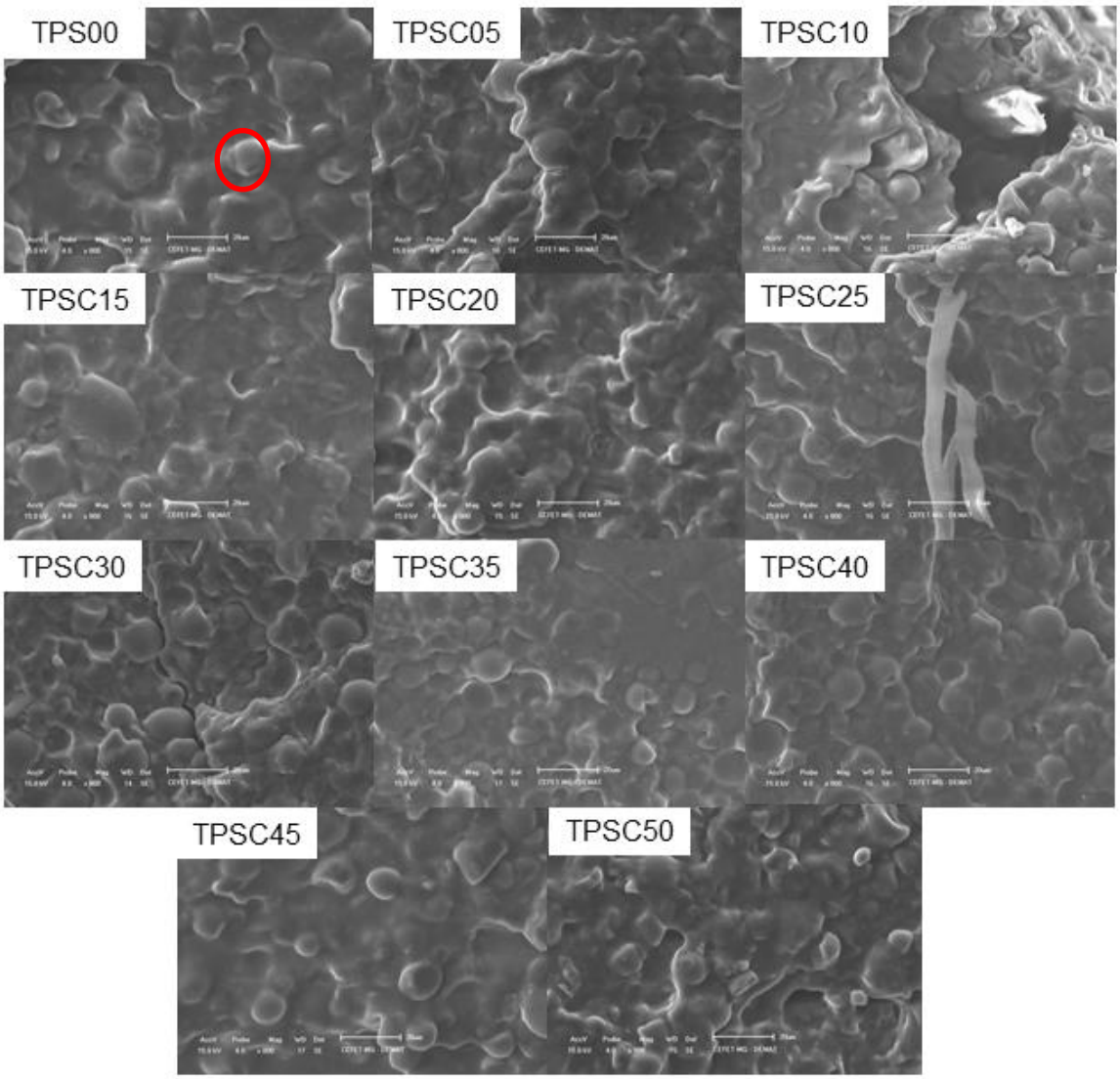


Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura para amostras reticuladas com ácido cítrico.

É possível observar para a amostra não reticulada, TPS00, a presença de uma região lisa correspondente ao amido plastificado. Também verifica-se que alguns grânulos não foram totalmente fundidos, apresentando regiões heterogêneas, como destacado na Figura 40 pelo círculo vermelho. Tais regiões tornam o filamento susceptível ao rompimento durante o ensaio de tração. Os grãos de amido identificados possuem formatos esféricos e tamanhos em torno de 5 a 15 µm em concordância com o reportado por outros autores.

Todas as amostras de amido contendo ácido cítrico apresentaram perfil típico de fratura frágil e ruptura do material em camadas, podendo ser observado nitidamente pela Figura 40, na amostra TPSC25, onde aparece um filamento que foi

rompido pelo ensaio mecânico . O resultado está de acordo com os obtidos pelo ensaio mecânico, que mostram que as amostras de maneira geral, alcançam pouca deformação plástica antes da ruptura.

Também foram observados nas imagens de MEV a presença de grãos de amido residuais com tamanho e forma semelhantes aos observados nas imagens de MEV do TPS00. Os grãos de amido podem contribuir para a absorção de água pelos materiais, o que justifica a hidrofilicidade observada no ensaio de intumescimento.

5.9. Difração de Raios X

Uma vez que o amido é um polímero semicristalino, foi utilizada a técnica de difração de Raios X para investigar a estrutura cristalina dos materiais produzidos.

A Figura 41 apresenta os difratogramas de Raios X obtidos para o amido em pó, amido termoplástico (TPS00) e os amidos reticulados TPSC10, TPSC30 e TPSC50. Todos os outros difratogramas são apresentados no Anexo III nas Figuras A15, A16 e A17 com 2θ de 10 a 45º.

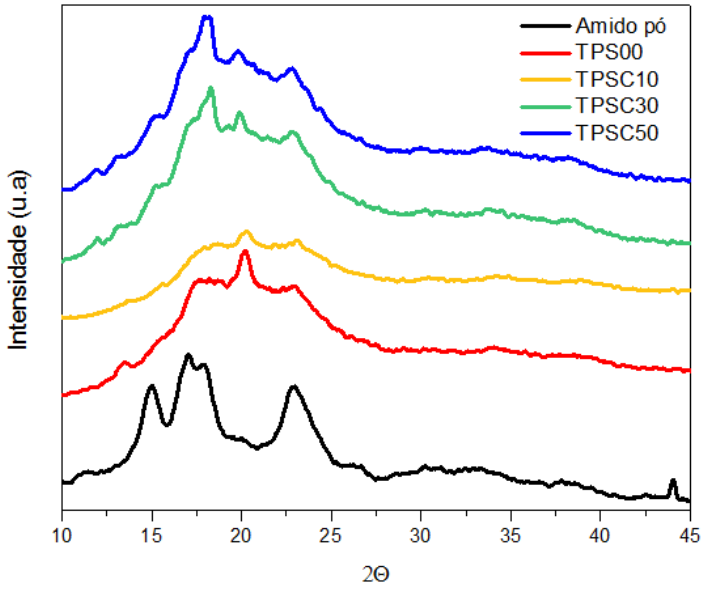


Figura 41 - Difratogramas de Raios X do amido em pó, TPS00, TPSC10, TPSC30 e TPSC50.

Conforme é possível observar na Figura 41, o difratograma do amido em pó apresenta picos mais acentuados em 2θ igual a 15º,17º e 23º, além de um halo correspondente a parte amorfa da estrutura. De acordo com a literatura, esse padrão de difratograma corresponde ao de estruturas do tipo A [42]. Existem três perfis principais de difratogramas do amido, que são classificados como tipo A, tipo B e

tipo C, com ocorrência associada a sua origem. O tipo A é formado por células unitárias monoclínicas contendo 4 moléculas de água em sua estrutura. Já o tipo B possui células hexagonais e 36 moléculas de água. No tipo C são encontradas células unitárias dos dois outros tipos [42,43]. Os três tipos de estruturas são associados principalmente a organização das duplas hélices de amilopectina.

Observando os difratogramas presentes na Figura 41, verifica-se para todas as amostras que a intensidade dos picos cristalinos antes identificados no difratograma do amido em pó é reduzida, o que é consequência da plastificação. A glicerina atua como plastificante para o amido, reduzindo sua cristalinidade. Os resultados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) relacionados a cristalinidade das amostras são concordantes com os obtidos pela técnica de difração de Raios X.

Além disso, pode-se identificar nos difratogramas do TPS00 e demais materiais com ácido cítrico a presença de um pico mais intenso em 2θ igual a 20º indicando uma mudança na estrutura cristalina do amido. Tal pico juntamente com outro discreto em 2θ igual a 13º, também observado nos difratogramas, compõe o perfil de difração de estruturas cristalinas do tipo V, que estão associadas a organização das cadeias de amilose [43].

Ainda que a amilose apresenta-se no estado amorfo e a cristalinidade seja atribuída à amilopectina, no amido termoplástico a amilose cristaliza-se rapidamente. Esse fenômeno é apresentado por que a cinética de cristalização da amilose em relação a amilopectina é maior, devido a conformação de sua estrutura. A configuração das cadeias de amilose é do tipo hélice simples [41].

Nos difratogramas de raios X de todas as amostras de amido termoplástico com e sem ácido cítrico, observa-se picos característicos dos perfils cristalinos do tipo A e tipo V. As estruturas do tipo V são predominantes para amostras contendo até 1,5 %m/m de ácido cítrico. Para as amostras com maiores concentrações de ácido, os picos correspondentes ao perfil cristalino do tipo A ficam mais evidentes. Com isso, têm-se um indicativo que a plastificação é menos eficiente. De fato, os resultados obtidos no ensaio mecânico mostram que as amostras com maiores concentrações de ácido cítrico (a partir de 1,5 %m/m) apresentam menor deformação até a ruptura, com exceção da amostra TPSC50. É provável que a glicerina esteja menos disponível para atuar como plastificante, sendo assim,

poderia estar envolvida em reações com o ácido cítrico e/ou as cadeias de amido. A presença de cadeias estruturalmente diferentes e/ou de diferentes tamanhos desfavorece a organização estrutural, resultando em menor cristalinidade.

Um comparativo entre as análises de microscopia eletrônica de varredura, ensaio de tração e difração de Raios X pode ser feito conforme a Figura 42, utilizando as amostras TPS00, TPSC25 e TPSC50 como exemplo.

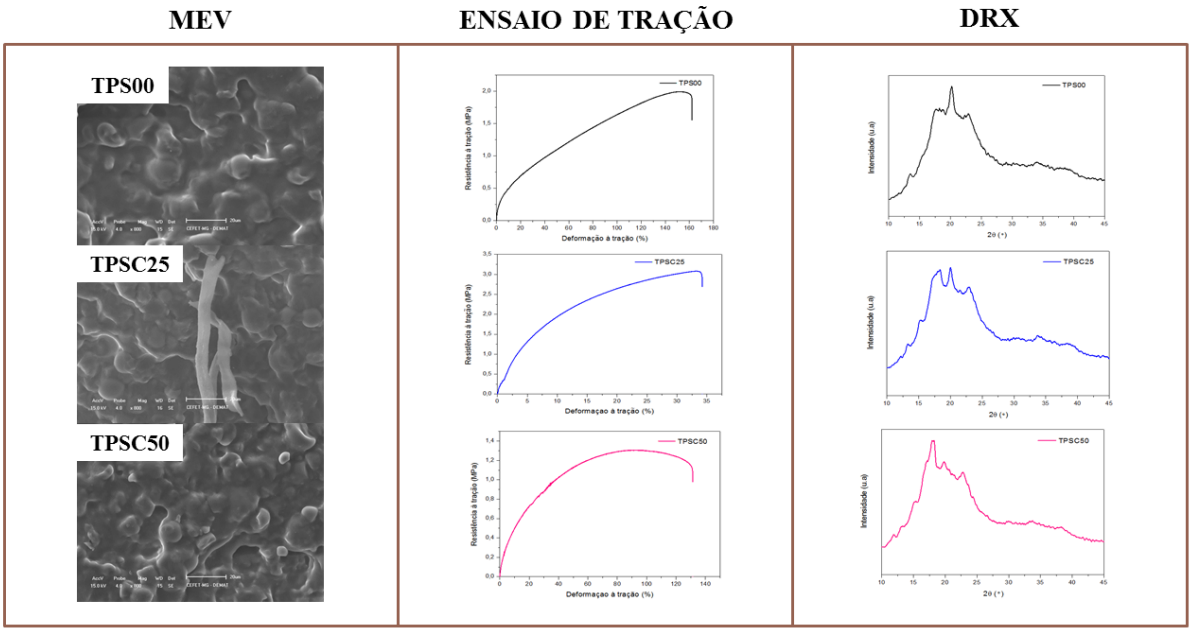


Figura 42 - Comparativo entre as análises das amostras TPS00, TPSC25 e TPSC50.

Para a amostra TPS00, podemos observar através da análise de MEV a presença de grânulos não fundidos em algumas áreas, entretanto é possível observar também áreas homogêneas, sugerindo completa fusão do amido. Tais características observadas no MEV interferem diretamente no comportamento mecânico do material quando submetido ao ensaio de tração, proporcionando uma deformação de aproximadamente 160%. Conjuntamente com a análise de DRX também é possível observar a perda de organização e consequentemente diminuição da cristalinidade, aumentando a quantidade de estruturas do tipo V, que sugerem alta quebra das cadeias de amido.

Já para a amostra TPSC25 é possível observar através da análise de MEV maiores regiões fundidas e formação de camadas que influenciam diretamente no desempenho do material, fazendo com que este apresente maior resistência a

tração e menores deformações. Analisando o difratograma é possível observar que houve a conservação parcial de alguns picos característicos do amido em pó (tipo A) mesmo após a reação de esterificação, corroborando com o resultado obtido no ensaio de tração.

Todavia, a amostra TPSC50 quando observada pela análise de MEV, é possível notar a presença de grânulos de amido não fundidos e algumas regiões homogêneas, identicamente a amostra TPS00. Tal comportamento também é observado tanto na análise de ensaio de tração quanto na análise de DRX, sugerindo que com maiores concentrações de ácido cítrico as amostras tendem a se comportar como amido plastificado.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou o estudo da produção de amido termoplástico modificado por extrusão reativa a partir da fécula de mandioca comercial e de suas propriedades. O material foi produzido utilizando concentrações de ácido cítrico que variavam de 0,5 a 5 %m/m.

Na análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), foi possível observar a formação de grupos carbonila, a partir do aparecimento de bandas na região próxima a 1700 cm^{-1}. Pode-se sugerir a ocorrência de modificação por reações químicas de esterificação envolvendo os grupos hidroxila do amido e carboxilas do ácido.

Já para a análise de termogravimetria, foi possível observar a ocorrência de eventos térmicos que não são vistos nos materiais de partida, sugerindo que a extrusão reativa promoveu a formação de ligações químicas entre as cadeias de amido, glicerina, e ácido cítrico.

Os resultados obtidos nas análises de intumescimento e ângulo de contato mostram que houve alta absorção de umidade pelo filamento e desenvolvimento de características anfifílicas.

Em relação ao ensaio de tração, observou-se modificação das propriedades mecânicas das amostras quando comparadas ao amido termoplástico TPSC00. O módulo de *Young* sofreu aumento enquanto a deformação até a ruptura diminuiu, então os amidos modificados são materiais mais rígidos e menos dúcteis.

Através da análise de difração de Raios X, foi possível notar a mudança provocada pelo aumento da concentração de ácido e a influência do plastificante no tipo de conformação estrutural.

Já a microscopia eletrônica de varredura evidenciou a heterogeneidade das amostras, a dificuldade da fusão completa utilizando o método de extrusão em uma única etapa corroborando com os resultados obtidos no ensaio de tração.

As propriedades térmicas, mecânicas e estruturais, não mostraram uma tendência de modificação com o teor de ácido cítrico utilizado, mostrando que os mecanismos reacionais podem sofrer interferência das proporções de ácido cítrico e glicerina usados na extrusão reativa do amido. O conjunto de resultados obtidos sugere que a concentração de 3 %m/m de ácido cítrico pode ser considerada com concentração limite. Elevadas concentrações de ácido promovem quebras nas

cadeias que levam a perda das propriedades mecânicas e aumento da hidrofilicidade.

Para a finalidade de aplicação, irá depender da característica que se deseja no material, já que para cada concentração de ácido cítrico, houve a obtenção de um material diferente. Um exemplo é a utilização do material de concentração 2,5 %m/m para confecção de canudinhos por ser um material , quando comparado com todos os outros, com características hidrofóbicas e resistência a tração satisfatória.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição, São Paulo: Artliber, 2002.

[2] *Word Wide Fund For Nature* - Solucionar a Poluição Plástica: Transparência e Responsabilização. 2019.

[3] BRITO, G. F. *et a*l. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

[4] ABNT NBR 15448-1. ABNT NBR 15448-1 - Embalagens Plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte I: Terminologia. [S.l: s.n.], 2008.

[5] MANO, E. B. **Introdução aos polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1999. 191p.

[6] HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, 45, p.253 - 267, 2001.

[7] CORRADINI, E. *et al*. Amido Termoplástico. **Embrapa publicações**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

[8] DENARDIN, Cristiane Casagrande, *et al*. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, 2008.

[9] OLIVEIRA, C.F.P. De. Obtenção de caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno. 2015. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

[10] BEMILLER, J.W.R. *et al*. Starch: Chemistry and Technology. 3o. ed. [S.l.]: **Elsevier**, 2009.

[11] ROCHA, Thais Souza *et al*. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (Arracacia xanthorrhiza). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 28(3): 620-628, jul.-set. 2008.

[12] RÓZ, A. L. Da. Preparação e Caracterização de Amidos Termoplásticos. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.

[13] Food Polysaccharides and Their Applications, 2ª ed., 2006.

[14] SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10, nº 1, p. 24-30, 2000.

[15] COSTA, R.A.S; VELOSO, C.M; RODRIGUES, L.B; BONOMO, R.C.F. Efeito da adição de goma xantana na sinérese dos géis de amido de araruta. **54º Congresso Brasileiro de Química**, Natal – Rio Grande do Norte, 2014.

[16] YU, L. e CHRISTIE, G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 1, p. 111–116, doi:10.1007/s10853-005-5694-1, 2005.

[17] GUERREIRO, L.M.R; MENEGUELLI, F.C. Influência do tratamento térmico e da acidez no comportamento reológico de amidos nativos funcionais de milho cerosos orgânicos comerciais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, 29(2): 412-419 abr-jun. 2009.

[18] RAQUEZ, J.-M. *et al***.** Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 2, p. 159–169, 2008.

[19] RABELO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2000. 242p.

[20] CÓRDOBA, A. *et al*. The plasticizing effect of alginate on the thermoplastic starch/glycerin blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 409–416, 2008.

[21] LERMEN, F.H; COELHO, T.M; FILHO, N.A. Conservação da laranja na aplicação de amido modificado hidrofóbico. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**. Mossoró – RN, vol. 7, n. 4, p.39 – 44, out-dez, 2012.

[22] WANG, L.; WANG, Y. Structure and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato and rice starches. **Starch/Stärke**, v. 53, n. 11, p. 570-576, 2001.

[23] REDDY, N. e YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2009.

[24] XIAOFEI, M. *et al*. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p. 1–8, 2009

[25] XUEJU, X. (Sherry).; LIU, Q. Development and Physicochemical Characterization of New Resistant Citrate Starch from Different Corn Starches. **Starch Journal**, Canadá, *Starch/Stärke* **56** (2004) 364–370.

[26] NING, W.; JIUGAO, Y.; XIAOFEI, M.; YING, W. - **Carbohydrate Polymers**, 67, p.446, 2007.

[27] – OLIVATO, J.B. *et al*, 2012. Compatibilisation of starch/poly(butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films. , **International Journal of Food Science and Technology**. v.46, p. 1934–1939.

[28] TONGDEESOONTORN, W.; MAUER, L.J *et al*. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central Journal**, p. 5-6,2011.

[29] KAČURÁKOVÁ, M; MATHLOUTHI, M. FTIR and laser-Raman spectra of oligosaccharides in water: characterization of the glycosidic bond. **Carbohydrate Research.** vol.284, p. 145 – 157, 1996.

[30] TUDORACHI, N; LIPSA, Rodica; MUSTATA, R. Fanica, Thermal Degradation of Carboxymethyl Starch−g-Poly(lactic acid) Copolymer by TG−FTIR−MS Analysis. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2012, 51, 15537−15545.

[31] SEVENOU, O; HILL, S.E *et al*. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules,** 31 (2002) 79 – 85.

[32] DANKAR, Iman, *et al*. Characterization of food additive-potato starch complexes by FTIR and X-ray diffraction. **Food Chemistry** , 260 (2018) 7–12.

[33] MEI, J; ZHOU, D. *et al*. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**. vol. 187, p. 378 − 384, nov, 2015.

[34] SOLIMAN, A.; EL – SHINNAVY, N.A.; MORABAK, F. Thermal behavior of starch and oxidized starch. **Thermochimica Acta**, 296, 149 – 153, 1997.

[35] AGGARWALL, P. DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, 319, 17 – 25, 1998.

[36] LAZGHAB, M.; SALEH, K.; PEZRON,I.; GUIGON,P.; KOMUNJER,L. Wettability assessment of finely divided solids. **Powder Technology**, v.157, n.1-3, p.79-91, 2005.

[37] MEDEIROS, M.H.F.; PEREIRA, E. Avaliação da eficiência de sistemas de proteção de superfície para concreto: absorção de água, migração de cloretos e ângulo de contato. **Revista Matéria**. v.20, n.01, p.145-159, Rio de Janeiro, 2015.

[38] ADAMSOM, A. W., GAST, A. P., Physical Chemistry of Surfaces; **A Wiley-Interscience Publication**, 6ª Ed., 1997, N.Y.;

[39] CALLISTER Jr., W. D.; "Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma introdução"; Editora LTC; 5ª edição; Rio de Janeiro, 2002; pág. 383-384; 389-392.

[40] AICHHOLZER, W., Fritz, H. Rheological characterization of thermoplastic starch materials. **Starch/Stärke**, vol.50, p.77-83, 1998.

[41] PARKER, R., & RING, S. G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, vol.34, p.1–17, 2001.

[42] CEREDA, M. P.; Propriedades Gerais do Amido, **Fundação Cargill**: São Paulo, 2001.

[43] KAWABATA, Akiko; SAWAYAMA, Shigeru; NAGASHIMA, Nobuhiro; ROSARIO, Recardo R.del; NAKAMURA, Michinori. Some physico-chemical properties of starches from cassava, arrowroot and sago. **Journal of the Japanese Society of Starch Science**, vol.31, 224–232, 1984.

ANEXO I – Deconvoluções das amostras reticuladas com ácido cítrico

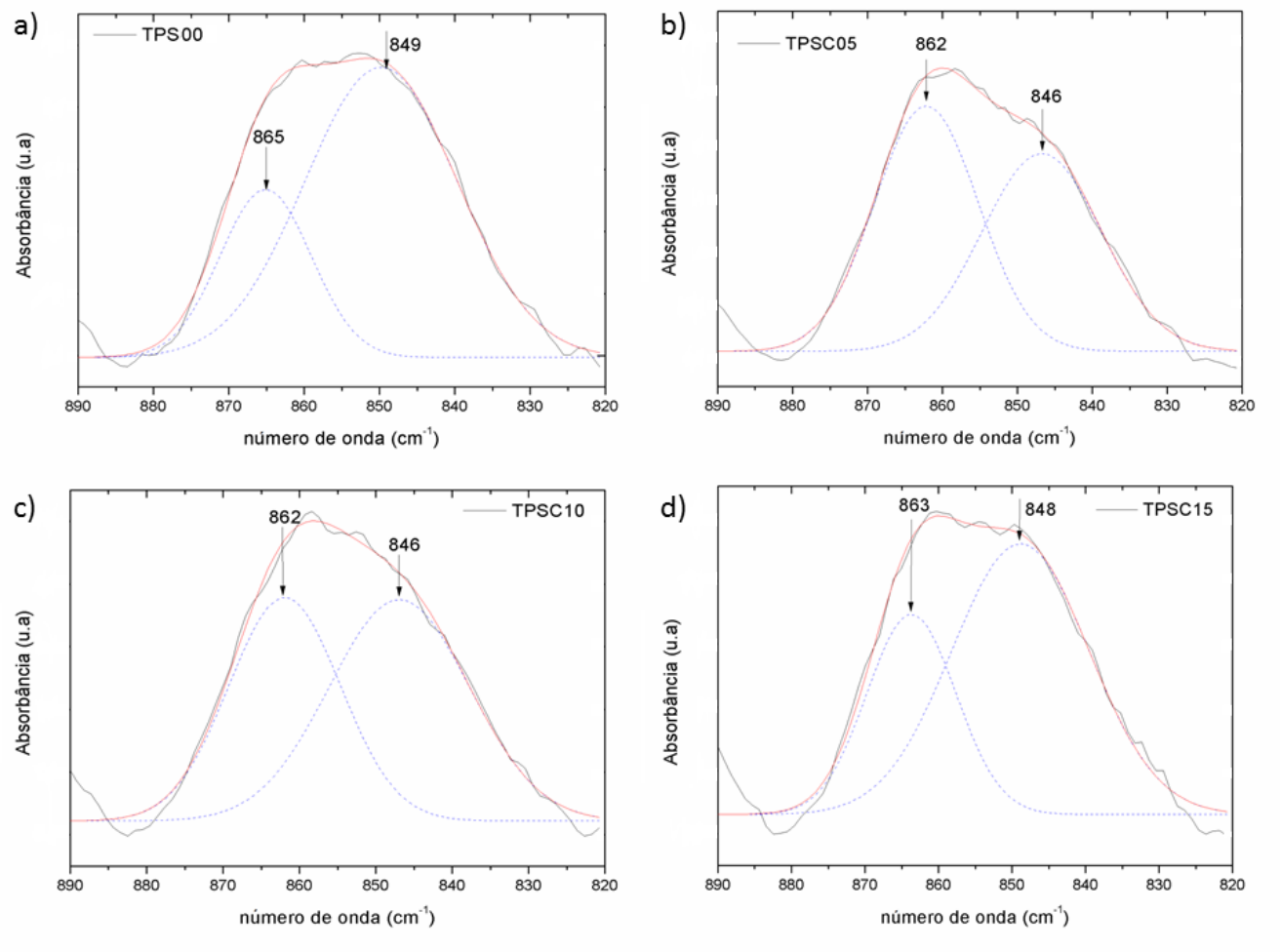


Figura A1 - Bandas na região de 890 a 820 cm^{-1} das amostras a) TPS00, b) TPSC05, c) TPSC10 e d) TPSC15.

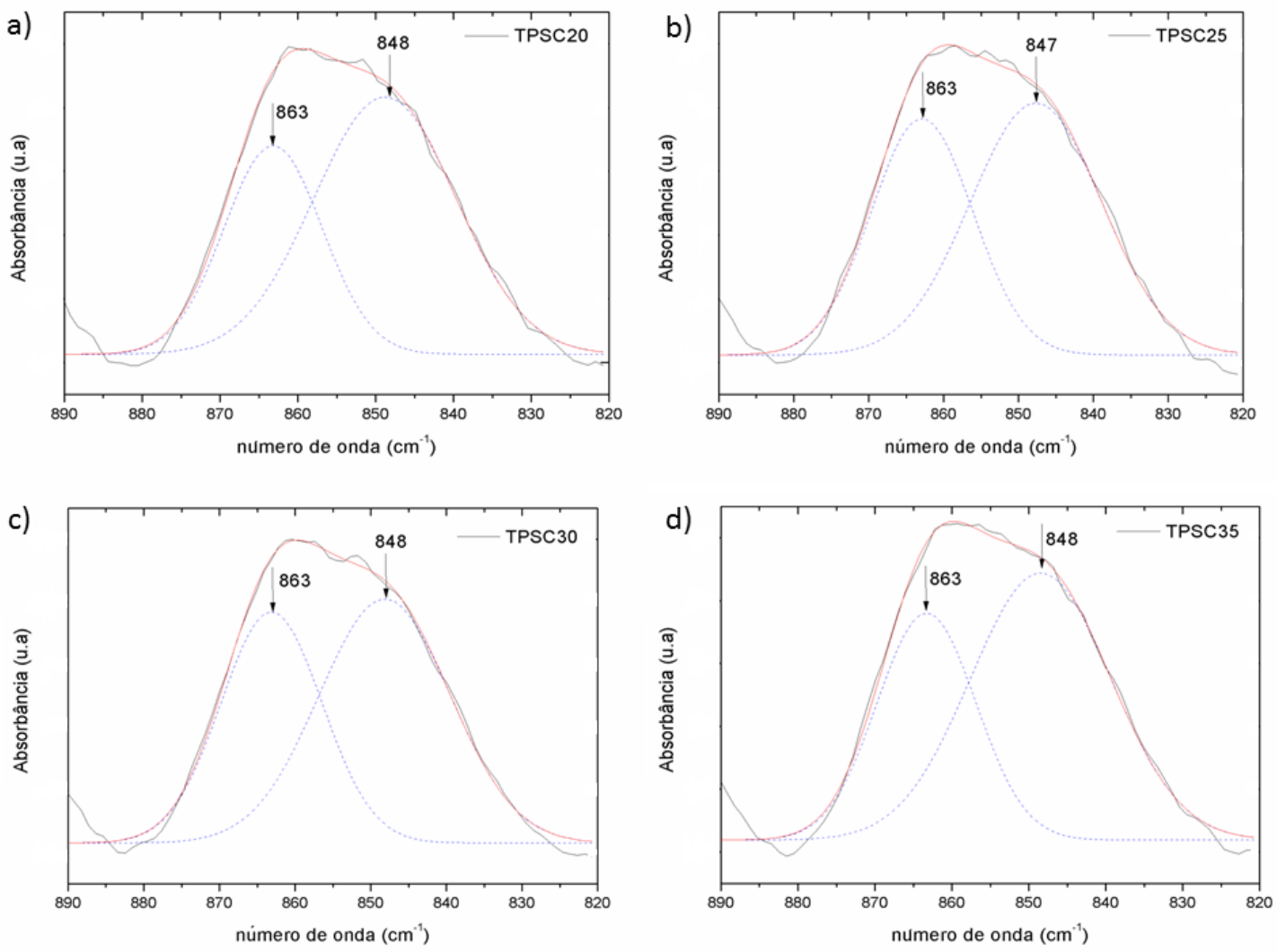


Figura A2 - Bandas na região de 890 a 820 cm^{-1} das amostras a) TPSC20, b) TPSC25, c) TPSC30 e d) TPSC35.

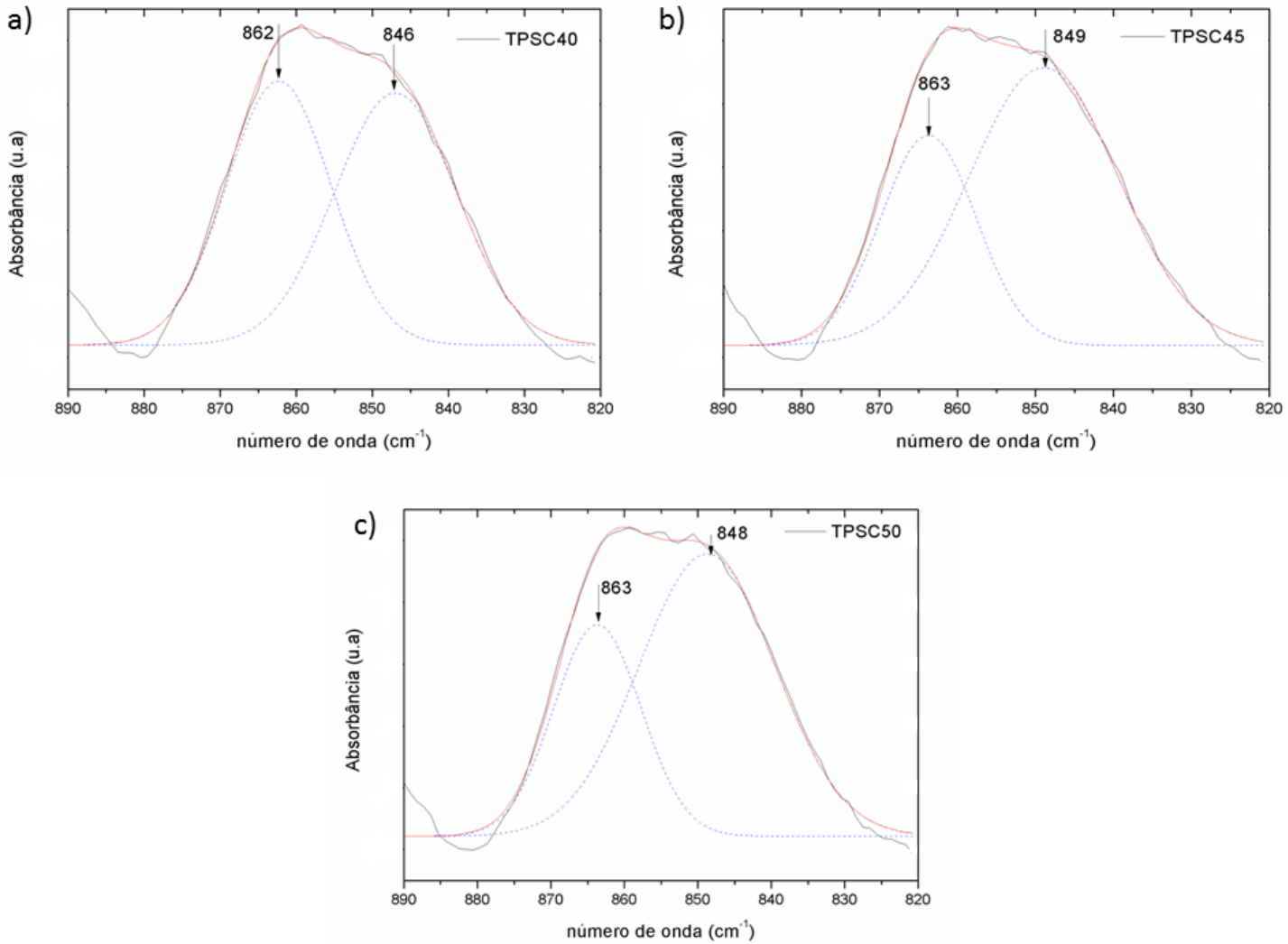


Figura A3 - Bandas na região de 890 a 820 cm^{-1} das amostras a) TPSC40, b) TPSC45, c) TPSC50.

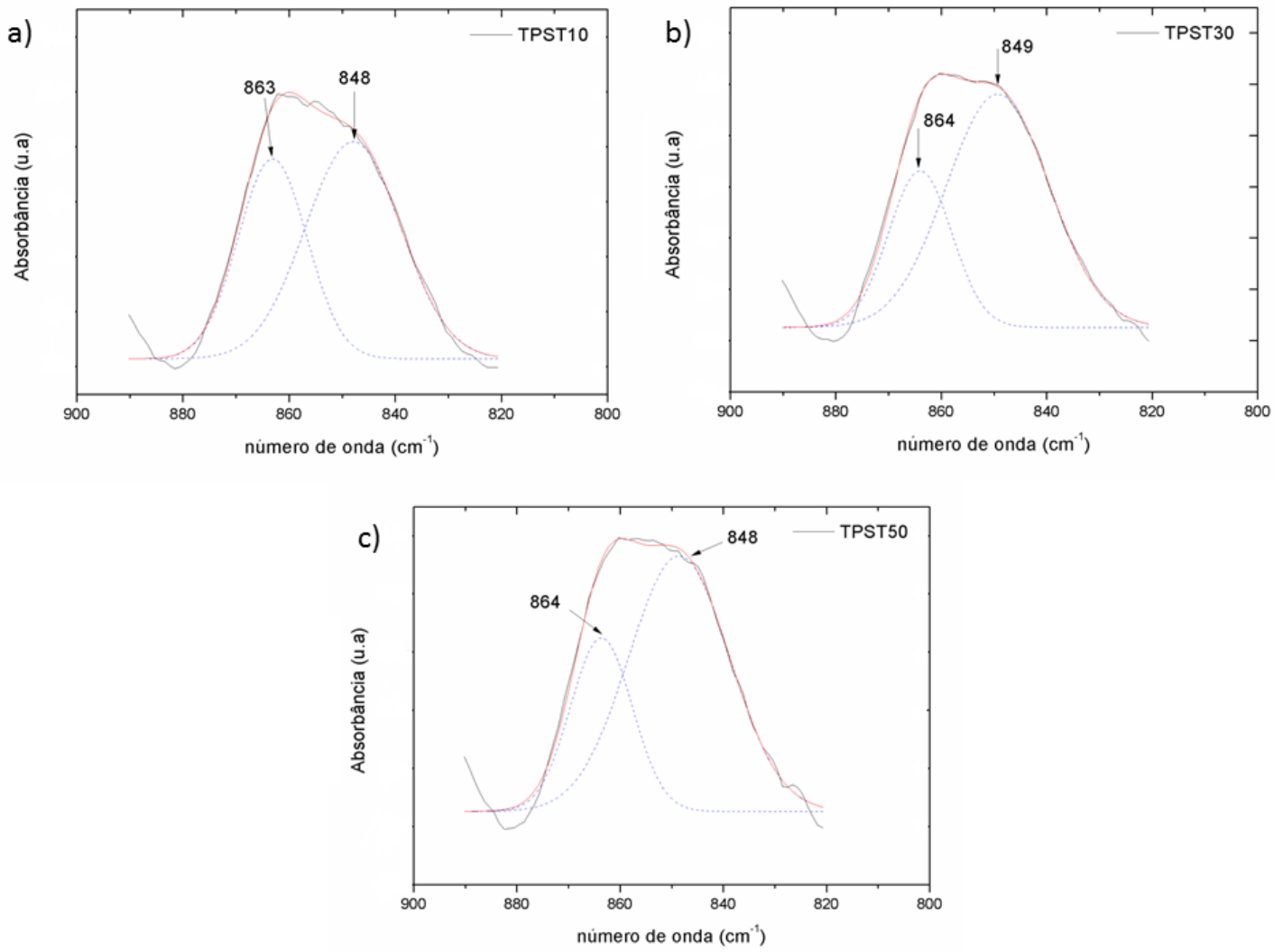


Figura A4 - Bandas na região de 890 a 820 cm^{-1} das amostras a) TPST10, b) TPST30 e c) TPST50.

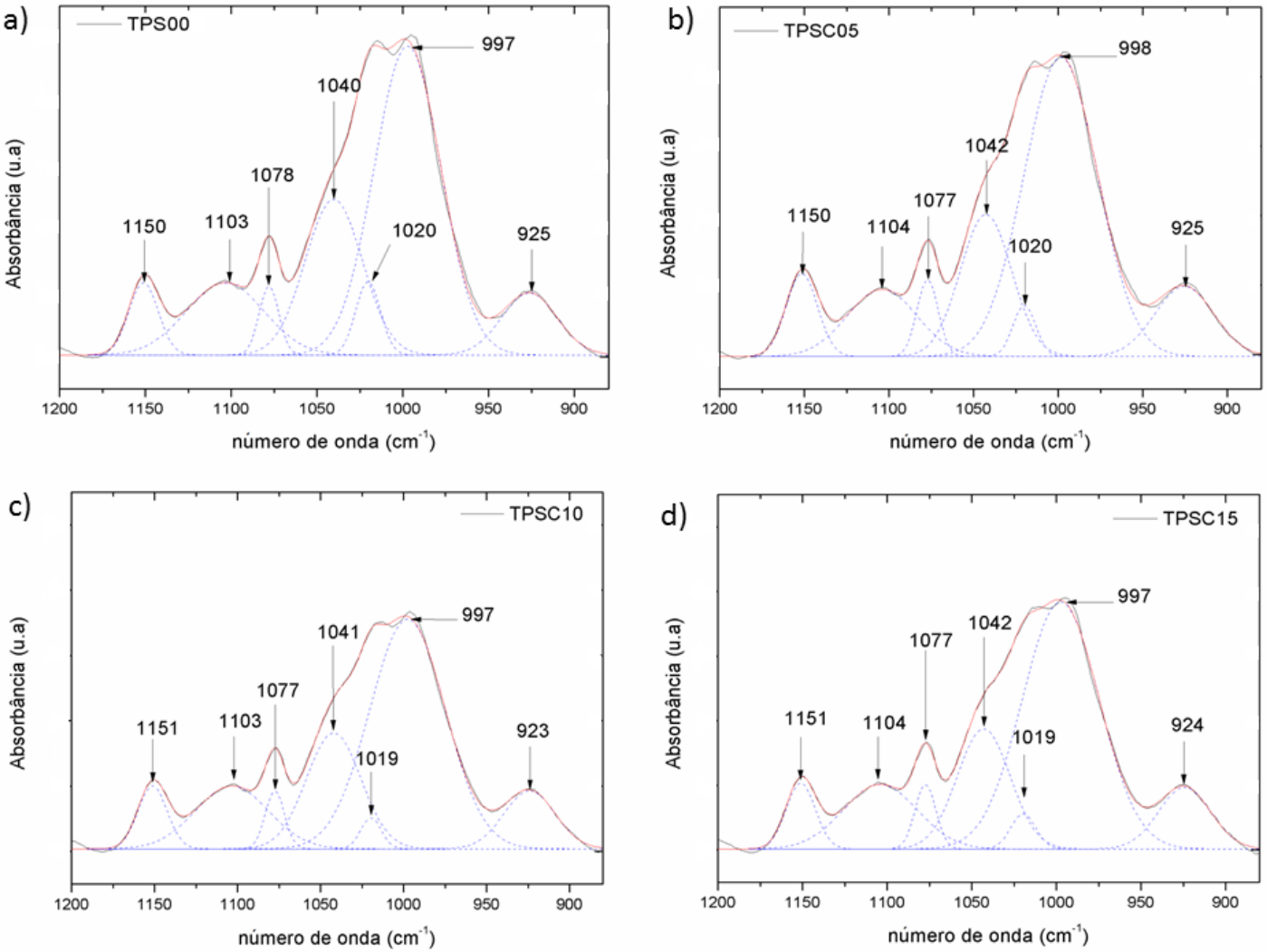


Figura A5 - Bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} das amostras a) TPS00, b) TPSC05, c) TPSC10 e d) TPSC15.

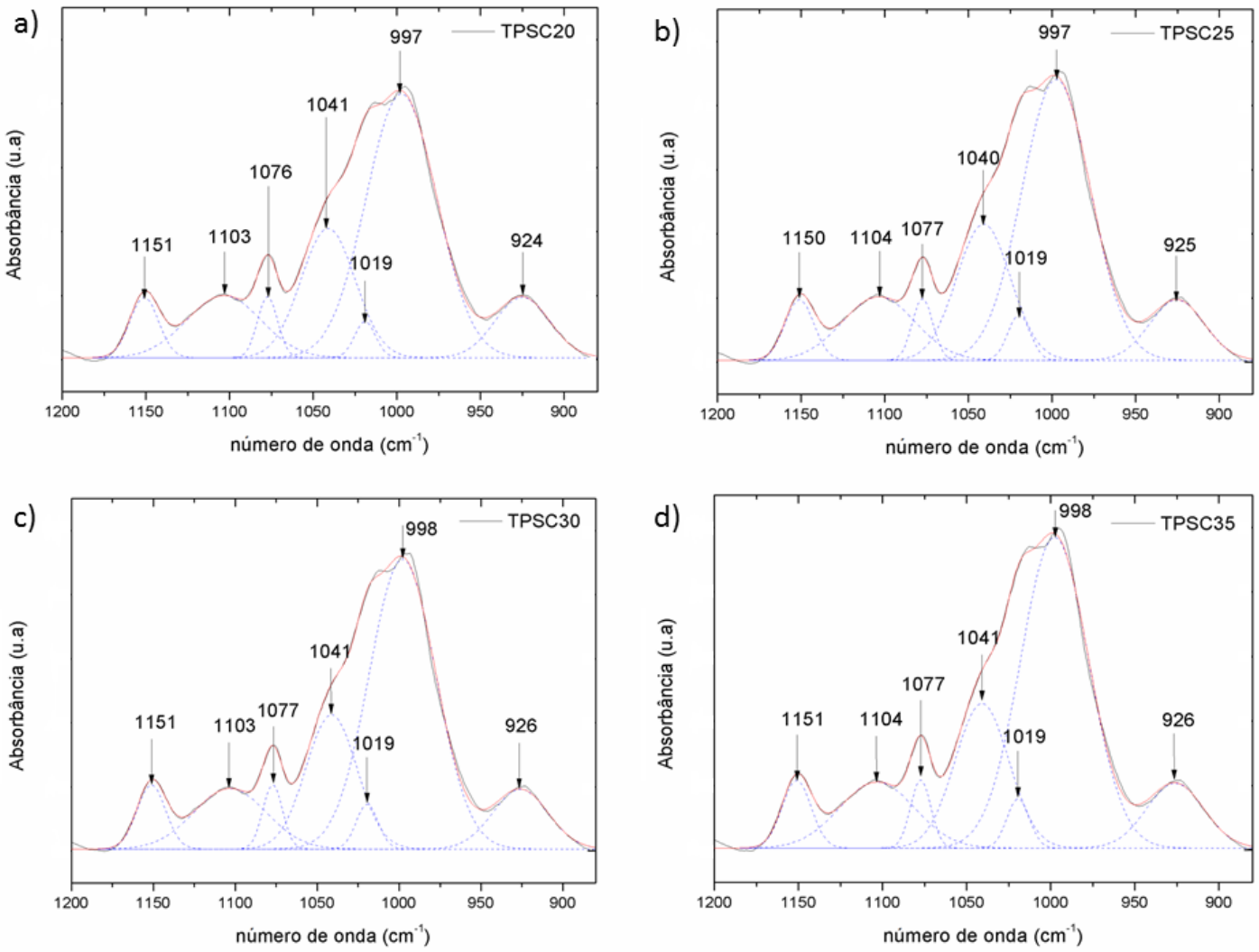


Figura A6 - Bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} das amostras a) TPSC20, b) TPSC25, c) TPSC30 e d) TPSC35.

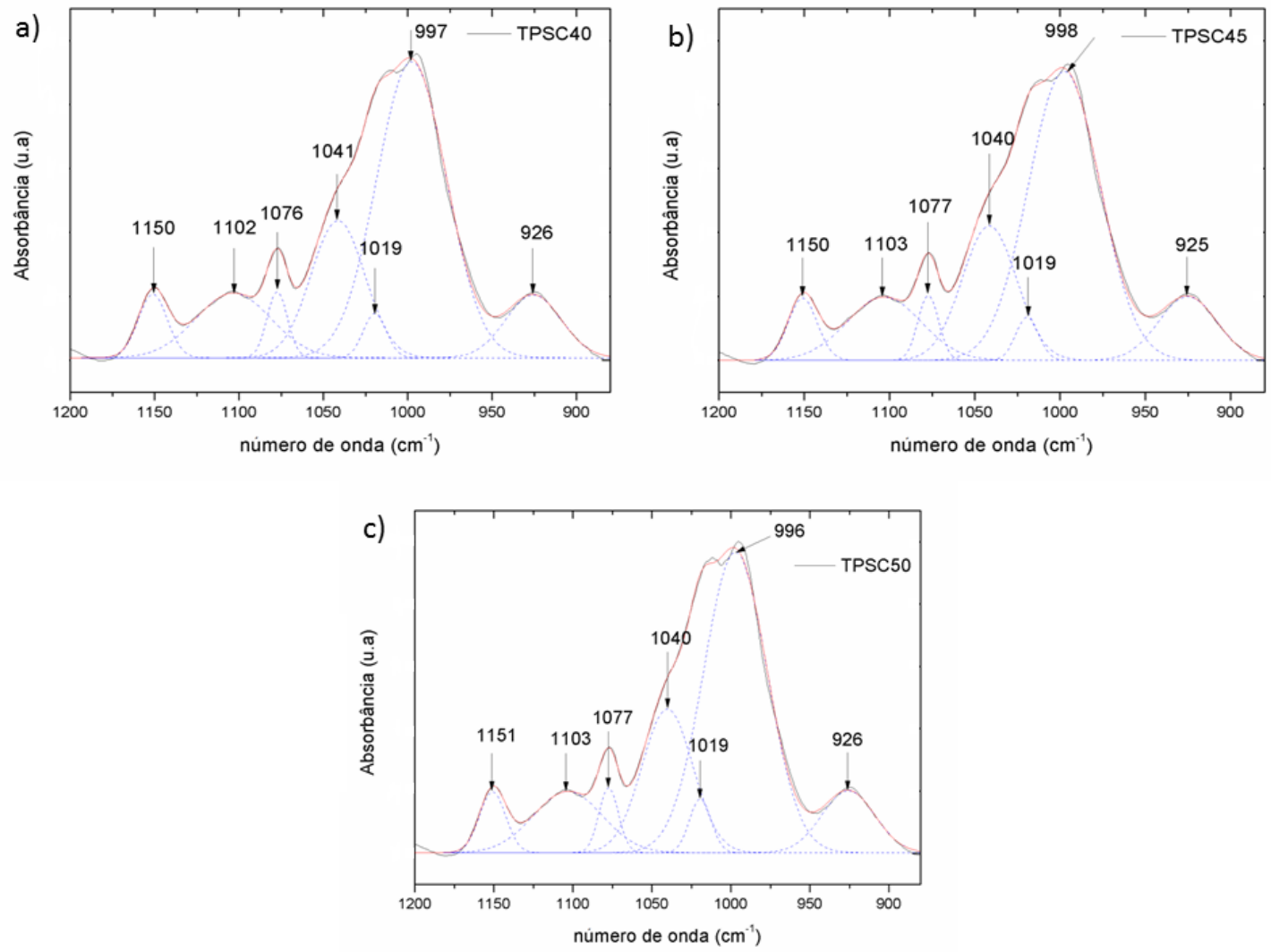


Figura A7 - Bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} das amostras a) TPSC40, b) TPSC45 e c) TPSC50.

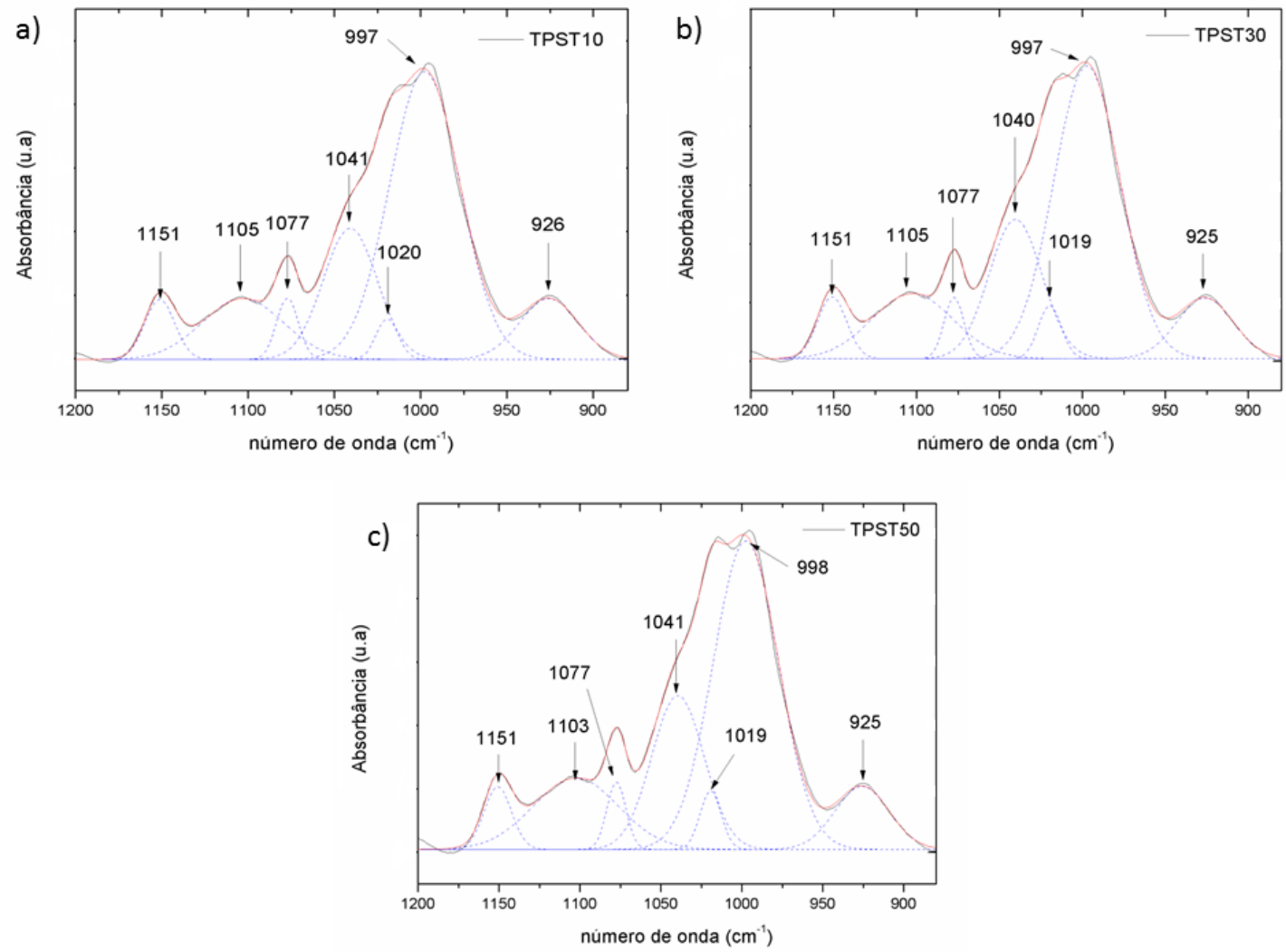


Figura A8 - Bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} das amostras a) TPST10, b) TPST30 e c) TPST50.

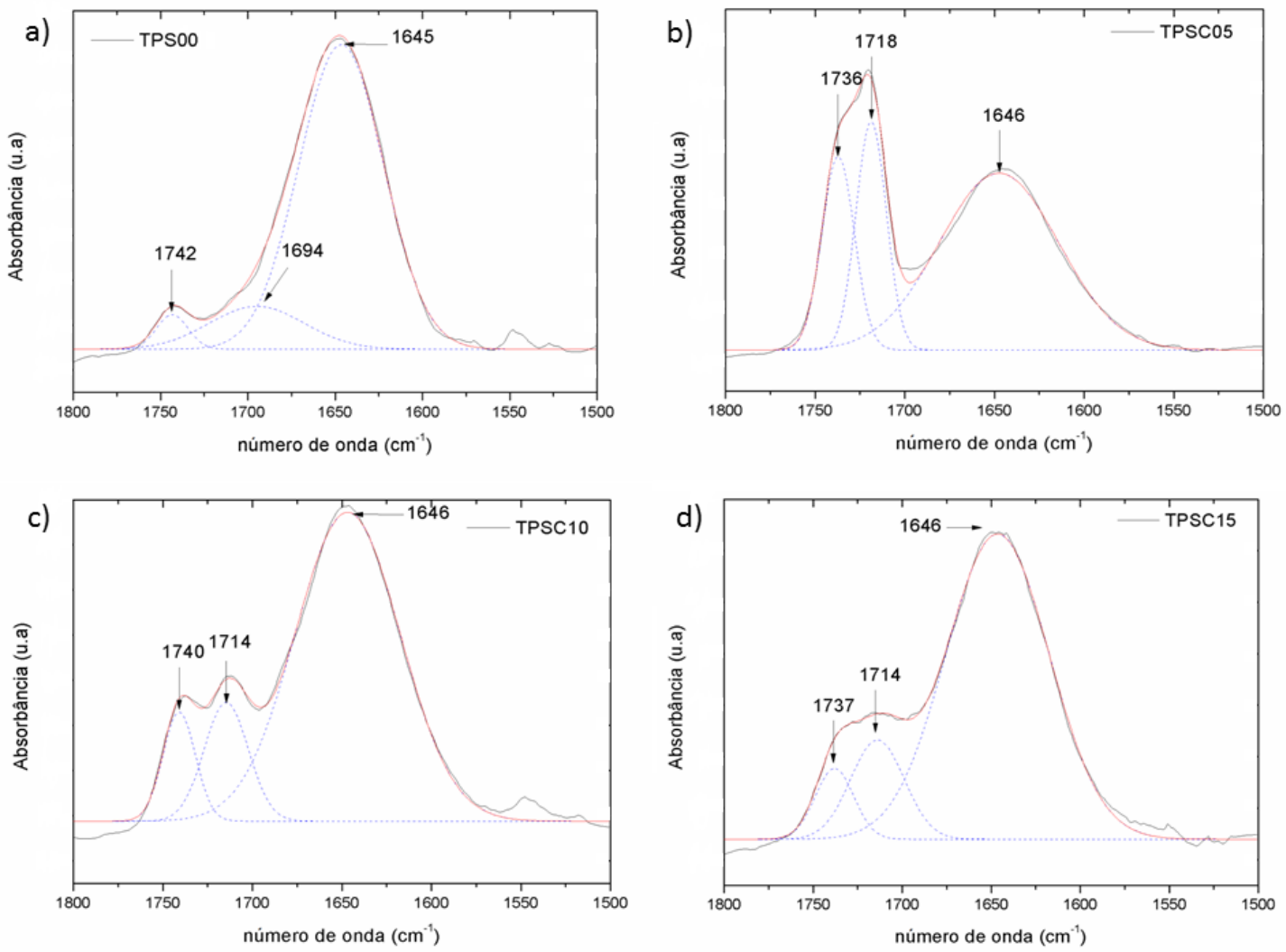


Figura A9 - Bandas na região de 1800 a 1500 cm^{-1} das amostras a) TPS00, b) TPSC05, c) TPSC10 e d) TPSC15.

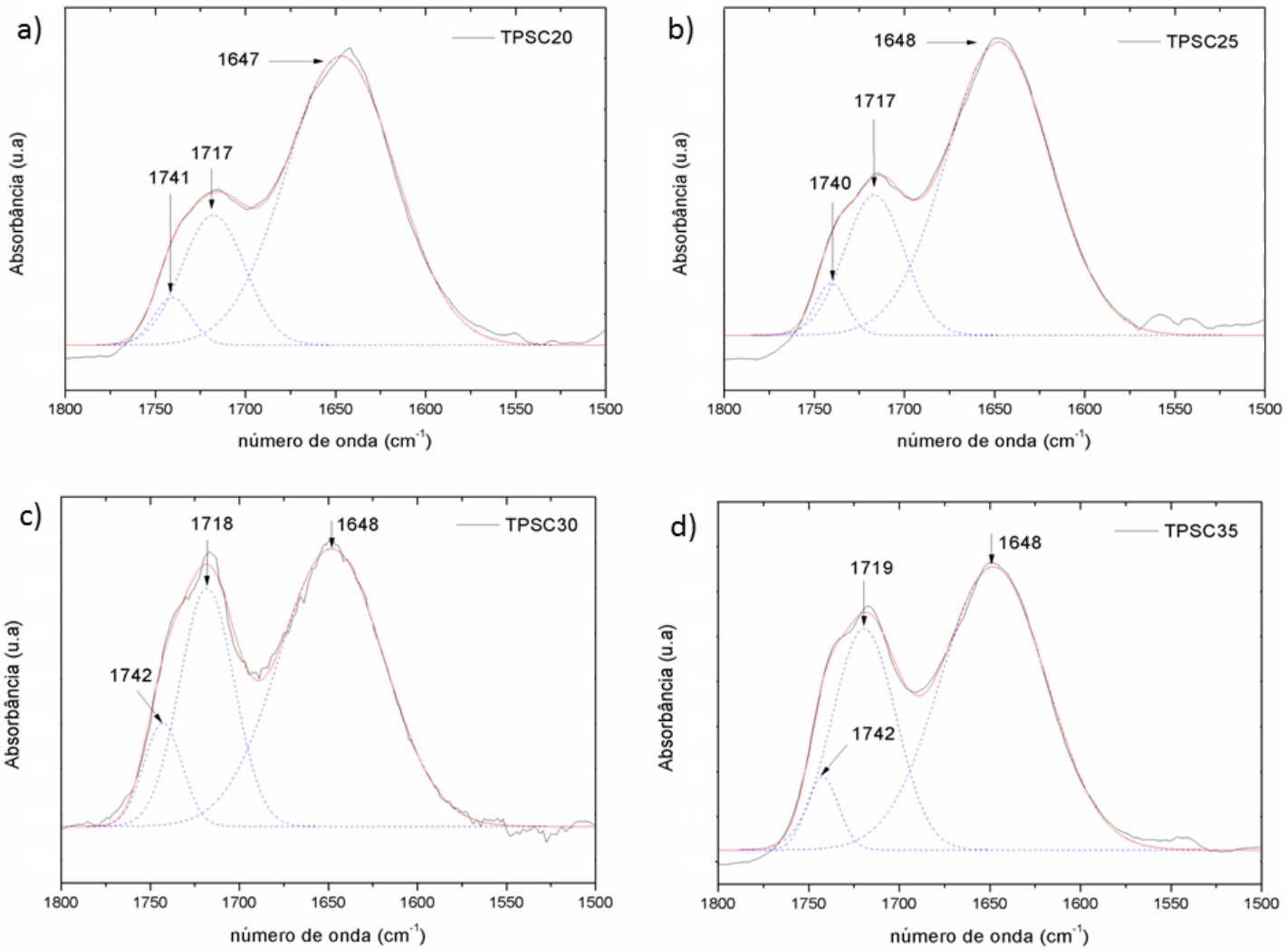


Figura A10 - Bandas na região de 1800 a 1500 cm^{-1} das amostras a) TPSC20, b) TPSC25, c) TPSC30 e d) TPSC35.

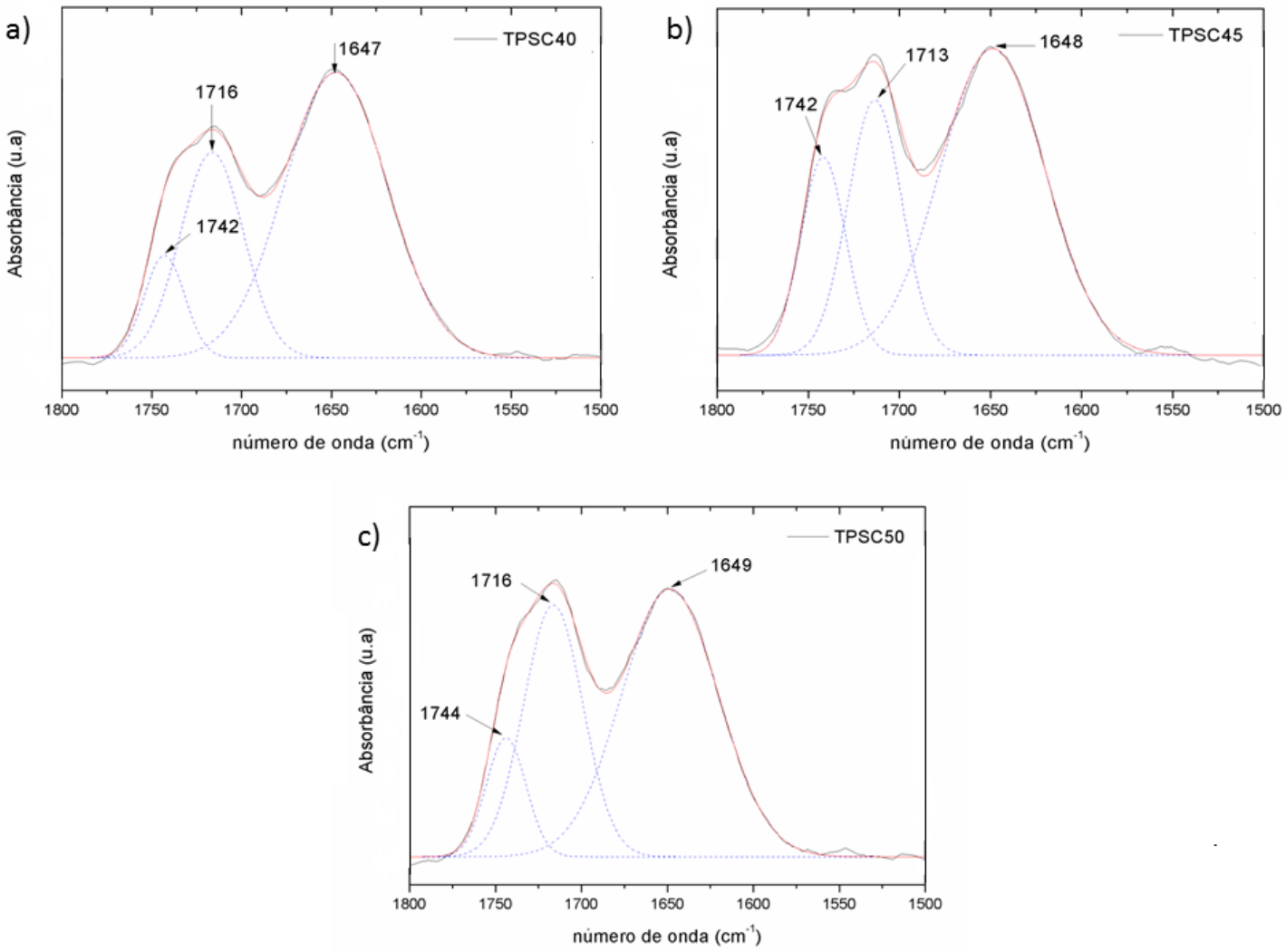


Figura A11 - Bandas na região de 1800 a 1500 cm^{-1} das amostras a) TPSC40, b) TPSC45 e c) TPSC50.

ANEXO II – Curvas termogravimétricas das amostras reticuladas com ácido cítrico.

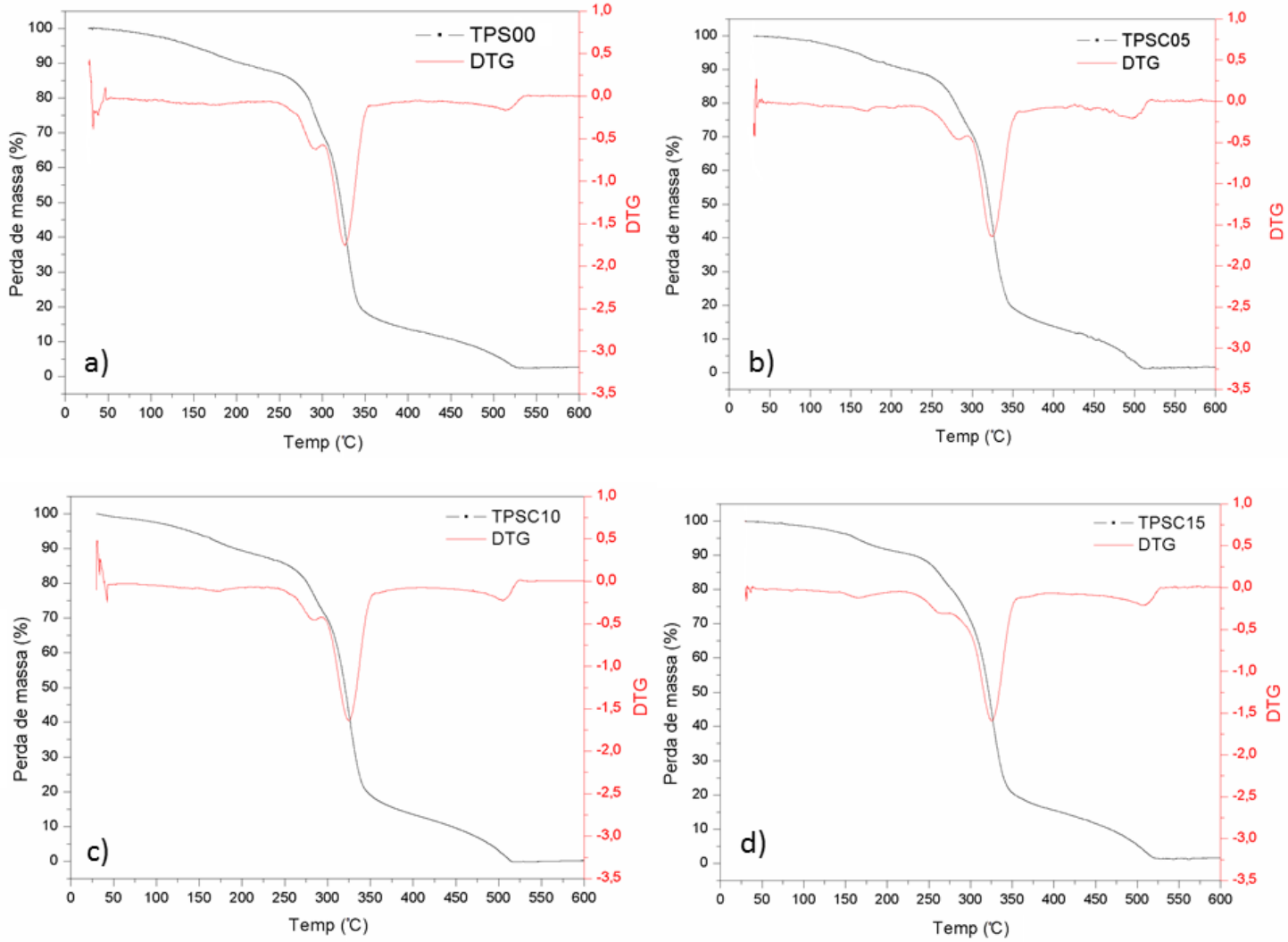


Figura A12 TGA e DTG amostras a) TPSC05, c) d) TPSC15.

.

- Curvas para as TPS00, b) TPSC10 e

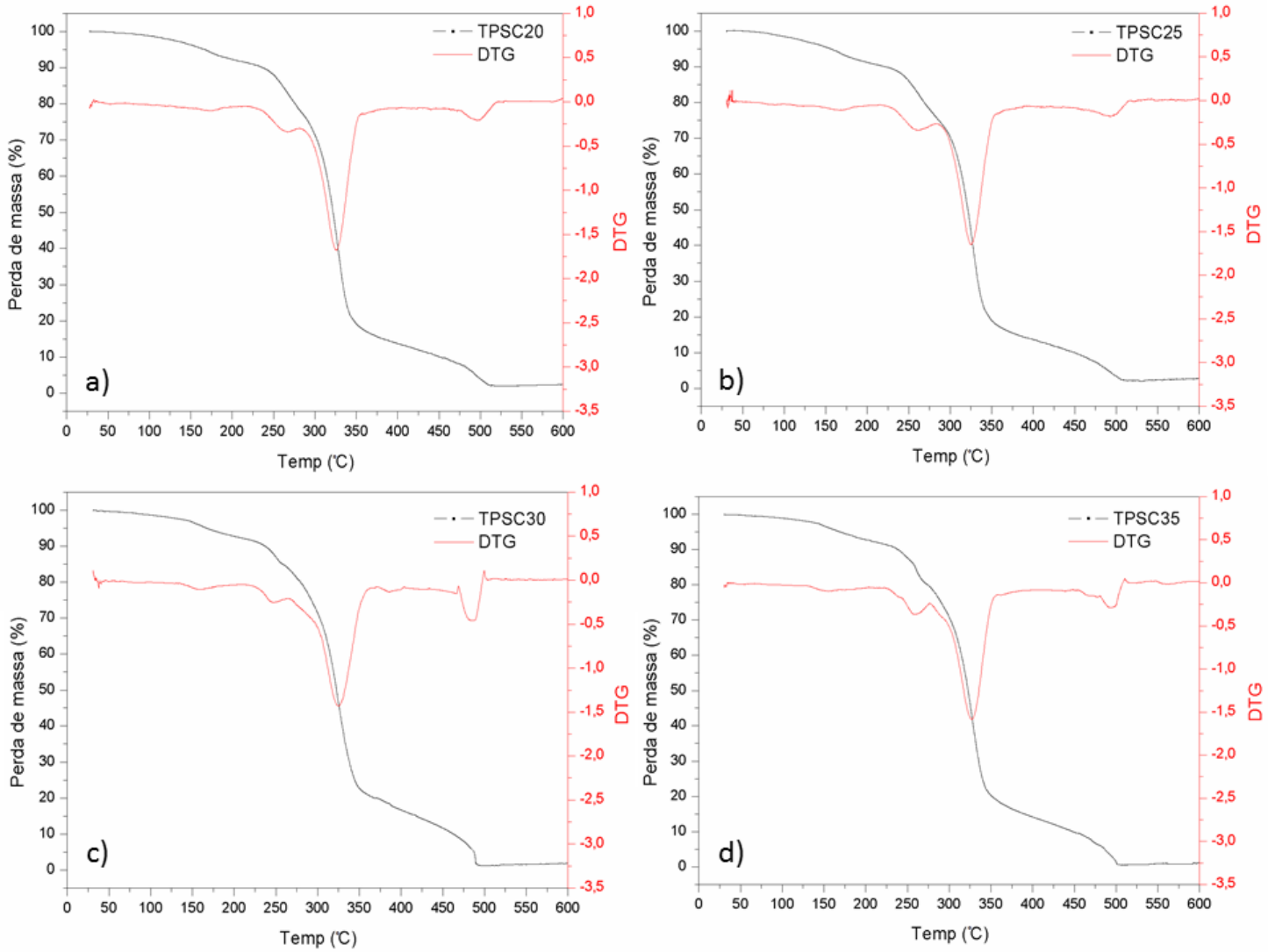


Figura A13 - Curvas TGA e DTG para as amostras a) TPSC20, b) TPSC25, c) TPSC30 e d) TPSC35.

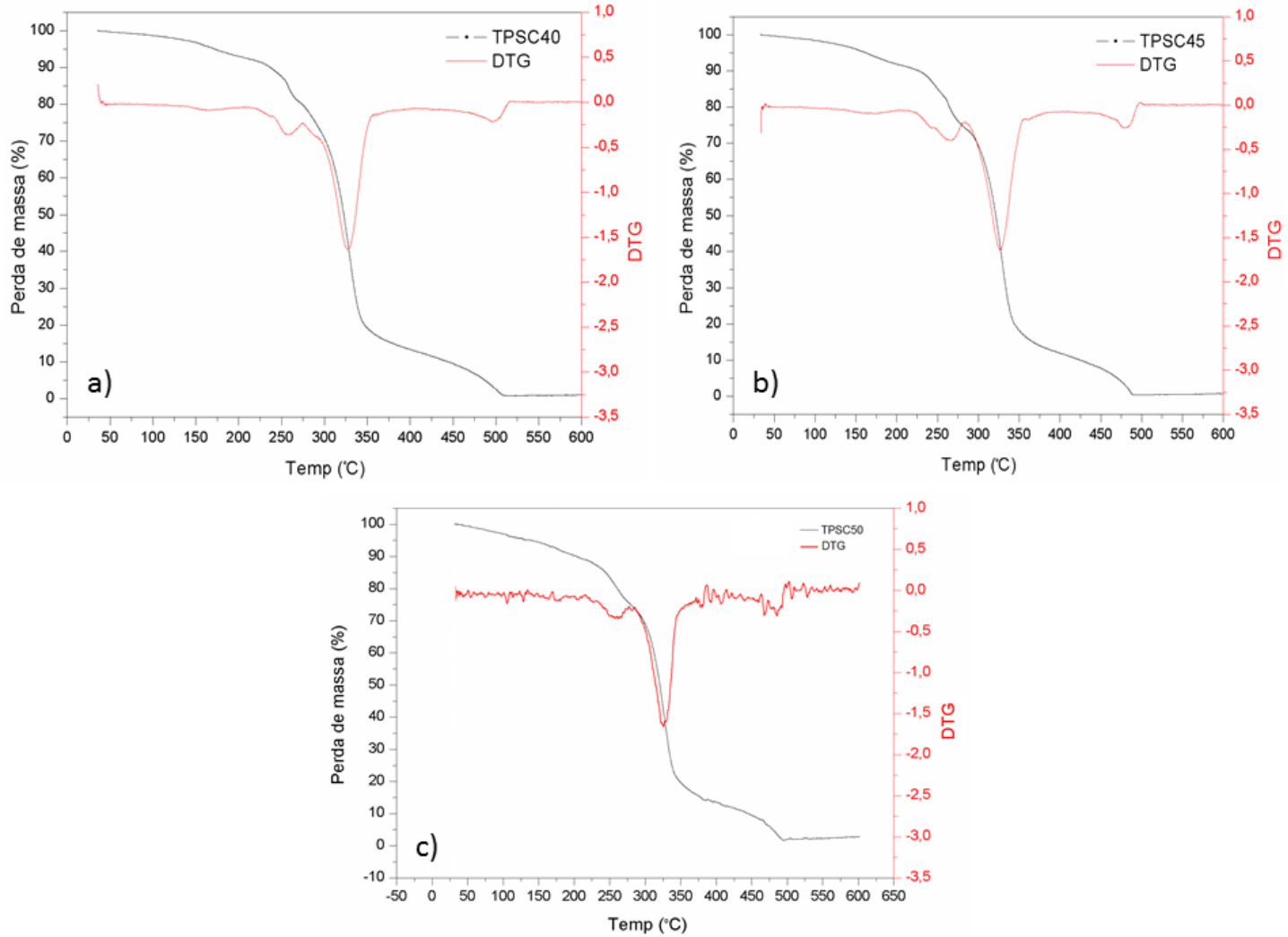


Figura A14 - Curvas TGA e DTG para as amostras a) TPSC40, b) TPSC45 e c) TPSC50.

ANEXO III – Difratogramas das amostras reticuladas com ácido cítrico.

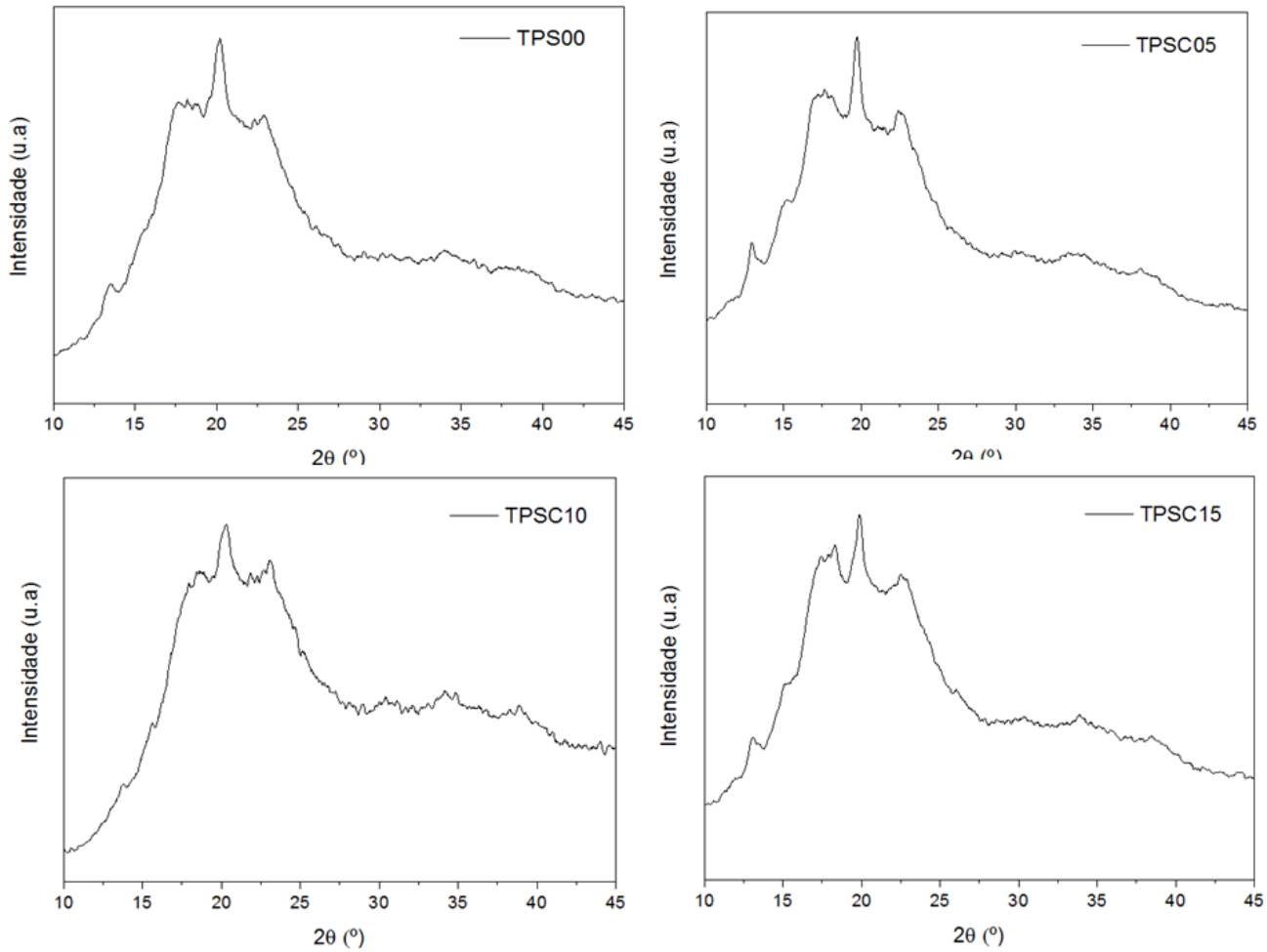


Figura A 15 - Difratogramas de raios X das amostras TPS00, TPSC05, TPSC10 e TPSC15.

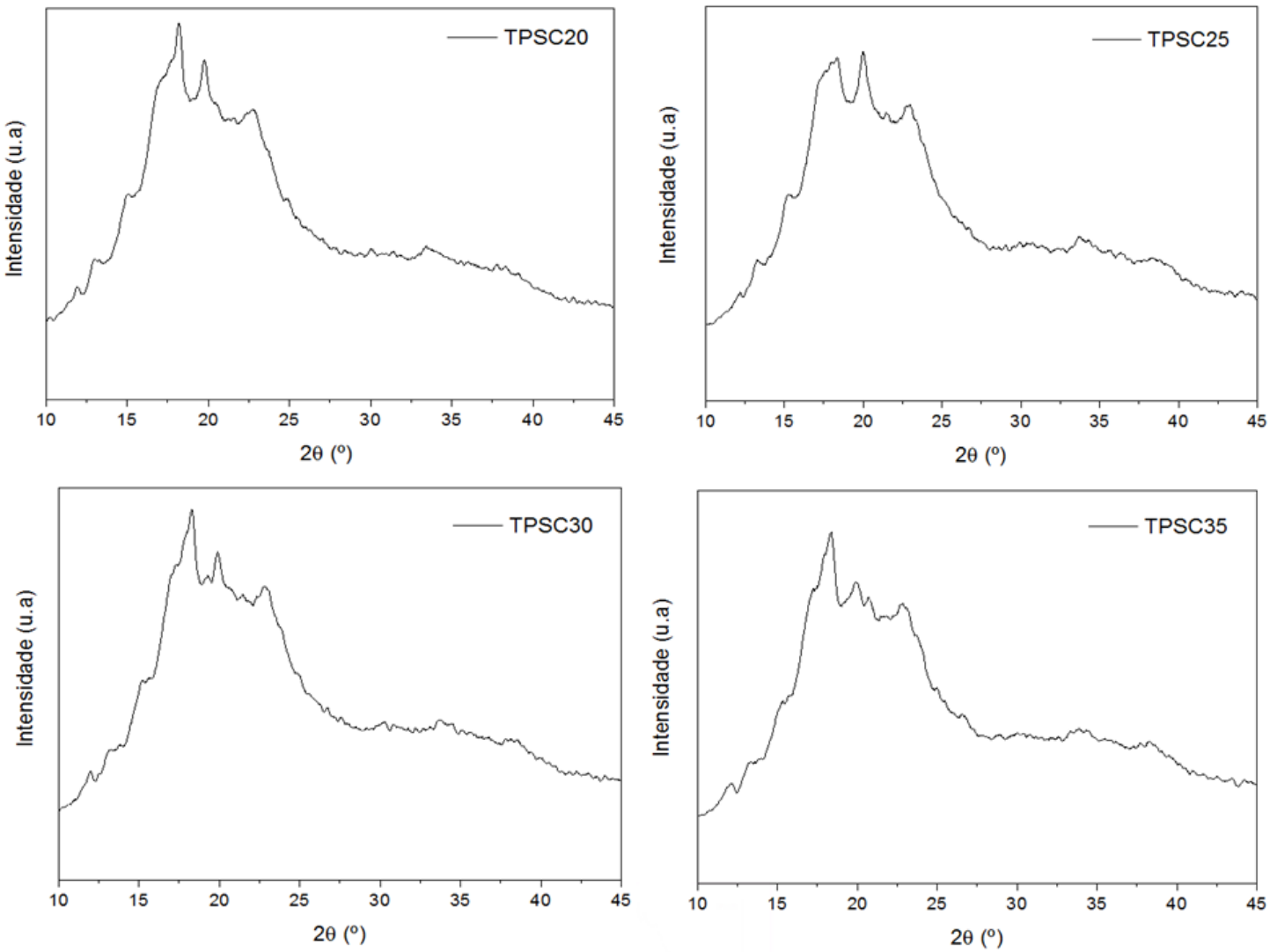


Figura A 16 - Difratogramas de raios X das amostras TPSC20, TPSC25, TPSC30 e TPSC35.

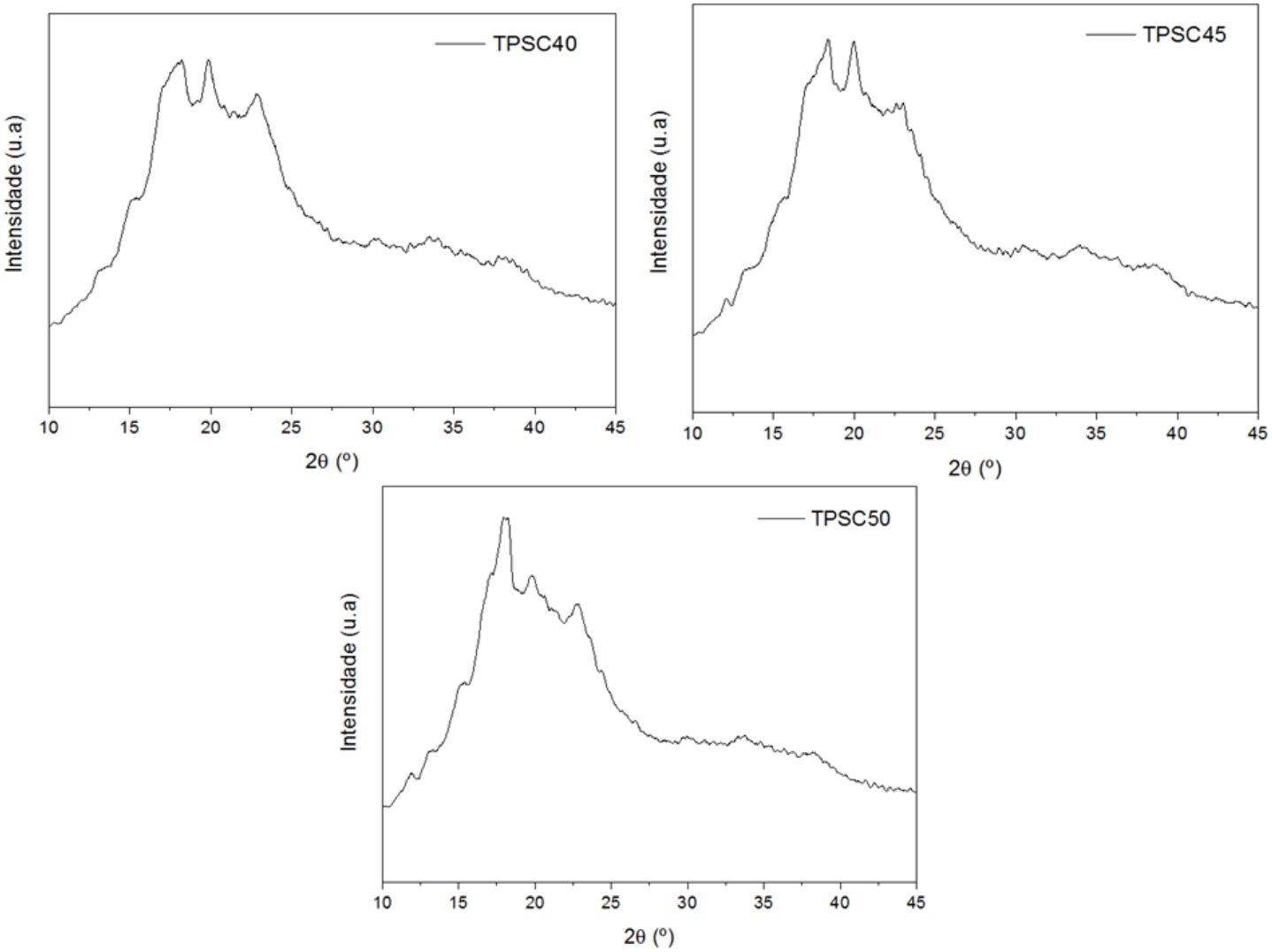


Figura A 17 - Difratogramas de raios X das amostras TPSC40, TPSC45 e TPSC50.