

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Henrique Solowej Medeiros Lopes

Hidropropilação de amido e fibras de resíduo de açaí para obtenção de biocompósitos

Sorocaba

2025

Henrique Solowej Medeiros Lopes

Hidroxipropilação de amido e fibras de resíduo de açaí para obtenção de biocompósitos

Trabalho de conclusão de Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Área de concentração: Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis

Orientação: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Coorientação: Prof. Dr. Daniel Komatsu

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – 001 e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Processo 2022/11062-6)

Sorocaba

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Lopes, Henrique Solowej Medeiros

Hidroxipropilação de amido e fibras de resíduo de açaí para obtenção de biocompósitos / Henrique Solowej Medeiros Lopes -- 2025.
170f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Aparecido Junior de Menezes

Banca Examinadora: Daniel Pasquini, Farayde Matta Fakhouri, Marcos Mariano, Gean Henrique Marcatto de Oliveira

Bibliografia

1. Amido. 2. Modificação química. 3. Resíduo de açaí. I. Lopes, Henrique Solowej Medeiros. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Henrique Solowej Medeiros Lopes, realizada em 26/03/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Pasquini (UFU)

Profa. Dra. Farayde Matta Fakhouri (UPC/Espanha)

Prof. Dr. Marcos Mariano (WIT)

Prof. Dr. Gean Henrique Marcatto de Oliveira (TU GRAZ)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Aos meus avós, Ari, Maria, Roldão e Maria Beatriz; e aos meus pais, Simone e Celso.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pela estrutura fornecida durante toda minha caminhada, me permitindo chegar até aqui.

À Fernanda, pelo apoio incondicional durante estágio no exterior e pela companhia de vida que construímos após.

Ao meu tio, Arilton, pelo conhecimento técnico nos aprimoramentos realizados no reator autoclave, indispensáveis para o sucesso do trabalho.

Aos amigos Samir e Jéssika pela companhia e apoio durante o estágio realizado no exterior.

Aos meus orientadores, Aparecido Junior de Menezes e Daniel Komatsu, pelo apoio e auxílio na condução da pesquisa.

Ao meu supervisor no exterior, Alain Dufresne, pelo seu aceite e acompanhamento do trabalho no período passado na França (Grenoble/LGP2).

À Julieta Bramorski, pela doação do resíduo de açaí e por sua contribuição intelectual durante a execução do projeto.

À Fatec Sorocaba, pela disponibilidade na utilização dos laboratórios.

À PUC Sorocaba, pela utilização dos laboratórios.

Aos amigos Vitor, Joelen, Marcus, Giovanni, Guilherme, Lucas, Jorge, Jéssica, Amanda e Ariane pelo companheirismo, colaborações e experiências vividas durante o curso.

À Joelen, pelos auxílios e companhia no laboratório durante a execução do trabalho.

Ao Vitor, pelos auxílios prestados na preparação de amostras e realização de ensaios.

Ao Rodrigo, pela realização dos ensaios de termogravimetria na PUC Sorocaba.

À Paula, pela realização dos ensaios de ressonância magnética nuclear e análise elementar.

À Jane e à Natália, pelo acompanhamento na utilização dos laboratórios durante os testes.

Ao staff do LGP2, por todo auxílio durante o estágio supervisionado de dois meses realizado, principalmente à Cécile.

À Isabelle Jeacomine do *Institute de Chimie Moleculaire* de Grenoble (CNRS/UGA) pela análise de RMN e contribuição intelectual providenciada.

Ao Grégory Excoffier da *Fédération Sciences Chimiques Marseille* (Spectropole) pela análise elementar realizada.

Ao Thierry Encinas do *Consortium des Moyens Technologiques Communs* (CMTC) pelo auxílio na discussão e realização das análises de DRX.

À Christine Lancelon-Pin do *Institute de Chimie Moléculaire de Grenoble* (CERMAV-CNRS/UGA) pelas análises de MEV e todo o suporte e atenção providos.

Ao Luiz Colnago da Embrapa Instrumentação pelas análises de RMN e todo o suporte intelectual fornecido.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Duplo Feixe é reconhecida pela assistência durante os experimentos (FAST-TRACK SEM-FIB-FT-20242503).

À Deus, como cada um o compreende, e às forças maiores que regem o universo.

Aos financiamentos do LGP2, LabEx Tec 21 (*Investissements d'Avenir* n°ANR-11-LABX-0030) ao *PolyNat Carnot Institut* (*Investissements d'Avenir* n°ANR-11-CARN-030-01).

À FAPESP, pelo financiamento desta pesquisa através de Auxílio de Projeto Regular (n° 2022/11062-6).

À CAPES pelo financiamento dos cursos de pós-graduação no Brasil (código 001).

RESUMO

Dentro do contexto de engenharia de materiais, o amido se destaca como uma fonte sustentável para a produção de biofilmes, devido à sua biodegradabilidade e sua fonte renovável de alta produção em diversos climas e regiões diferentes. Entretanto, materiais de amido puro apresentam propriedades insuficientes para sua ampla aplicação na indústria e comércio, sendo a hidroxipropilação uma saída sustentável para diminuição do caráter hidrofílico e frágil do material. Neste estudo, amido de mandioca e resíduo de açaí foram quimicamente modificados por hidroxipropilação. A combinação de parâmetros para preparação das amostras foi realizada por um planejamento de experimentos do tipo fatorial completo 2^3 . Os substratos foram previamente ativados com KOH em solução de água e etanol, modificadas em diferentes razões molares (0,4, 0,6 e 0,8 $\text{OH}_{\text{OP}}/\text{OH}_{\text{glicose}}$), temperaturas (115, 125 e 135 °C) e proporções de resíduo de açaí (0, 5 e 10% em massa total). Os efeitos de cada parâmetro definido foram avaliados por análise de variância (ANOVA), revelando que a razão molar e a maior quantidade de resíduo de açaí aumentaram significativamente o ganho de massa, enquanto a temperatura teve efeito inverso. A caracterização estrutural por FTIR e RMN no estado sólido confirmaram a modificação química por meio da identificação de picos de ligação metil, com quantificação do grau de substituição por análise elementar e RMN no estado sólido, variando entre 0,1 e 0,4, conforme aumenta-se a razão molar e diminui-se a temperatura. Notavelmente, observou-se a completa gelatinização do amido durante a reação, evidenciada pela ausência de estruturas cristalinas em DRX e MEV. No entanto, a homopolimerização do óxido de propileno (POP) foi observada, resultando na presença intermolecular de poli(óxido de propileno) nas cadeias poliméricas, aumentando significativamente a plastificação do material. Essa plastificação pode ser observada por TG e DSC, que indicam redução da estabilidade térmica, além de retrogradação acelerada com formação de estruturas cristalinas de curto e longo alcance via DRX e FTIR, especialmente nas amostras contendo resíduo de açaí. Devido à plastificação prévia do amido, filmes foram obtidos via *casting* em temperatura ambiente com significativa menor quantidade de glicerol (7,5% em relação a massa de amido), resultando em um aumento de até 470% na elongação na ruptura, embora com menor tensão máxima de resistência à tração, maior hidrofiliabilidade e tendência à retrogradação. Os resultados demonstram o potencial da modificação química do amido para ampliar suas aplicações em embalagens sustentáveis, devido ao sucesso no baixo uso de plastificantes sintéticos atingido.

Palavras-Chave: amido, açaí, hidroxipropilação, biocompósitos.

ABSTRACT

Within the context of materials engineering, starch stands out as a sustainable source for the production of biofilms, due to its biodegradability and its renewable source of high production in several different climates and regions. However, pure starch materials have insufficient properties for their wide application in industry and commerce, and hydroxypropylation is a sustainable way to reduce the hydrophilic and fragile character of the material. In this study, cassava starch and açai residue were chemically modified by hydroxypropylation. The combination of parameters for sample preparation was performed by a design of experiments 2^3 full factorial. The substrates were previously activated with KOH in water and ethanol solution, modified in different molar ratios (0.4, 0.6 and 0.8 $\text{OH}_{\text{PO}}/\text{OH}_{\text{glucose}}$), temperatures (115, 125 and 135 °C) and açai residue proportions (0, 5 and 10 wt%). The effects of each defined parameter were evaluated by analysis of variance (ANOVA), revealing that the molar ratio and the higher amount of açai residue significantly increased the mass gain, while the temperature had the opposite effect. The structural characterization by FTIR and solid-state NMR confirmed the chemical modification through the identification of methyl bond peaks, with quantification of the degree of substitution by elemental analysis and solid-state NMR, varying between 0.1 and 0.4, as the molar ratio increases and the temperature decreases. Notably, complete gelatinization of starch was observed during the reaction, evidenced by the absence of crystalline structures in XRD and SEM. However, homopolymerization of propylene oxide (PPO) has been observed, resulting in the intermolecular presence of PPO in the polymer chains, significantly increasing the plasticization of the material. This plasticization can be observed by TG and DSC, which indicate a reduction in thermal stability, in addition to accelerated retrogradation with the formation of short- and long-range crystalline structures via XRD and FTIR, especially in samples containing açai residue. Due to the previous plasticization of starch, films were obtained via casting at room temperature with significant lower amount of glycerol (7.5% starch weigh basis), resulting in materials with 470% high elongation at break, although with lower maximum tensile strength stress, greater hydrophilicity and tendency to retrogradation. The results demonstrate the potential of chemical modification of starch to expand its applications in sustainable packaging, due to the success in the low use of synthetic plasticizers achieved.

Keywords: starch, açai, hydroxypropylation, biocomposite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: molécula linear da amilose (a) e ramificada da amilopectina (b), compostas pelo monômero da α -D-glicopirranose.....	33
Figura 2.2: estrutura radial do amido, composto por regiões cristalinas, semicristalinas e amorfas.	36
Figura 2.3: plastificação do amido através de processamento no estado fundido. Em (B), o grânulo de amido nativo (A) é intumescido com o efeito do plastificante e da temperatura, ocorrendo a gelatinização. Após curto período de armazenamento, as cadeias da amilose rapidamente cristalizam (C) e após longo período, o mesmo ocorre para a amilopectina (D).	38
Figura 2.4: ativação da molécula de D-glicose com KOH.	43
Figura 2.5: modificação química do amido via reação de hidroxipropilação.	44
Figura 2.6: substrato com diversos grupos hidroxilas (OH), hidroxipropilado após ativação com KOH sob alta pressão.	45
Figura 2.7: a estrutura de ligação inter e intramolecular da celobiose, um dissacarídeo formado por duas moléculas β -D-glicose que se repetem.	52
Figura 2.8: molécula da D-glicose nas configurações α e β com foco para a maior interação intramolecular.	53
Figura 2.9: molécula da D-glicose em ambas as configurações α e β , referente ao grupo -OH e ao plano do C6.....	54
Figura 2.10: estrutura da lignina de faia.	55
Figura 2.11: estrutura multinível de uma fibra de celulose.	57
Figura 2.12: Aspecto estrutural da fruta de açaí. Legenda: (1) endocarpo, (2) parênquima antocianínico, (3) esclerênquima externo, (4) parênquima de armazenamento, (5) parênquima interno, (6) monósteles, (7) parênquima do endocarpo fenólico, (8) endosperma. A barra preta possui uma escala de 200 μ m.	59
Figura 3.1: principais caracterizações para cada material produzido neste trabalho.....	71
Figura 3.2: amido de mandioca nativo utilizado neste trabalho	72
Figura 3.3: resíduo de açaí antes (a) e após (b) o processo de moagem.....	76
Figura 3.4: reator autoclave utilizado na reação de hidroxipropilação (a) e resistência elétrica com controlador digital de temperatura (b).	79
Figura 3.5: esquema da modificação química realizada no amido e no açaí.....	81
Figura 3.6: lavagem Soxhlet para os materiais modificados utilizando n-hexano e solução de álcool etílico e água.	82

Figura 3.7: <i>Casting</i> realizado para os filmes de amido nativo e modificado.....	86
Figura 4.1: regressão linear de viscosidade reduzida por concentração para cálculo de massa molar viscosimétrica.	92
Figura 4.2: DSC de primeiro aquecimento para o complexo de amilose-LPC utilizado na quantificação do teor de amilose e a linha de base utilizada no cálculo.	93
Figura 4.3: espectro de FTIR do amido de mandioca nativo.	94
Figura 4.4: DSC do amido nativo e seus valores de entalpia e temperatura de gelatinização.	95
Figura 4.5: difratograma de raios-X do amido nativo e seus respectivos picos identificados.	96
Figura 4.6: micrografias MEV do amido nativo sob magnificação de 250 (a), 500 (b) e 1800x (c).	97
Figura 4.7: FTIR do resíduo de açai.	98
Figura 4.8: difratograma de raios-X do resíduo de açai.....	99
Figura 4.9: micrografias MEV das amostras de resíduo de açai com diferentes magnificações.	100
Figura 4.10: materiais modificados sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açai.....	101
Figura 4.11: espectros de FTIR das amostras modificadas sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açai após lavagem; e sem (c) e com (d) a presença de resíduo de açai antes da lavagem.	105
Figura 4.12: deconvolução do espectro de FTIR na região de impressão digital do amido e das amostras modificadas sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açai.	106
Figura 4.13: ressonância magnética nuclear no estado sólido para os materiais modificados sem a presença de resíduo de açai.	108
Figura 4.14: ressonância magnética nuclear no estado sólido para os materiais modificados com a presença de resíduo de açai	111
Figura 4.15: difratograma de raios-X dos materiais modificados sem (a) e com (b) a presença de resíduos de açai	114
Figura 4.16: difratograma de raios-X dos materiais modificados em dois períodos distintos sem (a) e com (b) a presença de resíduos de açai.....	115
Figura 4.17: micrografias das amostras NTV (a), T115 R04 (b), T115 R08 (c), T135 R04 (d) e T135 R08 (e) obtidas via MEV.....	118
Figura 4.18: micrografias das amostras de açai (a), T115 R04 F10 (b), T115 R08 F10 (c), T125 R06 F5 (d) T135 R04 F10 (e) e T135 R08 F10 (f) obtidas via MEV.....	120
Figura 4.19: análise termogravimétrica dos materiais modificados.	121

Figura 4.20: DSC das amostras modificadas sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açaí	124
Figura 4.21: seções dos filmes produzidos via <i>casting</i> dos materiais modificados sem a presença do resíduo de açaí e do amido nativo.	127
Figura 4.22: filmes de biocompósitos produzidos em placas de plástico convencional.	128
Figura 4.23: filmes de biocompósitos produzidos em placas de silicone com a utilização de ácido cítrico.	129
Figura 4.24: filmes de biocompósitos produzidos em placas de silicone com a utilização de resíduo de açaí não modificado.	130
Figura 4.25: espectros de FTIR obtidos para os filmes produzidos a partir dos materiais modificados.	131
Figura 4.26: resistência à tração e alongação na ruptura para os filmes de amido nativo e materiais modificados.	132
Figura 4.27: relação entre grau de substituição com resistência à tração (a) e alongação na ruptura (b).....	134
Figura 4.28: análise termogravimétrica das amostras de filme de amido nativo e do biocompósito modificado.	135
Figura 4.29: padrões de raios-X dos filmes de amido nativo e materiais modificados em dois períodos distintos de armazenamento.....	137
Figura 4.30: micrografias de MEV das superfícies fraturadas de todas as amostras com 3.000x de ampliação (coluna da esquerda) e 10.000x de ampliação (coluna da direita). Designações: NTV (a), T115 R04 (b), T115 R08 (c), T135 R04 (d) e T135 R08 (e).	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: composições da matriz de TPS e designação das amostras.....	79
Tabela 3.2: designação dos filmes produzidos com relação às quantidades.	86
Tabela 3.3: componentes de energia superficial polar e dispersiva dos líquidos de teste.....	88
Tabela 4.1: propriedades do amido de mandioca nativo.	91
Tabela 4.2: tempos de eluição, média e desvio padrão das medidas de viscosidade de soluções de amido de mandioca.	92
Tabela 4.3: propriedades do resíduo de açaí.....	98
Tabela 4.4: valores de GM, pH, PM, DS e GM real das amostras modificadas.	101
Tabela 4.5: análise de variância (ANOVA) e regressão linear do modelo estatístico utilizado (fatorial 2 ³ com ponto central) referente ao ganho de massa (GM).	103
Tabela 4.6: quantificação das estruturas de curto alcance encontradas nos materiais	107
Tabela 4.7: composição relativa de CNH e O obtido via análise elementar para as mostras de amido modificado.	112
Tabela 4.8: índice de cristalinidade das amostras estimado via DRX.....	116
Tabela 4.9: temperaturas de degradação do resíduo de açaí.....	122
Tabela 4.10: temperaturas de degradação das amostras de amido nativo, resíduo de açaí e dos materiais modificados.....	123
Tabela 4.11: valores de temperaturas de fusão 1 e 2, entalpia de fusão do segundo pico e início de fusão para os materiais modificados.....	125
Tabela 4.12: propriedades mecânicas dos filmes.	133
Tabela 4.13: temperaturas de degradação de cada amostra analisadas por TG.....	136
Tabela 4.14: ângulo de contato das amostras com água e diiodometano.....	140
Tabela 4.15: energia superficial das amostras calculada através do método de Fowkes.	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC: ácido cítrico

ANOVA: análise de variância

ATR: reflectância total atenuada

CNC: nanocristal de celulose

DABCO: diazobicyclooctano

DMSO: dimetilsulfóxido

DRX: difração de Raios-X (DRX)

DS: grau de substituição

DSC: calorimetria exploratória diferencial

EDS: espectroscopia por energia dispersiva

FTIR: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GM: ganho de massa

GPC: cromatografia de permeação em gel

HDT: temperatura de deflexão térmica

HIPS: poliestireno de alto impacto

HPLC: cromatografia líquida de alta pressão

HPMC: metilcelulose hidroxipropilada

HPS: amido hidroxipropilado

KOH: hidróxido de potássio

LPC: L- α -lisofosfatidilcolina

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MPa: mega Pascal

MS: substituição molar

NaOH: hidróxido de sódio

OP: óxido de propileno

PBAT: poli(butileno adipato-co-tereftalato)

PEG: polietileno glicol

PLA: poli(ácido lático)

PM: perda de massa

POP: homopolímero de óxido de propileno

PTFE: politetrafluoretileno

RMN: ressonância magnética nuclear

RTM: moldagem por transferência de resina

TAPPI: associação técnica da indústria de polpa e papel

TG: termogravimetria

T_g: temperatura de transição vítrea

T_m: temperatura de fusão

T_p: temperatura de gelatinização

TPS: amido termoplástico

WAXS: espalhamento de raios-X

XPS: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

ΔH: entalpia de fusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1 Objetivos.....	29
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1 Amido	31
2.1.1 A Estrutura do Amido	33
2.1.2 Modificação química de hidroxipropilação em amido	42
2.2 Materiais lignocelulósicos	51
2.2.1 A estrutura da celulose	52
2.2.2 A lignina	55
2.2.3 A estrutura das fibras lignocelulósicas	56
2.2.4 Açaí (Euterpe oleracea Mart.)	58
2.2.5 Biocompósitos poliméricos com <i>açaí</i>	61
2.2.6 Modificação química em fibras lignocelulósicas	63
2.3 Filmes biodegradáveis	64
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
3.1 Materiais	71
3.2 Métodos de caracterização do amido.....	72
3.2.1 Massa molar viscosimétrica média.....	72
3.2.2 Determinação do teor de amilose do amido de mandioca.....	74
3.2.3 Determinação da quantidade de umidade do amido	75
3.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	75
3.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	75
3.2.6 Difração de raios-X (DRX)	75
3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	76

3.3	Métodos de caracterização do resíduo de açaí	76
3.3.1	Determinação da composição lignocelulósica do resíduo de açaí e seu teor de cinzas	76
3.3.2	Determinação da quantidade de umidade do resíduo de açaí por infravermelho	77
3.3.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	78
3.3.4	Difração de raios-X (DRX).....	78
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	78
3.4	Métodos de obtenção e caracterização dos materiais modificados.....	78
3.4.1	Planejamento de experimentos e análise estatística	78
3.4.2	Modificação química de hidroxipropilação em reator autoclave.....	79
3.4.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	83
3.4.4	Ressonância magnética nuclear no estado sólido (¹³ C RMN)	83
3.4.5	Análise elementar (AE).....	83
3.4.6	Difração de Raios-X (DRX)	84
3.4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	84
3.4.8	Termogravimetria (TG).....	84
3.4.9	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	85
3.5	Métodos de obtenção e caracterização dos filmes	85
3.5.1	Obtenção dos filmes via <i>casting</i>	85
3.5.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	87
3.5.3	Ensaio mecânico de tração	87
3.5.4	Termogravimetria (TG).....	87
3.5.5	Difração de raios-X (DRX).....	88
3.5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	88
3.5.7	Ângulo de contato	88
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	91
4.1	Caracterização do amido de mandioca.....	91
4.1.1	Determinação da massa molar viscosimétrica média	91

4.1.2	Determinação do teor de amilose do amido de mandioca via DSC	93
4.1.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	94
4.1.4	Determinação da temperatura de gelatinização do amido via DSC	95
4.1.5	Difração de raios-X (DRX)	96
4.1.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	97
4.2	Caracterização do resíduo de açai	97
4.2.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	98
4.2.2	Difração de raios-X (DRX)	99
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	100
4.3	Caracterização dos materiais modificados	100
4.3.1	Valores de ganho e perda de massa, pH, grau de substituição e Análise de Variância (ANOVA).....	101
4.3.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	104
4.3.3	Ressonância magnética nuclear no estado sólido (¹³ C RMN).....	108
4.3.4	Análise elementar (AE)	112
4.3.5	Difração de raios-X (DRX)	113
4.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	117
4.3.7	Termogravimetria (TG)	121
4.3.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	124
4.4	Caracterização dos filmes.....	126
4.4.1	Aspecto visual dos filmes	126
4.4.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	131
4.4.3	Ensaio mecânico de tração	132
4.4.4	Termogravimetria (TG)	135
4.4.5	Difração de raios-X (DRX)	137
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	138
4.4.7	Ângulo de contato.....	140

5. CONCLUSÕES.....	143
6. ATIVIDADES FUTURAS SUGERIDAS	145
7. REFERÊNCIAS.....	147

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o amido se tornou uma das matérias-primas mais promissoras para fabricação de filmes biodegradáveis, principalmente devido ao seu baixo custo e abundância. Sua estrutura granular nativa é composta pela molécula linear da amilose e pela molécula ramificada da amilopectina. Por ser rígida, sua estrutura não funde e flui como um termoplástico comum, uma modificação estrutural deve ser realizada para possibilitar o processamento, denominada de plastificação ou gelatinização. Estes processos consistem em romper a estrutura semicristalina nativa do amido através do uso de plastificantes, como água, glicerol e/ou polióis em geral, que incham o grânulo do amido até sua completa desestruturação na presença de aquecimento e, em alguns casos, cisalhamento [1,2].

Entretanto, materiais a base de amido termoplástico (TPS) apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, alta absorção de umidade, alteração das propriedades mecânicas ao longo do tempo devido à retrogradação e baixa propriedade de barreira ao vapor d'água [3]. A incorporação de reforços naturais, como fibras lignocelulósicas, são uma rota alternativa para a utilização destes materiais. Diversos trabalhos recentes estudam o comportamento de filmes reforçados com compostos naturais, mantendo-se fiel a finalidade de produção de um material comercialmente atraente e ambientalmente amigável, com propriedades aprimoradas [4–10].

Adicionalmente à valorização e ao aproveitamento de resíduos, se faz necessário um aprimoramento no caráter hidrofílico do amido, bem como na compatibilização dos constituintes, matriz e reforço. Portanto, a modificação química de polissacarídeos se faz vantajosa para a obtenção de materiais com propriedades aprimoradas, sendo objeto de estudo conhecido em diversos trabalhos [5,11–17]. A hidroxipropilação promove a quebra das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presentes nos polissacarídeos, seguida da graftização com as moléculas de óxido de propileno (OP), afastando as cadeias e tornando a molécula mais suscetível a plastificação, i.e., diminuindo a temperatura necessária para este processo. Através deste efeito, a modificação química do amido pode prevenir também a retrogradação, pois este processo é principalmente causado pela forte atração entre os grupos reativos (OH) presentes na molécula [15–17].

Fibras oriundas de resíduos de açaí, quando utilizadas como reforço, podem aprimorar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes, como observado por [18]. O açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) é uma fruta oriunda da palmeira, amplamente consumida e cultivada no norte amazônico brasileiro, principalmente no estado do Pará. Uma grande variedade de produtos

comerciais é produzida deste cultivo, sendo seu principal consumo na área alimentícia. Anualmente, 1,2 milhão de toneladas de açaí é produzida somente no estado do Pará, representando US\$ 1,5 bilhão da economia local. De acordo com o IBGE, em 2023 foram produzidas 1,7 milhões de toneladas de açaí no país, onde este aumento exponencial de seu consumo nos últimos anos (nota-se que em meados de 2008, era de 180 mil toneladas/ano), trouxe preocupações com o gerenciamento de seus resíduos, principalmente constituídos por sementes e fibras, os quais são precariamente aproveitados na construção civil ou geração de energia [18–20].

De acordo com a literatura mencionada e a extensa experiência do grupo de pesquisa com modificação química via hidroxipropilação, neste trabalho foi avaliado o desempenho de um compósito de matriz termoplástica a base de amido com reforço a base de resíduo de açaí modificados. Nota-se claramente a necessidade de diminuição do caráter hidrofílico de ambos os constituintes para sua eficiente aplicação comercial, não obstante da causa ecológica de um material biodegradável e a valorização e aproveitamento de resíduos.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é avaliar diferentes parâmetros de modificação química, como temperatura, razão molar e presença de açaí em reações de hidroxipropilação em matriz de amido de mandioca, e verificar as propriedades resultantes de filmes dos biocompósitos produzidos a partir da combinação destes componentes.

Os objetivos específicos incluem:

- Caracterização completa das matérias-primas
- Avaliação estatística da efetividade da reação por ganho de massa e do efeito dos parâmetros utilizados
 - Avaliação da lavagem Soxhlet nas propriedades de ganho de massa e perda de massa
 - Avaliação da efetividade da reação por técnicas de espectroscopia (FTIR e RMN) e análise elementar
- Avaliação das propriedades estruturais e térmicas dos materiais modificados e filmes produzidos, como DRX, MEV, TG e DSC;
 - Avaliação da melhor rota de obtenção de filmes dos materiais modificados
 - Avaliação propriedades mecânicas e ângulo de contato de filmes

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AMIDO

Os polissacarídeos são os biopolímeros mais abundantes do planeta terra, dentre os quais, destacam-se a celulose, a quitina e o amido. Sendo uma das principais fontes alimentícias dos seres humanos, o amido está presente nos alimentos mais comuns consumidos no nosso dia a dia, como o pão, a batata, o arroz e as massas. Nativamente, o amido é encontrado na forma de grânulos insolúveis em água fria, sendo essencialmente composto pelas macromoléculas da amilose e da amilopectina, com baixo teor de lipídeos e proteínas. Dependendo da fonte do amido, sua composição pode variar, assim como o tamanho e forma de seu grânulo, apresentando estrutura molecular diferente e, conseqüentemente, diferentes propriedades físico-químicas. As fontes com maiores quantidades de amido são as raízes e os tubérculos, grãos, cereais e frutas, variando de 40 a 80% em massa [3,21].

É sempre possível obter uma colheita de alta produtividade de amido, independentemente das condições climáticas e agrícolas: trigo em países com climas subtropicais e temperados, mandioca e banana em países com clima tropical, arroz em regiões inundadas e batata em países de clima frio. Variados tipos de raízes e tubérculos, como a batata e a mandioca, são cultivados com fins alimentícios em países tropicais como o Brasil, e comparados aos grãos e cereais, como o trigo e o milho, possuem menor quantidade de amido em sua composição, em torno de 16 a 24%, com maior quantidade de água (de 70 a 80%). Essas plantas representam as principais fontes de produção de amido no mundo [3,21].

Somente na Europa, de acordo com a *European Starch Industry*, em 2023, foram produzidas 22 milhões de toneladas de matéria-prima para obter 9,2 milhões de toneladas de amido puro, um aumento de quase 5% em relação a 20 anos antes. Desse total, 53% são consumidos como alimento e 45% vão para aplicações não-alimentícias, como a indústria de papel, em sua maioria. Amidos nativos representam 34% do montante total, sendo 18% amidos modificados e 48% amidos utilizados para adoçantes [22]. A nível nacional, o mercado de fécula de mandioca sofreu recuo da produção após a pandemia no ano de 2022, porém, em 2023 a produção cresceu, batendo o recorde dos últimos 8 anos. De acordo com o levantamento mais recente realizado pelo Cepea (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada, Esalq/USP) e pela Abam (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca), foram produzidas 676,7 mil toneladas de fécula de mandioca no país em 2023, um aumento de 29% do ano anterior. Para isso, 2,63 milhões de toneladas de mandioca foram produzidas, o que

representa um aumento no teor médio de amido desta origem em relação aos anos anteriores, mencionando ainda que o consumo de fécula no país é principalmente da indústria alimentícia, sendo 94,9 mil toneladas de amido modificado, a maior entre os tipos de amido existentes [3,23,24].

Há um mercado promissor para filmes à base de amido na indústria de embalagens, substituindo materiais amplamente utilizados, como o polietileno e o polipropileno. Para isso, estes filmes devem possuir propriedades mecânicas de resistência à tração e alongação de forma similar e sabe-se que as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pela estrutura do material [21,25,26], certamente sendo o amido um dos biopolímeros mais versáteis para a indústria. Seu potencial de aplicação em embalagens biodegradáveis de curto prazo é enorme, reflexo de uma progressão de mercado já esperada pela indústria, que tende a se tornar cada vez mais ambientalmente amigável. Um bom exemplo, é sua comercialização como espuma biodegradável, substituindo as espumas de Poliestireno (PS). As principais aplicações em potencial para o amido como embalagem dependem de diferentes formulações e aplicações, mas com um denominador em comum: o curto a médio prazo de utilização: sacolas plásticas, filmes protetores, filmes de recobrimento de alimentos e embalagens de cosméticos são seu principal mercado. Na agricultura, encontra-se aplicação em embalagens de curto a médio prazo como filmes de recobrimento para cultivo de frutas; na culinária, em pratos e talheres descartáveis [3,21].

Além disso, a conversão do amido em moléculas de menor massa molar é simples, quando comparado à celulose, por possuir uma estrutura menos rígida. Isto faz do amido um material de grande interesse tecnológico na produção de compostos hidroxilados, os quais podem ser utilizados como matéria-prima na fabricação de, por exemplo, Poli (Ácido Lático) (PLA). O interesse de sua utilização como uma matéria-prima de fonte renovável têm sido a principal motivação de pesquisas recentes na área de biocompósitos e polímeros biodegradáveis [21].

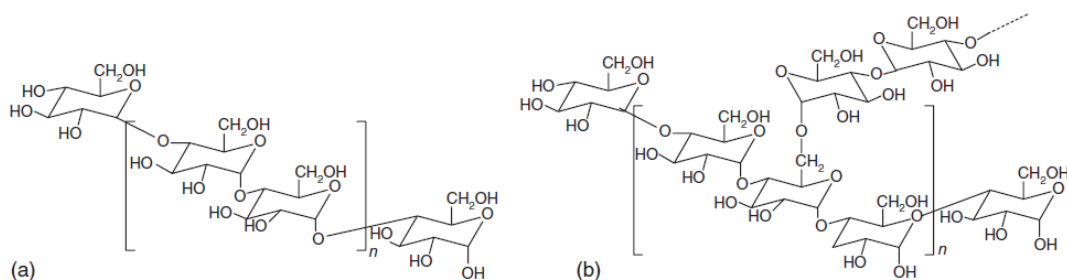
A proeminência do mercado de amido em território nacional e internacional é crescente, principalmente da fécula de mandioca no Brasil. Entretanto, para uma das aplicações a que se destina esta pesquisa, como a produção de embalagens biodegradáveis, o amido não é nativamente pronto para o uso, devendo passar por uma modificação estrutural, que o permite tomar forma, como um polímero termoplástico comum. Para isso, realiza-se um processo chamado de plastificação (ou gelatinização), o qual consiste na desestruturação do amido nativo em um material amorfo [3].

2.1.1 A Estrutura do Amido

Polímeros naturais apresentam propriedades intrínsecas como a estrutura, que dificultam sua aplicação como um termoplástico convencional, apresentando características como alta absorção de umidade, vulnerabilidade à temperatura e à radiação UV, por exemplo. Aprimoramentos visando maior desempenho na aplicação como um produto estão sempre em pauta: aumento de propriedades mecânicas, maior estabilidade térmica, facilidade de processamento e moldagem são alguns exemplos. O amido é bastante versátil, podendo ser aplicado com diversas funcionalidades diferentes. Sua utilização é diretamente consequência de sua relação estrutura-propriedade-processamento, a qual é influenciada por suas características intrínsecas, como fonte de obtenção, e por condições de processamento e modificações realizadas, as quais visam aprimorar e facilitar a aptidão do amido como um produto. Algumas propriedades determinantes na funcionalidade do amido podem ser citadas como grau de cristalinidade, razão amilose/amilopectina, taxa de plastificação, retrogradação, absorção de umidade, entre outras. Isso evidencia a necessidade de uma relação estrutura-propriedade-processamento mais robusta, a qual considera as características intrínsecas do amido nativo, aprimorando assim, sua funcionalidade [3].

A estrutura do amido é composta por duas macromoléculas principais, a amilose e a amilopectina, presentes em uma proporção de, aproximadamente, 25 e 75%, respectivamente, as quais influenciam fortemente as características do amido. A amilose é um polissacarídeo predominantemente linear, composto por unidades de repetição $\alpha(1\rightarrow4)$ d-glicosídicas com massa molar em torno de 10^6 g/mol. Já a amilopectina, é um polissacarídeo ramificado, com massa molar de $50-500 \times 10^6$ g/mol com as mesmas unidades de repetição $\alpha(1\rightarrow4)$ d-glicosídicas acompanhadas de 5% de ramificações $\alpha(1\rightarrow6)$ (Figura 2.1) [3].

Figura 2.1: molécula linear da amilose (a) e ramificada da amilopectina (b), compostas pelo monômero da α -D-glicopirranose.



Fonte: [21]

A composição de amilose e amilopectina de um amido nativo é constantemente determinada, devido sua importância tecnológica na estrutura e, conseqüentemente, no comportamento do amido como um produto. Alguns autores propuseram um método rápido e altamente reprodutível de determinação do conteúdo de amilose através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e foi constatado que o mesmo apresentava resultados satisfatórios [27], tanto quanto diversos outros métodos clássicos amplamente utilizados, como a determinação por colorimetria e seus aperfeiçoamentos [28–30]. O conteúdo de amilose obtido através do método por eles proposto, apresentava valores com diferenças menores que 1% em comparação ao método colorimétrico. Além disso, o procedimento utilizado de análise de entalpia dos complexos formados durante o resfriamento, possibilitou que o método obtivesse duração em torno de meia hora. Este método foi primeiramente proposto por Kugyumiya e Donovan em 1981, onde os autores mencionam a observação de características endotérmicas diferentes em amidos complexados com lipídio, sugerindo que as entalpias de fusão destes complexos estavam relacionadas proporcionalmente com o conteúdo de amilose do amido [31]. Para esta medição, é necessário definir: 1. o lipídio adequado para a complexação; 2. a entalpia de fusão do complexo com amilose pura e; 3. considerar que toda amilose está complexada com o lipídio. Em ambos os métodos propostos, constatou-se que não é necessário a remoção dos lipídios presentes no amido nativo, como se faz em determinações por colorimetria, aumentando a produtividade e reprodutibilidade dos resultados [27,31].

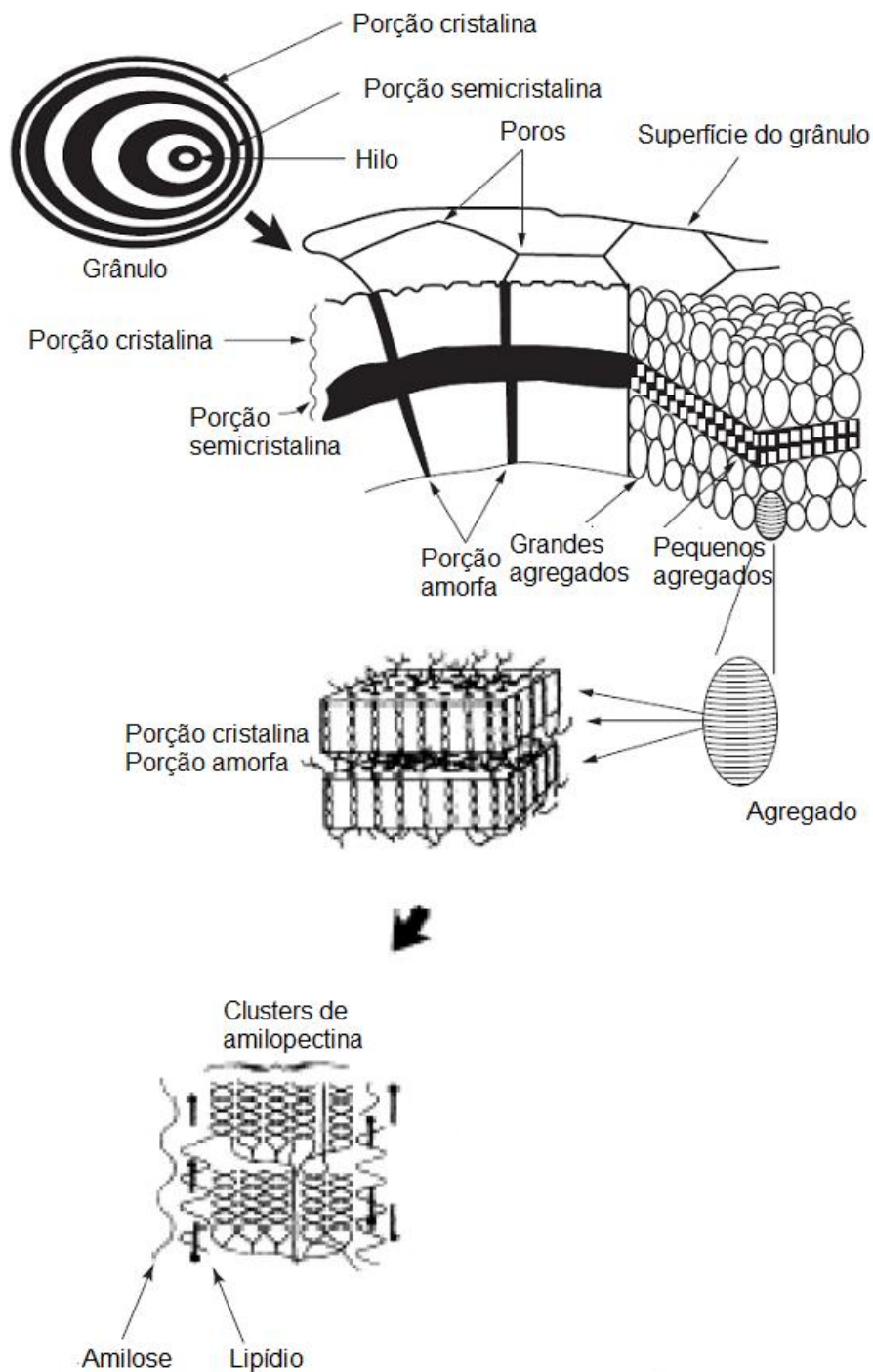
Estruturalmente, a amilose e a amilopectina se organizam em diversos níveis intercalados de cadeias amorfas e cristalinas, tornando o amido nativamente um material rígido semicristalino. Os grânulos possuem tamanhos variados, em torno de 1-100 μm , onde as porções cristalinas e amorfas estão organizadas na forma de anéis radialmente distribuídos, com 100-400 nm, e cada lamela de ambas as fases, apresenta em torno de 9-10 nm de espessura (Figura 2.2). Por se tratar de um material semicristalino, apresenta índice de cristalinidade em torno de 15-45%, dependendo da fonte de extração. Ambas as estruturas são formadas pelo monômero α -D-glicopiranosose, o qual é composto pela molécula da glicose na configuração D, também sendo chamada de dextrose ou *D-glucose*, sendo um monossacarídeo que se encontra predominantemente na forma piranosídica (99,6%) [3,21,25,26,32].

O amido nativo possui 3 estruturas, denominadas A, B e C, conformadas em cadeias de dupla hélice em uma célula unitária hexagonal, e variam de acordo com a quantidade de moléculas de água que possuem, compostas por uma porção amorfa, contendo amilose e os pontos de ramificação da amilopectina, e por uma porção cristalina, com curtas cadeias

presentes na ramificação da amilopectina, denominados *clusters*. Na estrutura do tipo A, não há ou há baixa quantidade de moléculas de água na conformação. As moléculas de água são observadas nas estruturas do tipo C e, em maior quantidade no tipo B. Durante o processo de plastificação do amido, sua estrutura nativa é parcialmente ou totalmente destruída, através de processos com cisalhamento e aquecimento, como agitação mecânica, extrusão, mistura mecânica etc., utilizando plastificantes como glicerol, água ou ureia, e aditivos, para obtenção do TPS [25,26,33].

Basicamente, a amilose é expulsa do grânulo nativo através da hidratação ou difusão do solvente, sendo seguida da fusão dos cristalitos, durante a gelatinização/plastificação. Após completo o processo de desestruturação, o material obtido do processo é chamado de amido termoplástico (TPS, do inglês, *thermoplastic starch*), sendo sua definição um material amorfo ou com baixo índice de cristalinidade a base de amido desestruturado ou gelatinizado contendo um ou mais plastificantes. A plastificação do amido o torna apto a se comportar semelhantemente a um material termoplástico comum, possibilitando sua aplicação em diversos segmentos da indústria plástica, como o de embalagens. De acordo com a *European Starch Industry*, grande parte do amido utilizado na indústria europeia não é nativo, i.e., passou por algum tipo de modificação. Modificações visam aprimorar sua processabilidade e funcionamento [3,21,22].

Figura 2.2: estrutura radial do amido, composto por regiões cristalinas, semicristalinas e amorfas.



Fonte: Adaptado de [34].

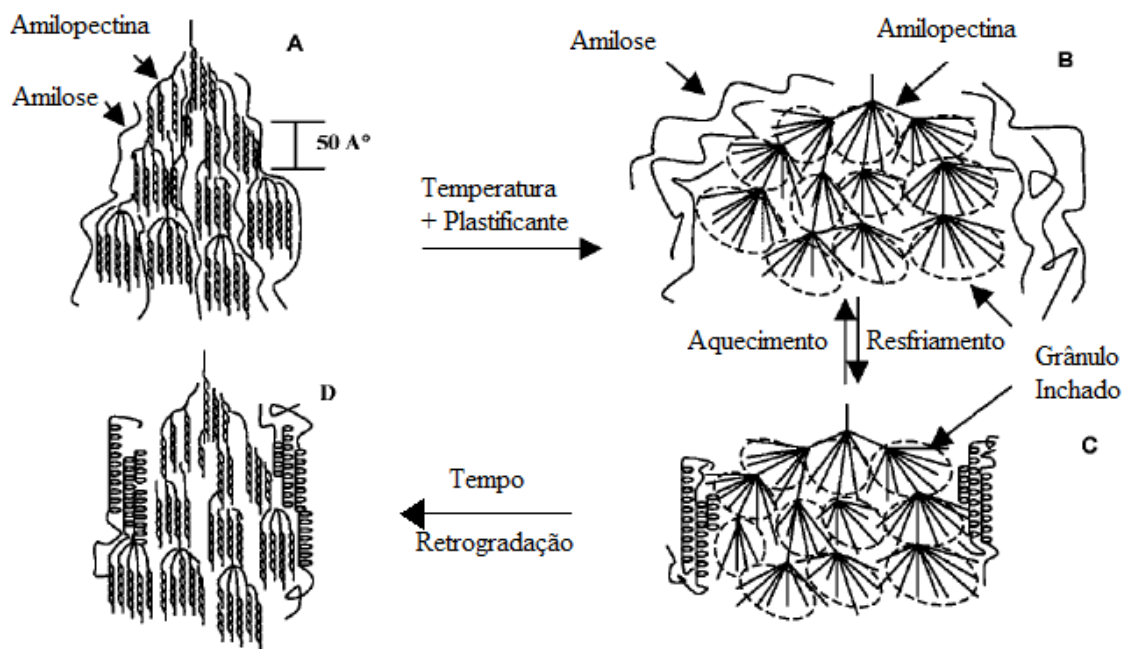
Após armazenagem do amido gelatinizado/plastificado, algumas estruturas cristalinas começam a ser observadas, através de recristalização da amilopectina e cristalização da amilose,

sob condições específicas de temperatura e umidade relativa. Este processo é denominado retrogradação. As novas estruturas formadas após plastificação e armazenamento são denominadas V (*Verkleisterung*, do alemão gelatinização) e suas variações V_A (A de anidro) e V_H e E_H (H de hidratado). Essas estruturas são consideradas estruturas induzidas por processamento e são encontradas em três diferentes formas, dependendo das condições do processamento e da composição do amido, também complexadas com lipídios. A primeira, é a estrutura do tipo V_H , que se apresenta na forma de uma hélice simples em uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede que podem variar dependendo da presença de moléculas de água em sua estrutura. Estruturas do tipo V_A também são observadas, possuindo apenas a amilose de forma mais compacta e com menor presença de moléculas de água em relação à anterior. A terceira é a E_H , também composta por moléculas de amilose conformadas em hélices simples, mas em célula unitária hexagonal. Esta última é metaestável e, conforme armazenamento em ambientes de alta umidade (55% ou mais) e sob temperatura ambiente, se rearranja na estrutura V_H [21,25,26,33,35,36]. Alguns autores mencionam a técnica de FTIR para avaliação das estruturas de curto alcance, presentes nas moléculas de amido após gelatinização, encontradas na região de 1200 a 800 cm^{-1} [37]. Após tratamento dos espectros obtidos, pode-se correlacionar essas estruturas com os dados estruturais de longo alcance, obtidos via DRX, e quantificar a presença de moléculas de dupla hélice, ora ocasionadas por gelatinização parcial e/ou início de retrogradação. A quantificação dessas moléculas se faz pela razão de picos específicos na região acima mencionada, respectivos a ligações C-C e C-O, sensíveis a alterações cristalinas do material [36,38,39].

No trabalho de Yu e Christie de 2005, apresentou-se o comportamento mecânico, na forma de TPS, de amidos nativos com diferentes razões de amilose/amilopectina [35]. Nota-se que materiais com maiores quantidades de amilose, apresentam maiores valores de resistência à tração e módulo elástico, sendo este aumento proporcional à quantidade de amilose. Materiais ricos em amilopectina apresentam maior transparência logo após o processamento, indicando a lenta retrogradação realizada por essa molécula e a total desestruturação do amido através do processamento. Os autores estudaram principalmente a orientação molecular de filmes de amido termoplástico, plastificado com água, e obteve-se que, quanto maior a orientação dos filmes, maior sua resistência à tração e módulo elástico naquela direção. Quando aquecido na presença de água e/ou plastificantes (glicerol, ureia, sorbitol etc.), ou em alguns casos com baixo teor de água e alto cisalhamento termomecânico (extrusão), a estrutura nativa do amido é gradualmente eliminada, resultando em um material amorfo. Este processo acontece acima de

uma temperatura específica, chamada de temperatura de gelatinização ou plastificação, sendo irreversível, pois a partir dele, as cadeias de amilose e amilopectina não retornarão à sua conformação inicial. O processo consiste basicamente no: i. intumescimento do grânulo de amido; ii. desestruturação cristalina; e iii. solubilização das cadeias no meio plastificante (Figura 2.3).

Figura 2.3: plastificação do amido através de processamento no estado fundido. Em (B), o grânulo de amido nativo (A) é intumescido com o efeito do plastificante e da temperatura, ocorrendo a gelatinização. Após curto período de armazenamento, as cadeias da amilose rapidamente cristalizam (C) e após longo período, o mesmo ocorre para a amilopectina (D).



Fonte: Adaptado de [35].

Durante a plastificação do amido, uma variação de seus comportamentos mecânicos é observada. Em baixas quantidades de plastificante, o amido se comporta como um material vítreo, com alta dureza e rigidez, porém bastante quebradiço. Em quantidades intermediárias de plastificante, o amido apresenta uma transição do estado vítreo para o borrachoso, apresentando aumento em sua elongação, devido à menores interações entre suas cadeias promovidas pelo aumento da quantidade de plastificante. Em enormes quantidades de plastificante, o amido se comporta como um gel, atingindo neste estado baixíssimas interações entre suas moléculas. Essa transição é caracterizada pela temperatura de transição vítrea (T_g)

do material, a qual é função da quantidade de plastificante utilizada. A presença de estruturas nativas não desestruturadas após a plastificação leva a uma diminuição das propriedades mecânicas de materiais a base de TPS, como a resistência a tração e alongação, devido a uma matriz menos coesa, com a presença de grânulos inteiros ou fragmentados [26].

Após processamento e armazenamento acima da T_g , amidos plastificados apresentam recristalização, em função do tempo e da presença de água, formando novas estruturas compactas, dando início ao processo de retrogradação [26]. De acordo com a literatura, alguns parâmetros de processamento no estado fundido facilitam a formação de estruturas induzidas por processamento, como por exemplo, a estrutura E_H , observada em maior quantidade em amidos processados durante maior tempo de residência em comparação a outros. O maior tempo de residência implica em maior cisalhamento e, conseqüentemente, maior alongamento e orientação da cadeia de amilose, o que facilita sua cristalização. Maiores temperaturas de processamento utilizadas neste mesmo trabalho, facilitaram a desestruturação de estruturas nativas, como A, B e C, mas não impedem a formação de estruturas induzidas por processamento, também observado para o parâmetro de rotação da rosca. Quanto maior a desestruturação de estruturas nativas, mais amilose é liberada e orientada, resultando em estruturas do tipo V e E, a depender da quantidade de umidade presente na estrutura [25].

No trabalho de van Soest e Knooren, pode-se observar, via microscopia de luz polarizada, que a total desestruturação do amido nativo é realizada através de processamento com altas taxas de cisalhamento e temperatura, na presença de plastificantes como glicerol e água. Como resultado, foi obtido um material translúcido e sem a presença de estruturas birrefringentes, sugerindo uma estrutura amorfa. Adicionalmente, o material não apresentou nenhum evento térmico de fusão cristalina abaixo de 160 °C em análise de DSC e nenhuma estrutura nativa (A, B ou C) foi encontrada em análise de Difração de Raios-X (DRX). Após armazenamento durante determinado período, estruturas do tipo B e E_H foram encontradas nos filmes de amido extrudados, indicando ocorrência de retrogradação. Estruturas do tipo E são metaestáveis e se reorganizam em estruturas do tipo V após tempo de armazenamento em temperatura ambiente e alta umidade (> 55%). Os autores também observaram que conforme maior quantidade de água na plastificação do amido, menor a ocorrência de estruturas do tipo V e E [33].

Nota-se também que a propriedade mecânica de alongação na ruptura diminui conforme aumenta-se o tempo de armazenamento, indicando a influência da retrogradação sobre as propriedades mecânicas. Essa mudança está relacionada somente com as estruturas de dupla

hélice, do tipo B, formadas em um longo prazo após a desestruturação do amido (2-3 dias), pois não há alterações estruturais durante o armazenamento com relação às estruturas de hélice simples, formadas imediatamente logo após o processamento pela molécula da amilose (curto prazo). Observa-se também que, conforme aumenta-se a quantidade de plastificante (água ou glicerol), aumenta-se a taxa de recristalização da amilopectina, observada pela aparição das estruturas nativas em curvas DRX dos materiais em armazenamento, principalmente nos materiais extrudados. A água, por ser um ótimo plastificante para o amido, facilita ainda mais a movimentação de suas cadeias, o que permite uma recristalização facilitada quando sua presença é maior. Um aumento observado na resistência à tração de TPS após armazenamento sugere relação com a retrogradação em estruturas do tipo B. Essas alterações são resultado da formação de uma estrutura cristalina complexa, composta por moléculas de amilose e amilopectina co-cristalizadas e conformadas em hélices duplas. A formação de cristalitos inter cruzados entre a amilose e a amilopectina, forma uma rede estrutural mais resistente, explicando o aumento nas propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo elástico, tendo em vista que não há aumento significativo do índice de cristalinidade total dos materiais. Com o passar dos meses, a cristalinidade de estruturas do tipo B continuam aumentando, formando trincas e fraturas em filmes finos de TPS, ocasionada pela cristalização lenta de ramificações da amilopectina, causadas por aumento de tensões internas e redução das interações intermoleculares [26,33].

Filmes de TPS produzidos e armazenados após 6 semanas apresentam alto grau de encolhimento, principalmente nos filmes a base de amido rico em amilopectina. Autores salientam que o grau de encolhimento é maior para aqueles filmes com maior grau de orientação, sendo observados até pequenas rachaduras na superfície dos filmes. Através de medidas de Espalhamento de raios-X (WAXS), os autores observaram que amidos ricos em amilopectina não sofreram alterações estruturais em função da orientação, apresentando retrogradação a partir de 48h pós-processamento e atingindo estabilidade após 4 semanas, justificando o encolhimento dos materiais. A estrutura encontrada majoritariamente nestes materiais foi a do tipo B, formada por pequenos segmentos de cadeia da amilopectina. Já nos materiais ricos em amilose, foram encontradas estruturas do tipo B, V_H e V_A, esta última, encontrada logo após o processamento, indicando a rápida retrogradação da amilose. Neste caso, na direção da orientação, foi observado um maior índice de cristalinidade. Adicionalmente, os autores sugerem que, após a plastificação das moléculas de amilopectina, elas se apresentam em uma conformação denominada “gel-ball”, a qual seria uma estrutura

com memória, i.e., tendência em retornar ao seu estado nativo, o que justificaria a insignificância da orientação na retrogradação da amilopectina (Figura 2.3) [35].

Foi observado que a retrogradação do TPS apresentava relação com uma quantidade específica de cristalinidade residual após a plastificação. Segundo os autores, mesmo após a plastificação do amido, observa-se cristalinidade de curto alcance, as quais seriam pequenos segmentos de cadeias ainda conformadas em dupla hélice. Acreditava-se que esses segmentos atuavam como nucleantes para a retrogradação, facilitando a recristalização do material em qualquer proporção. Complementarmente, diversos amidos foram caracterizados via DSC logo após a plastificação e, conforme aumentou-se a temperatura final do ensaio (de 95 para 140 °C) e/ou a quantidade de umidade (de 33,3 para 60 %), observou-se menores índices de cristalinidade residual, através de medidas de DRX e Espectroscopia Raman, pois, um maior aumento na temperatura e/ou na umidade facilitam a desestruturação do amido. Após 7 dias de armazenamento em ambiente com temperatura controlada de 4 °C, foram realizadas novas medidas via DSC e observou-se que há uma relação ótima entre umidade e temperatura para geração de maior retrogradação, através de diferentes valores de entalpia (Δ_H) obtidos, a qual possivelmente gera uma quantidade específica de grau de cristalinidade residual de curto alcance. Uma tendência observada na retrogradação foi que, os valores de índice de cristalinidade dos materiais atingem um valor máximo e depois caem, conforme aumenta-se a temperatura utilizada no processo de plastificação. Quanto maior a umidade utilizada, menor é essa temperatura do ponto máximo de retrogradação. Portanto, os autores atribuem a maior retrogradação com menor grau de cristalinidade residual à maior mobilidade das cadeias do amido, devido à menores impedimentos presentes. Já em casos que há menor retrogradação nas mesmas condições, os autores mencionam a possível combinação de fatores gerando uma menor nucleação [36].

Através da literatura, observa-se que a retrogradação do amido é um fenômeno complexo, ainda com entendimento incompleto sobre sua ocorrência. Porém, sabe-se que para diversas aplicações, as propriedades obtidas de um amido retrogradado tornam-se uma dificuldade tecnológica que deve ser superada, devido seu aumento na rigidez e característica frágil, levando ao trincamento do material em um curto período. Neste trabalho, propusemos a obtenção do amido através de uma modificação química, visando sua plastificação enquanto diminui-se a intensidade das interações intra e intermoleculares (ligações de hidrogênio) que tendem a aproximar as cadeias e absorver umidade.

2.1.2 Modificação química de hidroxipropilação em amido

O amido nativo é comumente utilizado após alguma modificação, como em grande parte das aplicações alimentícias e industriais à que se destina, devido às suas características intrínsecas de rigidez e de alta viscosidade. É comum, portanto, que o amido seja modificado quimicamente ou fisicamente, como por exemplo, na fabricação de blendas com polímeros sintéticos, na remoção das cadeias de amilose, ou na adição de moléculas em suas cadeias, como o anidrido maleico, para utilização do mesmo em aplicações tecnológicas [3].

Deste modo, a modificação química é uma possível rota de aprimoramento do amido para ser aplicado como um produto na indústria, como por exemplo no setor de embalagens sustentáveis [40]. O processo envolve a substituição de grupos -OH livres, sendo quantificada sua modificação através da substituição molar (MS) [41] ou grau de substituição (DS) [42]. Ambas as técnicas de análise são comumente utilizadas para quantificar a extensão da reação de modificação realizada, o qual altera significativamente as propriedades do material obtido [43], independentemente da natureza dela. Em alguns casos, utiliza-se da técnica de RMN no estado sólido, através da razão da integração dos picos metil (CH_3) pelo pico do carbono 1 (C1) [44,45]. Em outros casos, realiza-se um prévio tratamento no amido modificado, como uma hidrólise, e utiliza-se de outras metodologias para obtenção dos valores de DS ou MS [41,42]. Amidos com maior quantidade de amilose são comumente utilizados na modificação química devido sua superioridade em hidrofobicidade e propriedades de barreira, devido a formação de uma estrutura mais compacta. Também formam filmes com maior facilidade [3].

Durante qualquer reação química, o pH do meio é considerado como um dos mais importantes fatores externos que podem ser controlados. No caso da hidroxipropilação do amido, por exemplo, quanto maior o pH do meio, maior é a ionização dos grupos hidroxila do amido, ativando-os para a reação de modificação [3,17].

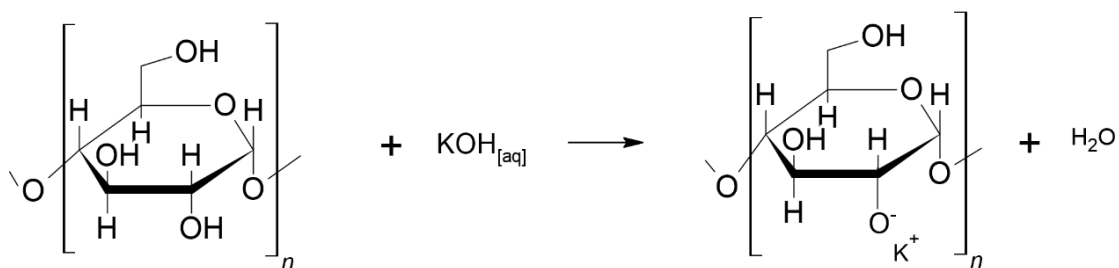
Amidos estabilizados são amidos que passam por modificações químicas, reagindo algumas de suas hidroxilas com reagentes monofuncionais para introdução de grupos substitucionais [3,46]. Essa estabilização ocorre através do aumento da hidroflicidade do amido com a inserção de grupos volumosos como o óxido de propileno (OP), inibindo a formação de estruturas compactas e ordenadas, i.e., impedindo que o amido retrograde, aumentando a estabilidade de produtos industrializados no congelamento-descongelamento e/ou no armazenamento a frio através de maior tempo de vida útil na prateleira [47]. Como descrito na literatura, amidos hidroxipropilados apresentam diminuição das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares presentes no amido nativo, quanto maior for o MS por OP

[48]. Isso promove um material com menor capacidade de compactação e, conseqüentemente, para uma estrutura menos organizada espacialmente. É mencionado também que a hidroxipropilação é comumente utilizada como uma forma de obtenção de polióis, na forma de líquidos viscosos, para a produção de poliuretanas [49]. Polissacarídeos possuem grande potencial nesta reação devido ao grande número de hidroxilas acessíveis em suas cadeias, possuem menor custo e são ambientalmente amigáveis, em comparação aos derivados do petróleo [50,51].

Amido hidroxipropilado (HPS) é preparado a partir da eterificação parcial do amido com OP em meio alcalino. Enquanto autores mencionam que a substituição de grupos hidroxipropil em amidos hidroxipropilados é de 90% nos carbonos C2 e/ou C3, restando somente 10% para o carbono C6 [48,52], outros autores comentam que o grupo hidroxila localizado no C6 é o mais reativo, pois os outros apresentam um maior impedimento estérico [3].

Primeiramente, o amido é colocado em contato com uma base alcalina, dissociada em meio aquoso e/ou etanólico, para ativação das hidroxilas, conforme ilustrado na Figura 2.4, baseado no descrito na literatura [11,53]. No presente estudo, foi utilizado hidróxido de potássio (KOH), baseado nos resultados reportados em literatura [50], com uma proporção de 3:1 ($\text{OH}_{\text{KOH}}/\text{OH}_{\text{amido}}$), i.e., todas as hidroxilas da D-glicose para uma molécula de KOH.

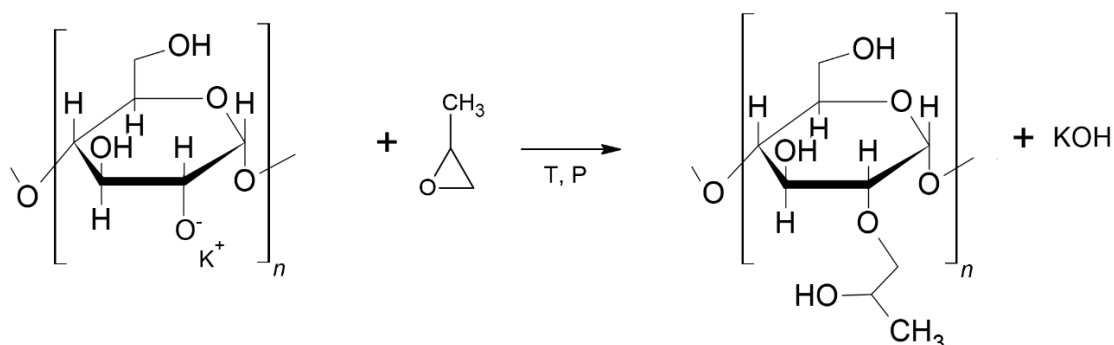
Figura 2.4: ativação da molécula de D-glicose com KOH.



Fonte: elaboração própria.

Após a ativação do amido, ele é colocado em contato com o OP, ocorrendo a modificação das hidroxilas previamente ativadas, conforme Figura 2.5, baseado no descrito na literatura [53]. Neste trabalho, a modificação ocorreu sob temperaturas e pressão maiores que as ambientes, em reator autoclave. Nesta ilustração, somente 1 hidroxila na molécula de D-glicose foram ativadas e modificadas pelo OP. Por se tratar de meio básico, é o carbono menos substituído do epóxido que reage com a hidroxila ativada do amido [11].

Figura 2.5: modificação química do amido via reação de hidroxipropilação.



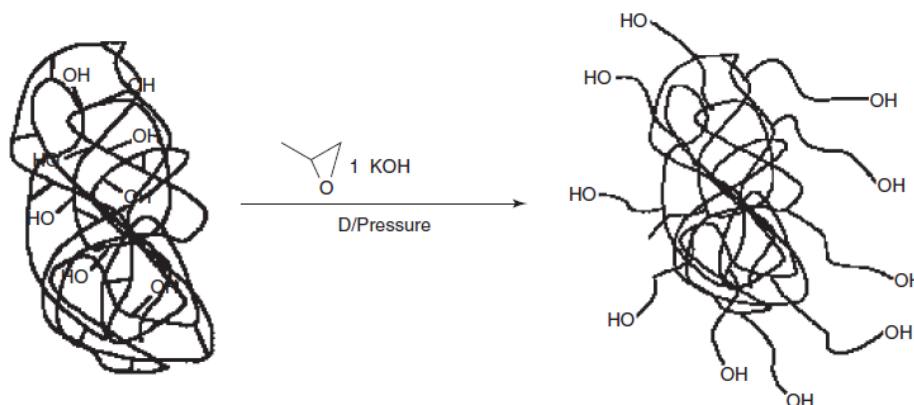
Fonte: elaboração própria.

A ativação do OP por uma base de Brønsted gera um sítio reativo na molécula para propagação da reação de hidroxipropilação no amido. Esta reação é comumente utilizada em materiais que possuem mais de um grupo hidroxila (OH) por monômero, como a celulose e o amido. A intenção desta modificação não é aumentar a funcionalidade desses grupos e sim transformá-los em pontas de cadeia afastadas, tornando as hidroxilas mais expostas e acessíveis (Figura 2.6) [11,53].

A homopolimerização das moléculas de OP é inevitável e seu grau irá depender de fatores da reação, como o tipo de catalisador utilizado, temperatura e quantidade de OP [3,53]. Durante a reação, a formação do homopolímero poli(óxido de propileno) (POP) pode ocorrer por reação de transferência de cadeia, paralelamente à introdução dos grupos hidroxipropílicos na cadeia do amido. Isso se faz pelas condições impostas durante a reação, principalmente por moléculas de OP não reagidas. Em contato com uma hidroxila, o anel epóxido da molécula de OP abre, formando uma nova hidroxila no sistema que pode reagir com moléculas de OP nas proximidades, propagando uma reação de crescimento de cadeia [51,54].

A maior capacidade de intumescimento do grânulo do amido através da inserção de grupos hidroxipropil substituintes foi essencialmente discutida em outro trabalho [55], onde os autores observaram que, conforme aumentava-se a MS, maior era a capacidade de intumescimento do grânulo do amido e, conseqüentemente, maior a capacidade de interação com moléculas de água. Os autores mencionam que, inicialmente, a substituição das hidroxilas por grupos hidroxipropil podem gerar um bloqueio de acesso às moléculas de água, mas, conforme aumenta-se a substituição, ocorre o rompimento do grânulo, aumentando sua capacidade de intumescimento.

Figura 2.6: substrato com diversos grupos hidroxilas (OH), hidroxipropilado após ativação com KOH sob alta pressão.



Fonte: [53].

O processo de hidroxipropilação pode ser utilizado basicamente em qualquer molécula que possua um grupo hidroxila (OH), e ainda conta com a vantagem de ser um processo ambientalmente amigável, tendo em vista que, após a reação, todo o reagente químico utilizado é consumido e o produto da reação é o material modificado e seu homopolímero, normalmente na forma de um líquido viscoso [53].

Foram avaliados diversos parâmetros da reação de hidroxipropilação em biomassa de beterraba visando a otimização da reação para obtenção de polioliol. O primeiro fator estava relacionado com a forma da biomassa, onde foram estudadas partículas de formas arredondadas, com diâmetro médio de 0,5mm; fibrosas, com comprimento variando de 1mm a 1cm e diâmetro de 1mm; e em formato de granulados, com 1cm de diâmetro e alguns cm de comprimento. O aumento no tamanho das formas foi diretamente proporcional à maior dificuldade de acesso de OP aos grupamentos hidroxilas presentes, resultando em uma reação menos efetiva. As fibras e granulados presentes nos últimos dois tipos de substratos aparentaram terem sido modificadas apenas superficialmente, enquanto as partículas de 0,5mm apresentou completa modificação. Essa afirmação foi confirmada através de resultados de viscosidade, onde a menor partícula apresentou um líquido mais viscoso ($49,5 \text{ Pa s}^{-1}$) em comparação às outras duas ($9,5$ e 4 Pa s^{-1}) respectivamente. Outro parâmetro estudado pelos autores foi na ativação do substrato. Foram utilizados dois hidróxidos, de potássio (KOH) e de sódio (NaOH), e duas aminas terciárias, trietilamina e 1,4-diazobicyclooctano (DABCO). Segundo os autores, os dois hidróxidos foram os melhores catalisadores, com pequena vantagem para o KOH, sendo transformada em polioliol

toda a polpa utilizada. Adicionalmente a esse resultado, os autores estudaram a concentração ideal de KOH na mistura, chegando em um valor ótimo de 10%, com relação à massa de substrato. Esse valor foi definido com base nos valores de viscosidades medidos, onde a composição de 10% apresentou a maior viscosidade com relação às outras concentrações, que variaram de 1 a 30%. A queda na viscosidade dos produtos está diretamente relacionada com o aumento de homopolímero de OP na mistura, o qual possui valor de massa molar consideravelmente menor, isto é, grandes concentrações de KOH parecem favorecer a formação de homopolímero de OP na mistura. Em um outro passo, os autores avaliaram a presença de moléculas de água na reação e concluíram que, quanto maior sua presença, mais facilitada é a homopolimerização do OP. A amostra que continha somente a umidade no equilíbrio foi a que apresentou maior viscosidade. Uma amostra seca em estufa a vácuo, com temperatura de 100°C durante 24 horas foi submetida a reação de hidroxipropilação e nenhuma mudança foi observada. Aparentemente, a modificação pelo OP, nem sua homopolimerização ocorreu, sugerindo que a água atue como uma solubilização parcial dos ativadores da reação (KOH). Os autores pontuam que, em conclusão, a melhor forma de utilização do substrato estudado foi *in natura*, isto é, sem adição ou remoção da umidade natural. Por último, diferentes temperaturas de reação foram estudadas, 100, 120 e 140°C. Observou-se que o aumento da temperatura diminuiu o tempo de reação, observado através da queda mais rápida da pressão do sistema. Ainda, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade do produto, diminuindo mais de 4 vezes seu valor quando aumentado de 100 para 140 °C. Maiores temperaturas, portanto, favorecem a formação do homopolímero de OP. Sua escolha também dependerá diretamente da aplicação desejada do produto [50].

Em um outro trabalho, os mesmos autores avaliaram a remoção do homopolímero de OP do substrato de beterraba, previamente estudado. Toda reação de hidroxipropilação é acompanhada pela homopolimerização de OP. Ela ocorre através de uma polimerização em cadeia nos grupamentos hidroxilas ativadas na presença do OP e, concomitantemente, pode acontecer transferência de cadeias para estas ramificações em crescimento, aumentando ainda mais a massa molar do homopolímero de OP durante a reação. Segundo os autores, a presença do homopolímero de OP pode ser confirmada através da medição de baixas viscosidade dos líquidos e da presença de uma T_g baixa sob análise de DSC, na faixa de -75 °C. Neste trabalho, os autores estudaram a remoção do homopolímero de OP através de duas metodologias distintas, por refluxo com hexano e através de agitação com dietil éter. Nesta última, análises de DSC foram realizadas e constatou-se que os solventes removeram parte da biomassa

hidroxipropilada, observado através de duas T_g . Através da remoção com hexano, somente uma T_g foi observada na fração solúvel, na faixa de $-72\text{ }^\circ\text{C}$, confirmando a presença somente do homopolímero de OP, aliado a uma baixa viscosidade do líquido. A fração insolúvel apresentou T_g na faixa de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ e alta viscosidade, posteriormente confirmados através de análise de Ressonância Magnética Nuclear ($^1\text{H RMN}$) [51].

Uma inovadora forma de obtenção de um compósito bifásico monocomponente foi publicada anteriormente [5]. O processo consiste na modificação química com OP em reator autoclave somente na superfície da amostra de celulose, promovendo um material termoplástico como fase matriz, envolvendo um núcleo não modificado, funcionando como a fase de reforço. Diferentemente dos processos de hidroxipropilação que visam a obtenção de poliois [50,51], utilizado para obtenção de poliuretanos [49], Gandini et al. (2005) tinham como intuito a obtenção de uma estrutura cristalina preservada, com propriedades mecânicas características de um compósito. Para isso, uma menor razão molar entre o OP e o substrato que, neste caso, é a celulose, foi definido. Inicialmente, deve-se também ativar os grupamentos hidroxilas com uma base forte, normalmente KOH, resultando em sítios ativos aniônicos para a polimerização do OP. Após a ativação, a mistura foi inserida em reator autoclave e aquecida, com acompanhamento da pressão interna. O material modificado era então submetido a uma lavagem via soxhlet com n-hexano para remoção do homopolímero de OP que se forma, e sua consequente caracterização. Os materiais que apresentaram modificação leve ou agressiva foram descartados e, os restantes, foram prensados a quente ($135\text{ }^\circ\text{C}$) para obtenção de filmes. Análises via FTIR comprovaram a eficiência da modificação através da observação de bandas -CH alifáticas e -CH₃, típicas da presença do OP, com aumento de absorção na ligação C-O, referente a presença de éter. Através de MEV, nota-se o intumescimento da fibra de celulose após as modificações e sua característica termoplástica claramente observada após prensagem a quente.

Tendo em vista que é um processo bem documentado, as aplicações de HPSs podem variar bastante. Uma delas, é na área alimentícia, como descrito na literatura [47,54,56]. Esses amidos são utilizados no intuito de aumentar a consistência de pastas, com cores mais claras, assim como aumentar a estabilidade no congelamento-descongelamento e no armazenamento a frio dos alimentos industrializados. Todas essas propriedades são atingidas através da introdução de grupos hidroxipropil, com MS igual a 0,1, nas moléculas do amido, enfraquecendo as interações intra e intermoleculares, presentes em grande intensidade por conta das ligações de hidrogênio, e aumentando a mobilidade das cadeias, principalmente na fase

amorfa. Outra propriedade interessante apresentada pelo HPS, é a maior capacidade de intumescimento do grânulo após a modificação, sendo atribuída novamente à redução de interações entre as cadeias do amido e, conseqüentemente, a facilidade de hidratação das moléculas. Os autores salientam que, majoritariamente, a hidroxipropilação ocorre nas moléculas da amilose, tendo em vista que essas representam a fase amorfa do amido nativo, sendo mais acessível aos reagentes do processo.

Segundo Kim e Kaur, a reação de hidroxipropilação ocorre primeiramente no núcleo do grânulo do amido, onde os reagentes do processo de modificação se concentram em maior densidade (observar o “Hilo” da Figura 2.2). Assim que a reação se inicia, a modificação ocorre de dentro para fora do grânulo, acompanhada de um intumescimento gradual. Os autores observaram através de microscopia óptica e eletrônica que a superfície do grânulo se manteve intacta mesmo após a modificação, e somente com o aumento da substituição molar, foi possível observar o aparecimento de pequenas trincas e protuberâncias [48,54]. Porém, os autores explicam que, a reação de modificação ocorre a partir do núcleo do grânulo de amido nativo possivelmente porque o grânulo em si não é estruturalmente homogêneo, apresentando diferenças físicas e químicas em diversas regiões [48].

Foram caracterizados amido de batata modificado e não modificado, com relação à presença de amilose e amilopectina. Através de análises de hidrólises enzimáticas e catalíticas, perfis de eluição foram comparados e estudados, entre as amiloses e amilopectinas modificadas e não modificadas e pôde-se concluir que a amilose foi modificada mais extensamente que a amilopectina. Através de uma análise de ^1H RMN, os autores calcularam que o amido foi modificado com MS de 0,099, enquanto a porção de amilopectina apresentou 0,096 e a porção de amilose, 0,113. Como embasado pelos autores e já mencionado anteriormente, a modificação de hidroxipropilação ocorre inicialmente e preferencialmente na fase amorfa do amido, onde a amilose está presente. Já na amilopectina, a fase amorfa é composta pelos pontos de ramificação, onde o acesso é mais dificultado. Ainda, os autores salientam que, a presença dos grupos metílicos na molécula de amido, foram nas posições O2, O3 e O6, com razão de 69:18:12, respectivamente [56].

Em outra abordagem, autores avaliaram a influência do MS do amido de batata doce hidroxipropilado. Como mencionado na literatura prévia, hidroxipropilação facilita a plastificação do amido, via intumescimento do grânulo, pois as ligações inter e intramoleculares de hidrogênio são enfraquecidas. Adicionalmente, os autores observaram uma boa correlação do intumescimento com a MS, indicando possível interação. Além disso, a temperatura de

gelatinização, comumente chamada de T_P (do inglês, *pasting temperature*), apresentou menores valores, com a hidroxipropilação do amido, correspondente a maiores MS, sustentando a hipótese. Em uma última análise de resistência dos géis, os autores comentam que a alta MS promove menor retrogradação do amido, tendo em vista que esses materiais apresentaram menor rigidez. O enfraquecimento das ligações inter e intramoleculares, juntamente com a substituição dos grupos OH produzidos pela hidroxipropilação, sugere dificultar a retrogradação do amido [16].

Foram produzidos amidos hidroxipropilados com altos graus de substituição molar, entre 0,007 e 0,66. Dentre as amostras estudadas, os autores observaram que, quanto maior o valor de MS, mais claras eram as pastas de amido produzidas através da hidroxipropilação, podendo indicar uma retrogradação retardada nas amostras, devido ao maior impedimento estérico de reassociação das cadeias promovido pela presença dos grupos hidroxipropil. Os autores observaram também que, conforme o maior MS, menores eram as temperaturas e entalpias de gelatinização obtidas via DSC, demonstrando que a presença de grupos hidroxipropil na estrutura, diminui as interações de hidrogênio intermoleculares, aumentando a mobilidade e permitindo a plastificação das cadeias mais facilmente. As amostras foram armazenadas por 7 dias em baixa temperatura (4°C) e sua retrogradação avaliada também por DSC, através da razão das entalpias produzidas antes e após armazenamento. Os autores observaram que altos graus de substituição inibiram a retrogradação, provavelmente relacionada a presença de grupos volumosos de hidroxipropil impedindo a movimentação das grandes moléculas de amilopectina a se rearranjarem. Baixos graus de substituição produziram razões de retrogradação com valores de 45, 42 e 33, enquanto altos graus apresentaram razões de 22, 10 e 0 [57].

As propriedades térmicas de amido de cana-de-açúcar com diferentes graus de substituição molar (MS), variando de 0,01 a 0,11, foram avaliadas na literatura. É possível observar por curvas DSC que, conforme aumenta-se o grau de MS, a T_P , bem como a entalpia desta transição, diminui, especialmente para a amostra com maior grau de MS (0,11). A T_P apresentou diminuição de até 9°C, quando comparada ao amido nativo, enquanto a entalpia de gelatinização (ΔH) apresentou diminuição de até 25%. Essas quedas observadas foram atreladas à capacidade da hidroxipropilação em afastar as cadeias da fase amorfa, promovendo menor interações intermoleculares fortes (ligação de hidrogênio) e, conseqüentemente, maior mobilidade ao material como um todo, demandando indiretamente menores energias necessárias para fusão dos cristalitos de amido nativo. Uma maior variação na temperatura de

início e fim de gelatinização ($T_{\text{onset}} - T_{\text{endset}}$) foi atrelada a maiores imperfeições dos cristalitos e heterogeneidades dos grânulos promovida pela modificação química, a qual impede que as cadeias se organizem de forma compacta pela presença do volumoso grupo hidroxipropil [58].

Diversos fatores podem afetar a capacidade de intumescimento do grânulo de amido nativo durante uma modificação química de hidroxipropilação, como por exemplo, o pH do meio, concentração e tipo dos sais utilizados na ativação alcalina e a quantidade de amido. Os autores mencionam que ionizar as hidroxilas em pH alto, pode promover maior quebra de ligações de hidrogênio, presentes intra e intermolecularmente no amido, o que promove o intumescimento do grânulo com maior facilidade. Foi utilizado Na_2SO_4 em um tratamento alcalino em amido nativo sob maiores temperaturas, que posteriormente foi hidroxipropilado. Foi constatado que este sal inibe o intumescimento do grânulo do amido, através de maiores temperaturas de gelatinização obtidas via DSC. Como resultado, os autores salientam que a condição de modificação utilizada promoveu mais facilmente a gelatinização, primeiramente na fase amorfa do amido, atingindo posteriormente a fase cristalina com maior facilidade, aumentando ainda mais a capacidade de intumescimento e gelatinização do grânulo. Complementarmente, por ter modificado em maior grau a amilopectina (fase cristalina do amido nativo), observou-se maior lentidão de retrogradação do tipo B para os amidos pré-tratados de forma diferente, tendo em vista a maior presença de grupos hidroxipropil volumosos nesta região, dificultando a reassociação das cadeias. Como visto, em alguns casos os grânulos de amido nativo se mantiveram intactos após a hidroxipropilação [15]. Em um artigo de revisão recente, os autores enfatizam essa observação através de diversos trabalhos [59]. Entretanto, também se observa em micrografias MEV, o desaparecimento do grânulo de amido nativo, sugerindo que o mesmo tenha sido destruído durante a reação de hidroxipropilação [60].

Autores observaram que a retrogradação de diferentes amidos de batata hidroxipropilados foi atrasada, em relação à amidos não modificados. Foi observado que amidos não modificados apresentaram retrogradação após 24 horas de armazenamento a frio, enquanto os amidos modificados mantiveram-se estáveis durante 5 dias de armazenamento. Para pastas e géis de amidos alimentícios, a retrogradação é medida através de um aquecimento e rápido resfriamento do material, com posterior armazenamento em baixas temperaturas. O amido que apresentar maior quantidade de água liberada, apresenta maior retrogradação. A presença de grupos hidroxipropil volumosos impede que as cadeias se compactem intensamente, sendo assim, expulsando menor quantidade de água intramolecular [54].

E por fim, autores observaram que, amidos com maiores quantidades de amilopectina (conhecidos como *waxy*, do inglês cera) apresentaram maior capacidade de intumescimento do grânulo. Neste trabalho, o amido de amaranto obteve um valor de 4,33 vezes a amostra controle, enquanto o amido de milho apresentou 2,54 vezes. Os autores comentam que a amilopectina possui nativamente uma maior capacidade de hidratação do que amilose, e estes efeitos foram mais proeminentes após a hidroxipropilação dos amidos. O efeito da amilose tem relação com um maior impedimento de penetração de moléculas de água na estrutura do amido, através de fortes interações intra e intermoleculares presentes nessa região [47].

A literatura acerca da hidroxipropilação em substratos de amidos de diversas fontes é rica, como observada nesta seção. Entretanto, até o limite desta revisão bibliográfica, nenhum substrato misturado de amido com material lignocelulósico foi encontrado, enfatizando o grau de inovação deste trabalho e fornecendo informações importantes sobre este material inovador.

2.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

De acordo com Fengel e Wegener, a celulose é a estrutura base de todas as plantas, podendo ser considerada então a mais importante substância natural produzida pela natureza. Juntamente com a lignina, a celulose é o recurso renovável mais abundante do planeta terra, sendo ambas as responsáveis pela estrutura resistente da madeira e das fibras naturais [61,62].

A celulose está distribuída na natureza desde organismos primitivos, como bactérias, até árvores e tunicados. A quantidade presente de celulose varia, desde fontes com altas quantidades de celulose, como o algodão e o bambu, até fontes com baixa quantidade, como as bactérias e musgos. A extração de celulose dessas fontes é realizada comumente através da remoção de diferentes moléculas presentes (gorduras, proteínas, pectinas etc.) com solventes orgânicos. Na madeira, são encontradas também substâncias como a lignina e polioses (esta última também chamada de hemiceluloses), as quais realizam papel estrutural de grande importância, e sua separação requer intensos tratamentos químicos, pois estão intimamente ligadas com as moléculas de celulose. Tecnicamente, a celulose possui funções importantes, como na fabricação de papel, fibras e filmes, sendo necessária a realização de diversos processos de extração para sua obtenção com alto grau de pureza [61].

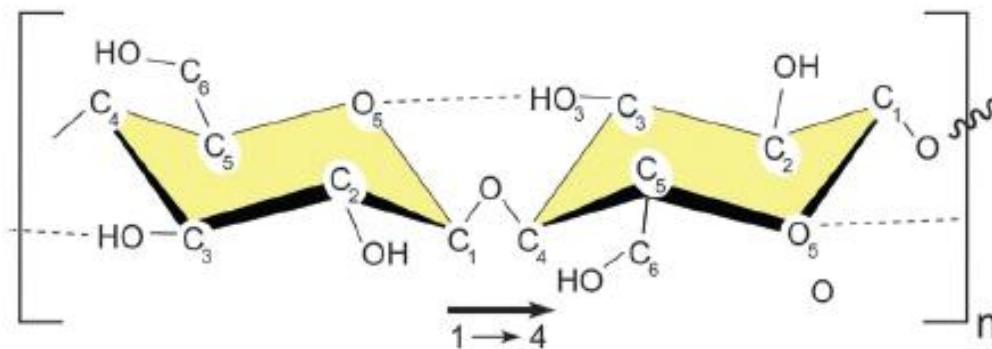
Somente no Brasil, em 2023, foram exportadas 18 milhões de toneladas de celulose, considerando todo tipo de matéria-prima, de acordo com a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ). Praticamente metade deste total (49%) tem como destino a China, principal parceiro comercial no setor, resultando em uma receita de US\$ 3,8 bilhões, seguidos pela Europa, com 24%, e América do Norte, com 14%. No primeiro semestre de 2024, já haviam sido produzidas

12,7 milhões de toneladas de celulose no país, representando um aumento de 5,9% com relação à 2023, o que enfatiza o tamanho do mercado celulósico no Brasil, que é o maior produtor do mundo [63].

2.2.1 A estrutura da celulose

Muito semelhante ao amido, a celulose também é um polissacarídeo composto por moléculas de D-glicose, amplamente produzida e utilizada comercialmente, formada por uma longa cadeia de unidades de repetição β -D-glicosídicas, onde uma molécula de D-glicose está a 180° do plano de outra e pode ser considerada a estrutura repetitiva da celulose [64], como também a celobiose [61]. Na longa cadeia da celulose, as unidades glicosídicas estão na forma de um anel com 6 carbonos, chamados de piranose. Esses anéis estão ligados entre si através do C-1 e C-4 por átomos de oxigênio (ligação glicosídica), conforme Figura 2.7. Um exemplo de ocorrência natural desta molécula é o algodão. Na madeira, uma das principais fontes de obtenção dos reforços, a celulose é encontrada em combinação com lignina e hemiceluloses [32,65–67].

Figura 2.7: a estrutura de ligação inter e intramolecular da celobiose, um dissacarídeo formado por duas moléculas β -D-glicose que se repetem.

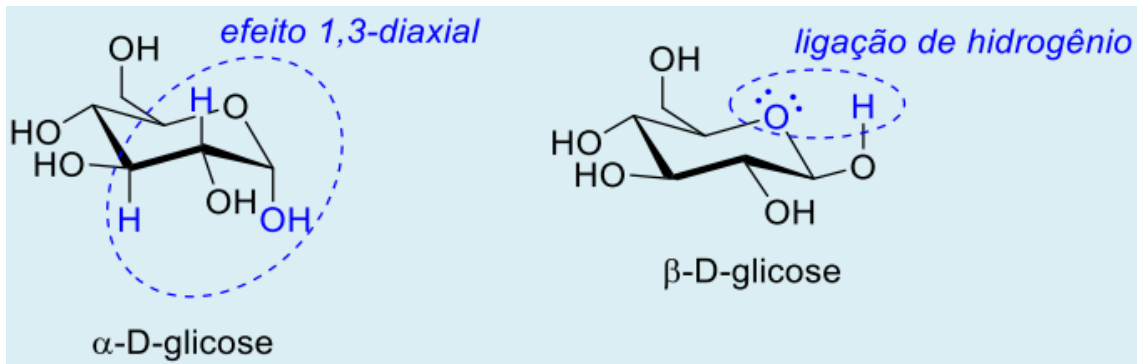


Fonte: [65].

A estrutura espacial da molécula da D-glicose é de grande importância tecnológica. A configuração β faz com que a celulose se estenda em uma linha reta mais facilmente, devido a menores impedimentos estéricos, pois a atração do grupo -OH pela ligação acetal do C5 torna o monômero mais compacto, tornando-a um bom material para formação de fibras, além da forte ligação inter e intramolecular entre os átomos de hidrogênio e oxigênio, resultando em um material axialmente resistente e com alta cristalinidade. Por conta da configuração de ligação na celulose, o grupo -OH está interagindo fortemente com o oxigênio do C5, aproximando-os

e compactando mais o monômero. No caso do amido, este grupo está interagindo fortemente com os hidrogênios dos carbonos 1 e 3, como pode ser observado na Figura 2.8 e Figura 2.9 [32,65–67].

Figura 2.8: molécula da D-glicose nas configurações α e β com foco para a maior interação intramolecular.



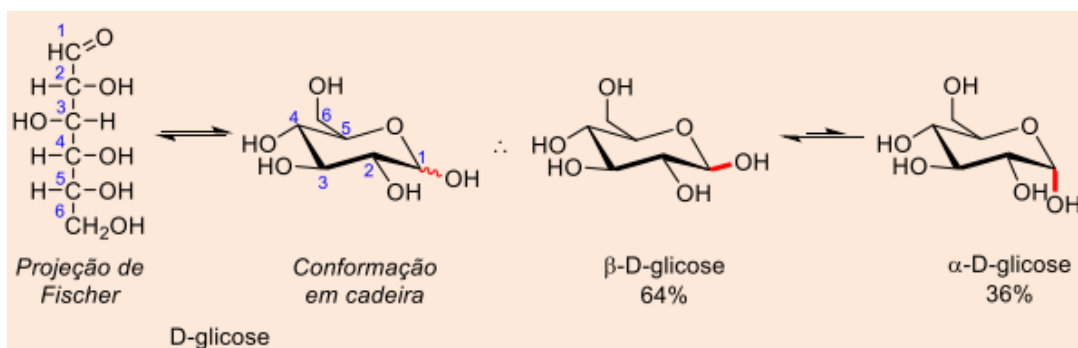
Fonte: [32].

A forte ligação de hidrogênio intramolecular presente na celulose é amplamente dominada pela configuração de ligação entre o O5 e o O3-H, como mostra a Figura 2.7, sendo esta configuração a maior responsável pela alta resistência axial da celulose. As outras ligações de hidrogênios presentes dentro dessas estruturas são responsáveis pela alta coesão da celulose [32,65].

Devido aos grupos laterais do anel piranose serem maiores que o hidrogênio, eles se estendem e sobressaem, facilitando as ligações de hidrogênio entre as cadeias. Por serem de alta energia, essas ligações fazem com que a estrutura molecular da celulose se compacte muito facilmente durante a biosíntese, apresentando regiões cristalinas fibriladas que posteriormente se agregam, formando as microfibrilas. Essas configurações estruturais e de ligação geram a alta resistência axial das fibras de celulose, naturalmente presente nas árvores, e insolúvel em diversos solventes, juntamente com a característica de não fundir e fluir como um polímero termoplástico. Uma mesma cadeia, devido ao seu grande tamanho, pode atravessar regiões cristalinas diferentes, i.e., regiões em que a mesma fibra está altamente compactada e organizada, e regiões desorganizadas (amorfas), chamadas de hemiceluloses, apresentando uma morfologia semelhante àquela descrita como miscela franjada. Essas regiões cristalinas podem ser extraídas, formando a nanocelulose [65,66].

As hemiceluloses, conhecidas por atuarem como um compatibilizante entre a celulose e a lignina, são moléculas de baixa massa molar com grau de polimerização entre 70 e 200, também encontradas em madeiras e fibras naturais. Sua principal diferença, com relação à celulose, é o tamanho de sua cadeia, essencialmente menor e com presença de ramificações. Podem ocorrer também heterogeneidades em suas ramificações, não necessariamente sendo um homopolímero de glicose. Por conta disso, sua estrutura é amorfa e solúvel em água, apresentando alto grau de intumescimento de suas fibrilas em contato com a umidade [61,62].

Figura 2.9: molécula da D-glicose em ambas as configurações α e β , referente ao grupo -OH e ao plano do C6.



Fonte: [32].

Reações nas moléculas de celulose são normalmente controladas por fatores estéricos, e não somente pela reatividade de seus grupos laterais, como as hidroxilas. Entretanto, sabe-se que as hidroxilas dos carbonos C-2, C-3 e C-6, assim como a ligação C-H, são sítios reativos do anel piranose, possibilitando a modificação química e inserção de moléculas de menor massa molar na cadeia de celulose, principalmente nos carbonos C-2 e C-3 [66].

A celulose possui quatro tipos diferentes de estruturas cristalinas, numeradas de I a IV. O tipo I é o encontrado naturalmente em plantas, árvores, bactérias e outros organismos. Sua estrutura é metaestável e pode ser transformada nos tipos II ou III através de modificação química e/ou térmica. A celulose II pode ser obtida por regeneração ou mercerização, e consiste em uma estrutura monoclinica usada na fabricação dos conhecidos produtos celofane, um filme transparente, e fibras têxteis sintéticas amplamente comercializadas. A celulose III pode ser obtida de ambas as celuloses mencionadas, através de tratamentos com amônia, e a celulose IV com subsequentes tratamentos térmicos [65].

Dependendo da fonte de obtenção, a celulose do tipo I pode ter diferentes polimorfismos coexistentes em diferentes proporções, uma estrutura triclinica ($I\alpha$) e uma monoclinica ($I\beta$). É

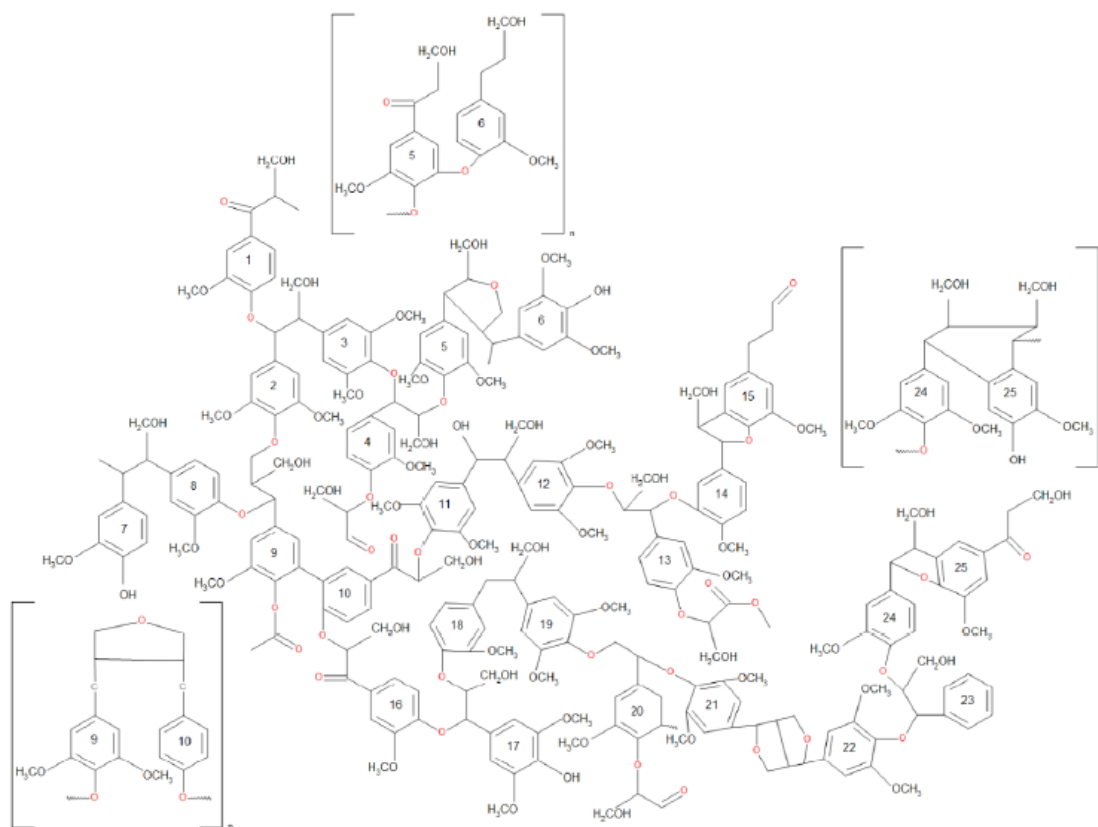
sabido que a estrutura I β da celulose apresenta uma rede de ligação de hidrogênio facilitada e com maiores energias, apresentando maior estabilidade, quando comparada a estrutura I α , fazendo com que as ligações de hidrogênio desta última estrutura se degradem termicamente mais fácil [65].

2.2.2 A lignina

Além da celulose e hemiceluloses, as fibras naturais e a madeira são constituídas por outra macromolécula, denominada lignina, a segunda estrutura polimérica natural de maior abundância. Encontrada na parede celular de madeiras e plantas, seu conteúdo varia de 15 a 40% nessas biomassas, dependendo da fonte. O principal papel nesses materiais é atuar como uma barreira à água, controlando seu transporte através das paredes celulares, mas também, protege os organismos de ataques biológicos externos. Nas fibras, atua como uma cola, ligando as diferentes regiões de celulose e hemiceluloses, fornecendo suas conhecidas propriedades de rigidez e alta resistência mecânica axial [62,68].

Estruturalmente, a lignina consiste em uma molécula amorfa de unidades fenil-propano sequenciais (Figura 2.10).

Figura 2.10: estrutura da lignina de faia.



Fonte: [67,68].

Horst Nimz comentou em 1974 sobre a baixa utilização técnica da lignina como um produto, o que ainda ocorre até os dias atuais [69,70]. A lignina é pobremente utilizada na produção de energia, através de incineração ou descartada no meio ambiente. Sua estrutura complexa de alta massa molar dificultava sua aplicação tecnológica, na tentativa de obtenção de compostos de menor massa molar para a indústria química. A grande quantidade de grupos fenil-propânicos foi comprovada experimentalmente no final da década de 40 e no trabalho de Nimz, a degradação da lignina em compostos de menor massa molar foi atingida. A partir de sua degradação ácida, propôs-se um pioneiro modelo estrutural da lignina de faia. Baseando-se nas proporções de tipos de ligação química entre seus componentes separados, o autor propôs que a lignina é composta por 25 unidades de grupos fenil-propano aleatoriamente distribuídos no espaço. A fórmula molecular da lignina é $C_{259}H_{281}O_{95}$ [68]. Pode-se observar que a lignina difere de outros polímeros naturais, como os polissacarídeos acima descritos. Sua estrutura repetitiva e ligações intramoleculares são aleatoriamente distribuídas ao longo de seu volume, sendo assim sua representação uma média de todo seu volume.

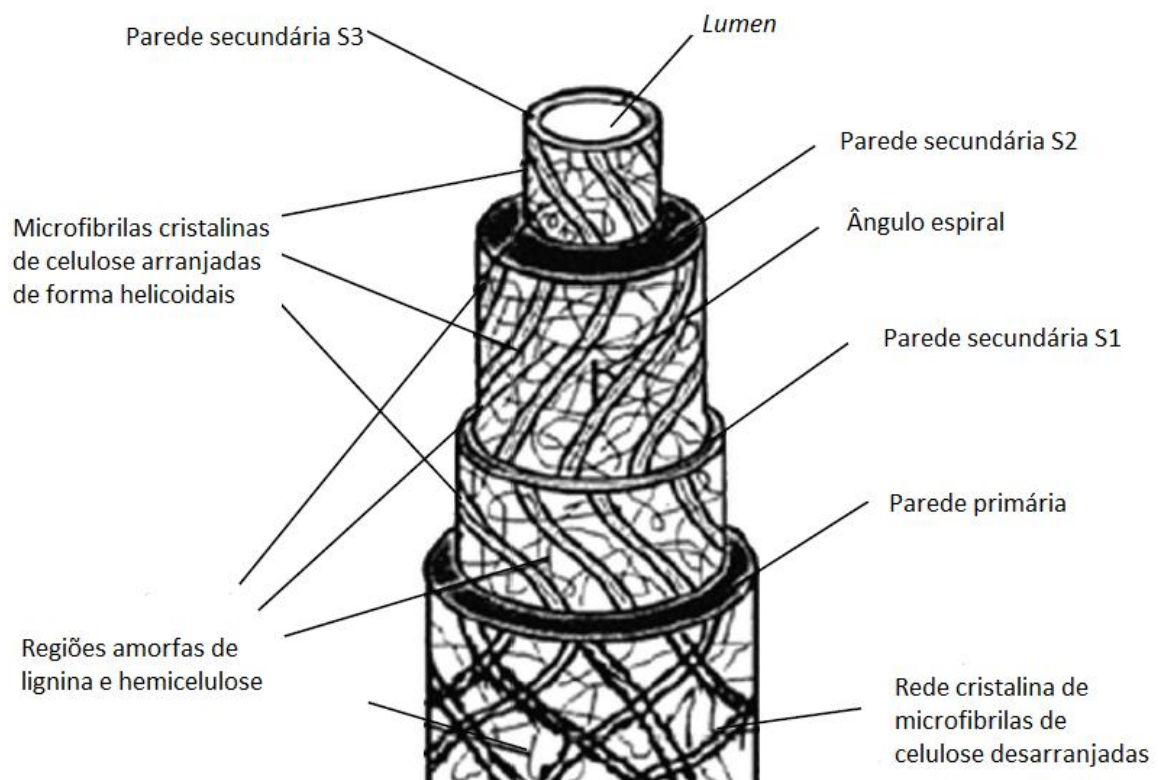
Alguns autores estudaram a transformação de lignina em polióis e obtenção de poliuretanos. Os autores mencionam que a maior fonte de resíduo de lignina é a indústria de papel sulfite e Craft. A quantidade de OP utilizada variou de 1 para 9 vezes maior que a quantidade de lignina, em massa. A avaliação da reação realizada foi feita via FTIR, onde observou-se as típicas bandas de -CH, -CH₃ e C-O aumentarem, nas regiões respectivas de 2971, 1458, 1373 e 1107 cm⁻¹, assim como na observação via ¹H RMN das ligações -CH₃, -CH₂, e -CH em 1,1, 3,5 e 3,8 ppm. Através do poliálcool obtido, os autores obtiveram sucesso na produção de espumas rígidas de PU, com boas propriedades térmicas e estabilidade dimensional [49].

2.2.3 A estrutura das fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas normalmente são classificadas de acordo com sua origem e agrupadas em determinados tipos, como por exemplo, folhas, sementes e frutas. Algumas fibras mais comuns são as de algodão, juta e sisal, por exemplo. As fibras de celulose são compostas normalmente por microfibrilas de celulose em morfologia helicoidal, unidas por uma matriz amorfa de lignina. A lignina mantém moléculas de água nas fibras, agindo como uma proteção biológica, e dá sustentação à planta, fornecendo maior rigidez estrutural. As hemiceluloses,

encontradas também em fibras naturais, atuam como um compatibilizante entre a celulose e a lignina. A propriedade mecânica da fibra, bem como sua estrutura, é influenciada pelo local, clima e idade do cultivo da planta. Toda fibra lignocelulósica possui uma estrutura complexa multiníveis, conforme Figura 2.11, consistindo em: i. uma fina parede externa; ii. uma parede secundária, feita de três níveis, onde o nível intermediário é o responsável pelas propriedades mecânicas da fibra [66].

Figura 2.11: estrutura multinível de uma fibra de celulose.



Fonte: Traduzido de [66].

Este nível intermediário é composto pelas microfibrilas de celulose helicoidal, oriundas de longas cadeias celulósicas. Há um ângulo entre a fibra e a orientação das microfibrilas na parede intermediária secundária conhecido como ângulo microfibrilar, o qual varia de fonte para fonte. As microfibrilas possuem diâmetro de 10-30 nm e possuem de 30-100 moléculas de celulose, orientadas, dando sustentação e, portanto, fornecendo resistência mecânica à fibra. Devido à sua estrutura, as fibras lignocelulósicas são comumente empregadas como uma fase de reforço em matrizes termoplásticas. Se tratando de materiais ecologicamente amigáveis, a

utilização de fibras naturais em matrizes biodegradáveis e/ou de fontes renováveis representa uma grande oportunidade na substituição de materiais sintéticos de origem fóssil, com elevada propriedade mecânica e interessantes propriedades para aplicações no setor de embalagens. Uma boa alternativa de obtenção de material lignocelulósico de baixo custo e fácil acesso, é no reaproveitamento de resíduos, como veremos na seção subsequente [66].

2.2.4 Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

Na região norte do Brasil, há um elevado consumo alimentício de açaí e, conseqüentemente, uma alta produção, atingindo valores nacionais em torno de 1 milhão e 700 mil toneladas em 2023 [24,71]. A maior parte deste material é descartado em aterros sanitários municipais e o restante fica sob responsabilidade de coletores [72]. Portanto, a possibilidade de fabricação de embalagens biodegradáveis a base de TPS reforçadas com resíduo de açaí representa uma solução de menor impacto ambiental e de valorização de resíduos ao mercado nacional.

Euterpe oleracea (Mart.), ou como é comumente conhecida, a palmeira de açaí, é uma espécie amplamente cultivada e consumida na região norte do Brasil, especialmente no estado do Pará. A fruta é arredondada e possui coloração escura, com tons de roxo e preto, e mede cerca de 10-12 mm de diâmetro, com sabor semelhante ao de framboesas e amoras. A principal forma de consumo da fruta é em polpa, normalmente extraída através do peneiramento do fruto, e servida como bebida, geleias, licores ou acompanhamento de comidas salgadas ou sorvetes. Seu endocarpo apresenta-se de forma arredondada e rígida, e é composto internamente pela semente. Sua floração e frutificação ocorrem durante o ano todo na região amazônica [19,73,74].

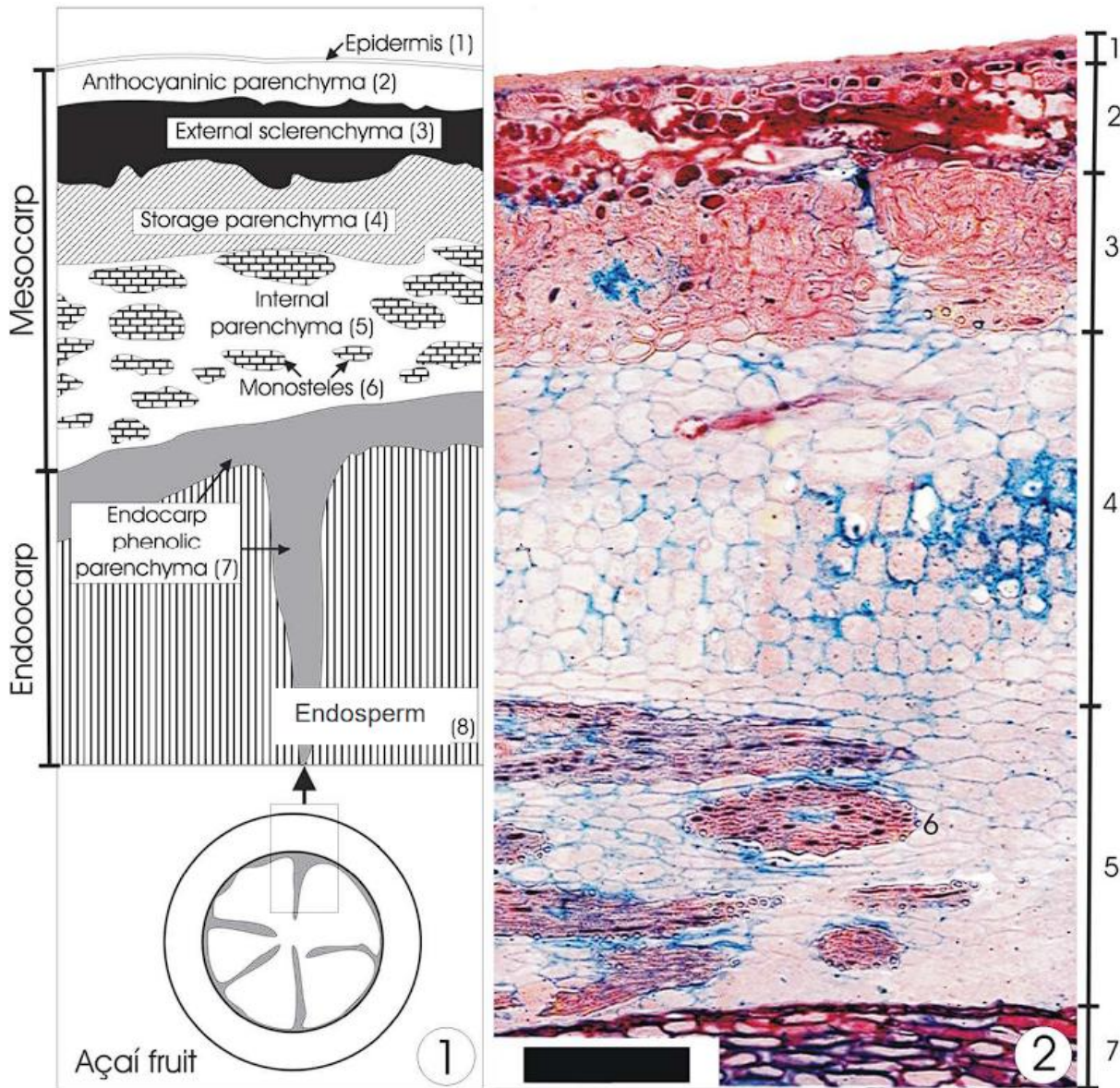
O alto consumo de açaí na região norte do Brasil leva à um grande volume de resíduo descartado. Segundo a literatura, aproximadamente, 15% da massa do açaí é transformada em polpa e consumida, sendo o restante descartado [74]. Com o aumento do interesse de utilização de materiais de fontes renováveis e/ou biodegradáveis, as fibras naturais vêm desempenhando papel importante na fabricação de materiais ambientalmente amigáveis com altas propriedades mecânicas, sendo as principais: juta, sisal, bagaço de cana etc. [4,10,18,75].

A Figura 2.12 apresenta uma representação gráfica da fruta de açaí e seus aspectos estruturais. O endocarpo do fruto é composto pelo endosperma e pelo parênquima fenólico, comumente chamados de caroço ou núcleo. Já o mesocarpo, comumente conhecido como polpa, é rico em antocianinas e possui 1 mm de espessura. É composto por diferentes camadas

de parênquimas e esclerênquima, envolto por uma fina epiderme. Para análise das diferentes anatomias da fruta, autores fizeram a remoção da polpa (epicarpo e mesocarpo) e do núcleo (semente e endocarpo) mecanicamente, com auxílio de banhos de água quente e secagem [74]. Após a remoção mecânica, 75% da massa retida nas peneiras era relacionada à semente com uma pequena camada de fibra, em torno de 5,3% da massa. Os autores mencionam que a maior quantidade de fibras está presente no parênquima interno da fruta, e que pôde ser observada na superfície do endocarpo após a remoção mecânica, na forma de pequenos cachos. Após a secagem sob temperatura de 105 °C dos núcleos, todo o parênquima interno foi desintegrado, restando somente as fibras. Com geometrias de 80 µm de diâmetro e 20 mm de comprimento, as fibras apresentaram grande quantidade de lignina, 33% e baixa quantidade de celulose, também 33%, quando em comparação com outras fibras lignocelulósicas comuns [20]. Os cachos de fibras retirados da superfície do endocarpo possuíam 37% de hemiceluloses e 8% de extrativos orgânicos. Tendo em vista a sua composição, os autores salientam a importância tecnológica e ambiental na utilização desses resíduos como fontes de reforços naturais para matrizes poliméricas biodegradáveis, na obtenção de biocompósitos com fibras naturais [74].

Figura 2.12: Aspecto estrutural da fruta de açai. Legenda: (1) endocarpo, (2) parênquima antocianínico, (3) esclerênquima externo, (4) parênquima de armazenamento, (5) parênquima

interno, (6) monósteles, (7) parênquima do endocarpo fenólico, (8) endosperma. A barra preta possui uma escala de 200 μm .



Fonte: [74].

Outros autores caracterizaram a polpa de açaí quanto a sua composição fitoquímica. Uma das possibilidades de uso da polpa de açaí é na produção de corantes, através da presença de antocianinas, um pigmento natural vegetal. Além disso, a composição fenólica do açaí pode apresentar também atividade antioxidante. Análises de Cromatografia Líquida de Alta Pressão (HPLC) resultaram na presença das antocianinas cianidina e pelargonidina. Já os polifenólicos predominantes no açaí encontrados em maior quantidade foram, em ordem decrescente, ácido

ferúlico, catequina, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido gálico, ácido protocatecuico, ácido elágico, ácido vanílico e ácido p-cumárico [76].

Em uma análise de HPLC, os autores confirmaram a presença de ácido tânico e vanilina, pela presença de picos de eluição nos minutos 5,16 e 8,28. Após a extração de nanocristais de celulose (CNCs) do resíduo de açaí, foram avaliados os difratogramas via DRX, onde pode-se observar a presença da fase cristalina da celulose tipo I em 2θ igual a 15,8, 22,5, 34,6°, podendo confirmar então que o resíduo de açaí é uma fonte em potencial para obtenção de nanocelulose [77].

2.2.5 Biocompósitos poliméricos com açaí

A utilização de açaí, tanto seu resíduo como sua polpa, apresentam resultados promissores na engenharia de materiais. Autores prepararam uma mistura de poliéster de PLA com poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) reforçado com fibras de semente de açaí (resíduo). Os resíduos do açaí foram secos e moídos em tamanhos menores que 125 μm e incorporados à mistura de PLA/PBAT por meio de um processo de mistura no estado fundido com rotores duplos, de L/D igual a 3:1,33. As propriedades térmicas estudadas via DSC sob atmosfera oxidativa mostraram que a presença de uma segunda fase dificultou a cristalização da matriz, observada pela diminuição da entalpia de fusão na análise DSC quando comparada à blenda sem reforço. Este resultado refletiu nas propriedades mecânicas do compósito, observando-se uma diminuição na resistência à tração e no módulo de elasticidade, e um aumento na alongação na ruptura. Complementarmente, foi possível observar via MEV que a adesão entre as fases era alta, pela ausência de porosidade e trincas, endossando as propriedades mecânicas inferiores obtidas [78].

A principal diferença observada na incorporação de fibras de açaí em uma matriz de borracha natural foi nas propriedades mecânicas. Nas composições com 5 e 10% de fibra de açaí, observou-se um aumento de 50 a 100%, aproximadamente, no módulo elástico dos materiais, aliado a uma alteração mínima na propriedade de alongação na ruptura, mantendo-se igual ou maior que 300%. Os autores salientam que os resultados obtidos em propriedades mecânicas e térmicas estão semelhantes com a literatura, comparado a incorporação de outras fibras naturais, como sisal e juta. No caso das propriedades térmicas, nenhuma perda de estabilidade foi notada com a incorporação das fibras de açaí. Entretanto, os autores observaram um aumento na absorção de umidade do compósito, tendo em vista que a matriz de borracha natural é hidrofóbica e as fibras são hidrofílicas [18].

Outros autores estudaram a incorporação de fibras de açaí em uma blenda de PLA/resina de pinus para aplicações em biocompósitos. Os materiais foram misturados manualmente e prensados para a preparação dos biocompósitos. Os autores observaram que compósitos com 7,5 e 10% em massa de fibras de açaí, apresentaram resistência à flexão ligeiramente maior, em comparação com os materiais de 0 e 5% em massa de fibras de açaí. Conforme observado nos resultados de ensaio mecânico, a presença de resina de pinus na matriz com a adição de uma fase de reforço de fibras de açaí diminuiu a propriedade de flexão do compósito, devido à falta de homogeneidade e má distribuição na matriz, quando comparado ao PLA puro, apresentando, aproximadamente, 5 a 15,7 MPa, respectivamente [79].

Ito e colaboradores processaram via extrusão convencional, uma mistura de polipropileno e polietileno (PP/PE) reforçada com fibras de açaí provenientes de resíduos agrícolas. Compósitos com 10 e 20% em massa de açaí, apresentaram diminuição na entalpia de fusão pela análise DSC, mostrando o efeito negativo das fibras na cristalização da blenda. Além disso, a presença de fibras de açaí reduziu o alongamento à ruptura dos compósitos, com maior módulo de elasticidade. Com relação às propriedades termomecânicas de deflexão térmica e amolecimento (HDT e Vicat), a presença das fibras de açaí potencializou levemente seus resultados, com aumento nos valores de 5 a 8°C, corroborando com uma estrutura mais rígida observada nos ensaios mecânicos [80].

Foi estudada a utilização de resíduos de açaí (fibras e sementes) como reforço para matrizes recicladas de polipropileno e poliestireno de alto impacto (HIPS). A matriz foi preparada através de um processo mecânico de reciclagem mecânica e prensada a quente com incorporação de 11% (m/m) de fibras de açaí. Com base na análise de FTIR, ambas as matrizes se mostraram bem preservadas, mesmo após o processo de reciclagem, sem evidência de degradação termo-oxidativa, por apresentarem espectros semelhantes antes e depois do processamento. Foi relatado que a presença de fibras naturais em matrizes poliolefínicas pode reduzir as propriedades mecânicas do compósito, devido às diferenças de polaridade entre os componentes, resultando em fraca adesão interfacial. Tal resultado pôde ser observado neste estudo, onde os compósitos de PP e HIPS com açaí apresentaram resistência à tração e resistência à compressão significativamente menores, em comparação com as composições sem reforço, uma diminuição que representa quase a metade dos valores originais. Este comportamento foi analisado através de micrografias obtidas por MEV, onde é possível observar delaminação ou arrancamento das fibras das matrizes, endossando a fraca adesão interfacial. Entretanto, a resistência ao impacto foi maior para as composições com a fibra de

açaí, mesmo sem nenhum tratamento químico para diminuir a hidrofobicidade das fibras, indicando maior interação interfacial entre esses componentes [81].

2.2.6 Modificação química em fibras lignocelulósicas

Um grande interesse tecnológico existe na compatibilização de fibras lignocelulósicas com polímeros hidrofóbicos, bem como diminuição da absorção de umidade das fibras. Portanto, modificações podem ser realizadas para aprimoramento destas propriedades.

Uma das estratégias que podem ser utilizadas como reação de modificação é a hidroxipropilação parcial. Este procedimento prioriza a modificação somente da superfície do material, mantendo seu interior intacto, promovendo um material com propriedades únicas. Um bom exemplo de utilização é em fibras celulósicas, amplamente utilizadas nos dias de hoje como um reforço biodegradável de alta resistência mecânica. Através da reação de hidroxipropilação parcial apropriada na superfície das fibras, pode-se aumentar a adesão entre as fases matriz e reforço, resultando em um material com propriedades mecânicas otimizadas, pois seu interior ainda se manterá com propriedades intrínsecas. Neste caso, são utilizadas menores quantidades de OP, pois a intenção não é a modificação do material em um líquido viscoso, e sim sua modificação superficial somente. Outro parâmetro a ser alterado são menores temperaturas e maiores tempos de reação, significando um consumo mais lento do OP [53]. A reação ocorre de forma semelhante à descrita em seções anteriores, tendo em vista que ambos os biopolímeros de amido e celulose possuem o mesmo monômero, a D-glicose.

Naturalmente, as fibras lignocelulósicas são incompatíveis com a maioria dos polímeros utilizados como matrizes em biocompósitos, como resinas termofixas e termoplásticos no geral, devido ao seu caráter polar e hidrofílico, resultado da presença dos grupos -OH em grande quantidade nos monômeros da D-glicose. A incompatibilidade gera biocompósitos de matriz apolar reforçados com fibras lignocelulósicas de adesão interfacial baixa, com propriedades mecânicas ineficientes para as aplicações a que se deseja, tendo em vista que a função das fibras eficientemente dispersas em uma matriz é a transferência de solicitações mecânicas em sua estrutura mais resistente [66].

Este obstáculo pode ser solucionado através de modificação química das fibras, como a modificação de superfície, aumentando sua rugosidade e diminuindo a absorção de umidade, ou uma modificação química estrutural, diminuindo a interação dos grupos -OH com as cadeias adjacentes e com as moléculas de água [12,14,66]. Alguns tipos de pré-tratamentos químicos das fibras podem limpar sua superfície, modificá-la quimicamente, reduzir a absorção de

umidade e aumentar a rugosidade da superfície. Alguns destes pré-tratamentos são a mercerização, sililação, benzoilação, copolimerização etc. No caso da copolimerização, a criação de um sítio reativo no monômero da D-glicose é, normalmente, realizada com tratamento alcalino, e ocorre nos carbonos C2, C3 e C6, podendo ocorrer polimerização de componentes de alta massa molar durante a modificação [66].

Foram comparadas modificações mecânicas e via hidroxipropilação na obtenção de papel com propriedades modificadas. Adicionalmente, os autores avaliaram a presença de água na reação de modificação, onde fora citado que a presença de moléculas de água auxilia no alcance do reagente aos grupos hidroxilas presentes nas microfibrilas. Baixa umidade ocasiona em um menor acesso a esses grupos, tendo em vista que a microfibrila se apresenta de forma mais compacta. Os graus de substituição obtidos pela reação de hidroxipropilação deste trabalho foram de 0,15 e 0,51, confirmados através de análise Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS). Através de uma análise de RMN, os autores puderam observar a presença do grupamento metil (CH_3), ocorrendo em 21 ppm, evidenciando a modificação realizada. Além disso, bandas como metileno e carbonila também foram identificadas, demonstrando o sucesso da esterificação também realizada. Verificou-se também que o índice de cristalinidade da celulose se manteve semelhante, mesmo após as modificações, o que indica uma estrutura microfibrilar preservada. Os papéis produzidos pelos autores apresentaram-se mais transparentes e com maior alongação sob ensaio de tração, quanto maior fosse o grau de substituição; e mais rígidos, quanto menor fosse a quantidade de umidade presente na estrutura [44].

2.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Apesar de ser amplamente estudado como um modificador para aplicações alimentícias, a hidroxipropilação pode produzir filmes de amido com alta alongação e transparência [46,47]. Foi observado na literatura que, conforme aumentava-se a razão molar de $[\text{OP}]/[\text{OH}_{\text{amido}}]$ do amido, mais termoplástica era a matriz observada do material. Baixas razões promoveram somente uma modificação estrutural dos grânulos nativos, enquanto altas razões transformaram o material em uma matriz termoplástica propriamente dita. Estas características podem ser observadas, principalmente, em micrografias obtidas via MEV, onde nota-se a maior presença de grânulos desestruturados em materiais modificados com menores razões de $[\text{OP}]/[\text{OH}_{\text{amido}}]$. Através de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), observa-se a banda de absorção do grupo metil (CH_3), presente somente após a reação, tendo em vista que

o amido não possui este grupo nativamente, confirmando sua ocorrência. Adicionalmente, os autores observaram também que o caráter hidrofílico do amido diminuiu, conforme aumentou-se a razão de modificação, através de curvas obtidas via Termogravimetria (TG), onde, materiais com maiores modificações perderam menos massa até 130°C, propriedade confirmada pelas medidas de ângulo de contato, onde o amido com maior modificação apresentou maiores ângulos (de 50 para 80°) [12].

Através da hidroxipropilação com baixo grau de substituição, os grânulos de amido são preservados e a remoção de subprodutos da reação é facilitada, diferentemente de quando a reação é realizada em amidos com consistência pastosa. Adicionalmente, os autores mencionam que a reação necessita de alta alcalinidade do meio, juntamente com sais que inibem o intumescimento do grânulo do amido, como por exemplo sulfato de sódio. Além disso, foi mencionado que os principais fatores que afetam a reação é a proporção de reagente e amido, quantidade de água no amido, duração da reação e concentração alcalina. O amido utilizado pelos autores foi do tipo comercial com grau de substituição igual a 0,1. Filmes via *casting* foram obtidos para posteriores caracterizações. Em análise de reometria cone-placa com tensão controlada, foi possível observar que, em baixas taxas de cisalhamento, as amostras de amido produzidas pelo método de baixa temperatura (<40 °C) e sem sulfato de sódio apresentaram viscosidade significativamente maiores que as fabricadas em alta temperatura (>50 °C) e com sulfato de sódio, salientando a diferente estrutura obtida pelos amidos hidroxipropilados de maneiras distintas. Os autores comentam ainda que a presença de grânulos intumescidos pode ter efeito nestes resultados para a amostra preparada em altas temperaturas. Com relação às propriedades mecânicas, nenhuma diferença acentuada foi observada entre as diferentes fontes de amido estudadas (ervilha, batata e *amylomaize*). O filme com baixa quantidade de amilose não apresentou integridade para obtenção de filmes, sendo necessário a utilização de sorbitol como plastificante. Todos os filmes hidroxipropilados de amido de batata apresentaram aumento na fragilidade com o tempo [52].

A neutralização do meio catalítico de hidróxido de sódio com ácido cítrico (AC) modifica as propriedades mecânicas do TPS hidroxipropilado. Com a adição de 0,25% de AC, o pH das amostras diminuiu para 5,66 e a resistência a tração aumentou 35%, atingindo 6,56 MPa. Os autores sugerem que esta ocorrência se deve ao entrecruzamento proporcionado pelas moléculas de AC com o TPS hidroxipropilado. Conforme diminuiu-se o pH das amostras, constatou-se degradação via acidólise. Os autores observaram também que a presença de 0,25%

de AC aprimorou a plastificação do amido, através das morfologias obtidas via MEV, onde observou-se menor quantidade de grânulos de amido nativo residuais [17].

A influência da massa molar na cristalinidade de amidos hidroxipropilados obtidos por *casting* também foi avaliada, com grau de substituição médio de 0,2. Os autores realizaram experimentos de DRX e DSC e obtiveram uma composição com significativo baixo índice de cristalinidade e entalpia de fusão cristalina. A amostra que apresentou o menor índice de cristalinidade foi a de maior massa molar, $1,6 \times 10^6$ g/mol, devido ao maior tempo necessário para essas moléculas se reorganizarem. Retrogradação foi observada em amostras de menores massas molares, em torno de 1h após o processamento, com o aparecimento de cristais do tipo B em difratogramas de raios-X. De acordo com os autores, mesmo após a modificação química, a baixa massa molar aumentou a tendência de aglomeração das cadeias, facilitando sua recristalização. Complementarmente, o aumento da intensidade do sinal do cristal do tipo B era diretamente proporcional à quantidade de umidade presente na obtenção da amostra e inversamente proporcional à temperatura de secagem do filme, onde maiores temperaturas inibiram o aparecimento deste tipo de cristal no filme. Os autores mencionam que a retrogradação destes tipos de amido estava relacionada com a habilidade e capacidade das moléculas se organizarem, podendo ocorrer em mais ou menos tempo devido ao seu tamanho [82].

Foram avaliadas as propriedades mecânicas de amidos com diferentes quantidades de amilose, comparado a um amido modificado por hidroxipropilação com 80% de amilose. Com relação ao módulo de elasticidade, foi observado que o amido modificado apresentou menores valores, comparado à mesma composição sem modificação. O módulo elástico foi de 190 para 145 MPa, sugerindo que esta modificação química promove menores interações intermoleculares através de impedimento estérico, tendo em vista que o grupo hidroxipropil inserido na cadeia é muito maior que a hidroxila, dificultando a formação de ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, prevenindo a aproximação das cadeias. Com relação à deformação na ruptura, o amido modificado apresentou maiores valores em relação ao amido não modificado de mesma composição, passando de, aproximadamente, 100 para 183%. Novamente, este comportamento está relacionado com a habilidade dos grupos hidroxipropil de afastarem as cadeias e promoverem menores interações intermoleculares, promovendo maior mobilidade das cadeias. Esta propriedade é de grande interesse para a indústria de embalagens, tendo em vista que determinados produtos requerem certa capacidade de flexibilidade. Essas observações estão atreladas ao maior grau de gelatinização observado para o amido modificado,

através de microscopia óptica de luz polarizada. Nesta análise, os autores observaram menor presença de grãos de amido nativos ou parcialmente gelatinizados, indicando que a modificação química realizada promoveu maior intumescimento e, conseqüentemente, maior grau de gelatinização. Adicionalmente, não foram observadas estruturas cristalinas do tipo V_H , características da rápida cristalização da amilose no amido modificado, diferentemente do amido não modificado, sugerindo que a hidroxipropilação pode impedir a recristalização da amilose em até 30 dias. Estruturas do tipo B foram observadas a partir do 5º dia de análise para todas as condições testadas neste trabalho [83].

Blendas com matriz de HPS (grau de substituição 0,11) foram preparadas, reforçadas com fibras de metilcelulose hidroxipropiladas (HPMC), ambas adquiridas comercialmente. A produção teve como plastificante o polietileno glicol (PEG) objetivando a produção de cápsulas para a indústria farmacêutica. Os filmes utilizados na análise foram produzidos via *casting*. A transparência das amostras foi avaliada por espectro UV e observou-se que o filme de HPS já se apresentava opaco, provavelmente relacionado a um início de retrogradação, conforme comentado pelos autores. Conforme aumentava-se a quantidade de HPS, a transparência diminuía, o que indica separação de fases devido à imiscibilidade do amido e celulose modificados. Isso é confirmado através do resultado de transparência da amostra pura de amido ser maior, em comparação às blendas com 20% de amido ou mais. Entretanto, através das avaliações das micrografias obtidas via MEV, nenhuma separação de fase aparente é observada, indicando que mesmo imiscíveis, a compatibilidade das fases é apropriada, principalmente pela presença de PEG como plastificante e dos grupamentos hidroxipropil. Com relação à umidade, a presença de HPS na blenda aumenta a hidrofiliabilidade do filme, conforme observado por maiores ângulos de contato em blendas com maior quantidade de amido, conseqüentemente, aumentando a quantidade de umidade nestes filmes, propriedade desejada para fabricação de cápsulas farmacêuticas. Já as propriedades mecânicas dos filmes mostraram que, a presença de HPS diminui a resistência a tração significativamente, com ganho em alongação, o que pode estar relacionado à maior sensibilidade estrutural quando na presença de umidade, conforme observado em análises de ângulo de contato previamente (ZHANG et al., 2013).

Os autores estudaram parâmetros de obtenção de um material bifásico monocomponente e suas propriedades. Trata-se de um substrato de celulose parcialmente hidroxipropilados, onde a superfície modificada fica com característica termoplástica, reforçada pelo seu interior não modificado, com característica fibrosa mantida. Em uma primeira etapa [14], os autores avaliaram os materiais que foram obtidos pela modificação proposta, com diferentes tipos de

fibras. Os autores realizaram a hidroxipropilação em reator autoclave com razão molar de 1, 3 e 5, com posterior remoção do homopolímero de OP (PPO) que se forma, através de lavagem soxhlet com n-hexano. Todos os produtos extraídos da lavagem foram caracterizados por FTIR, DSC e RMN, apresentando resultados típicos de PPO, conforme previamente descrito no trabalho de [51]. Com relação às fibras de celulose modificadas, foi possível observar via FTIR em todas as amostras analisadas, que as bandas de absorção das ligações -CH alifáticas apresentaram mudanças (regiões de 2970 e 1375 cm^{-1}), devido a presença do grupo metil (CH_3) do OP, antes ausente na molécula de glicose da celulose, e alterações na região de 1000-1100 cm^{-1} , relacionado a presença de ligações C-O, referentes à esterificação. Adicionalmente, neste caso, a modificação química com altas razões molares (3 e 5) promoveram uma queda significativa no índice de cristalinidade das amostras, passando de algo em torno de 84-92 para 25-61%. Os autores salientam que em baixas modificações (razão molar 1) o índice de cristalinidade não se alterou significativamente, de modo coerente ao encontrado na literatura, pois, a reação de hidroxipropilação ocorre inicialmente na porção amorfa, com posterior desestruturação completa. A avaliação dos resultados de DRX realizada pelos autores concluiu que, conforme aumentou-se a extensão da modificação (de 1 para 5), foi observada uma estrutura mais difusa via DRX, com diminuição da área sob a curva de região cristalina e com a aparição de picos menos definidos e mais largos. Os autores salientam que a modificação com razão molar de 5 é muito severa para a estrutura da celulose, não garantindo uma estrutura íntegra para obtenção de um material compósito. De fato, tal razão molar elevada é comumente utilizada [49–51] para obtenção de polioliol, e não de uma matriz termoplástica a base de carboidrato para obtenção de biocompósitos [41,57,58], onde a substituição molar fica entre centésimos e décimos de unidade (0,007 a 0,1). Tal fato é observado de forma clara nas micrografias MEV [14]. Em altas razões molares (3 e 5), a integridade da fibra é perdida após prensagem a quente, se transformando em uma fase termoplástica, diferente do comumente observado na literatura [46,59]. Em uma segunda etapa [13], foi avaliado o efeito do catalisador utilizado para iniciar a reação, sendo eles o KOH e o DABCO. Novamente, foram avaliados os PPOs removidos após modificação em reator autoclave. Segundo os autores, todos os produtos extraídos da lavagem foram caracterizados por FTIR, DSC e RMN, e apresentaram resultados típicos de PPO. Posteriormente, via FTIR, foi possível observar que em ambos os sistemas (KOH e DABCO) as alterações no espectro referentes à hidroxipropilação foram as mesmas, com aparições das bandas de -CH alifáticos e CH_3 , e um aumento na banda de absorção de C-O, conforme mencionado anteriormente. Nenhuma alteração específica do catalisador foi

mencionada pelos autores, assim como no ganho de massa após reação, onde os valores para ambos os sistemas foram similares. A maior diferença observada foi na análise de DRX, onde os autores avaliaram a estrutura da celulose após a modificação com razões molares diferentes (1, 3 e 5) e catalisadores diferentes (KOH e DABCO). Com relação ao KOH, fora observado novamente que, em razões molares altas (5), a queda no índice de cristalinidade é significativa, demonstrando-se uma condição agressiva às microfibrilas de celulose, passando de 85 para 25% de cristalinidade. Já na presença de DABCO, a estrutura cristalina foi preservada, mantendo-se em 70%, acompanhada de um difratograma com picos cristalinos definidos. Para menores razões molares (1 e 3), o KOH demonstrou uma leve maior preservação da estrutura cristalina. Via MEV, foi possível observar a superfície das fibras com início de característica termoplástica, porém sem diferenças acentuadas com relação aos catalisadores utilizados. Já após prensagem a quente, nota-se total característica de material termoplástico para a amostra modificada com razão molar 5 e catalisador KOH. Por fim, houve uma grande diferença com relação às propriedades mecânicas obtidas pelos diferentes catalisadores. Os materiais obtidos na presença de DABCO apresentaram significativos maiores valores de resistência a tração (25,7 MPa), alongação (5,09%) e módulo elástico (1,37 GPa), quando comparado aos materiais obtidos com KOH, apresentando 18,7 MPa, 3,74% e 1,41 GPa, respectivamente. Até onde se sabe, este trabalho é um dos primeiros a tratar de hidroxipropilação em matrizes diferentes durante uma mesma reação para obtenção de um biocompósito e produziu materiais com alta resistência mecânica, quando comparado à literatura recente de filmes de amido [40,85].

Alguns autores produziram filmes de amido com adição de polpa de açaí, visando a obtenção de embalagens antioxidantes para preservação de alimentos. A capacidade antioxidante medida para os filmes comestíveis de TPS com polpa de açaí foi de 150 $\mu\text{mol/Trolox g}$, significativamente maior que a literatura, conforme mencionam os autores. A permeabilidade de vapor d'água das amostras ficou em 0,36-0,40 $\text{gmm/m}^2 \text{hkPA}$ para os filmes com polpa de açaí, ligeiramente maior quando comparado ao filme controle de amido puro. Em conclusão, os filmes comestíveis de TPS com polpa de açaí apresentaram atividade antioxidante promissora, com retenção de antocianinas, aliado com uma ligeira maior hidrofobicidade o que aumenta a possibilidade de aplicações deste tipo de embalagem comestível [86].

Em outro trabalho, foram produzidos filmes de TPS com propriedades ativas, a partir de extratos e fibras celulósicas de café e arroz. De uma forma geral, os extratos oriundos de café e arroz produziram propriedade funcional nos filmes de TPS, observados através de atividades antioxidantes e antibactericidas com *L. innocua* e *E. coli*. Além disso, a adição de

fibras celulósicas de arroz e café promoveram mudanças nas propriedades mecânicas dos filmes de amido. Através de micrografias via MEV foi possível observar uma morfologia homogênea, principalmente na presença dos extratos, onde o mesmo atuou como um plastificante na obtenção da matriz. Adicionalmente, a presença dos extratos ajudou na distribuição e na adesão das fibras, o que refletiu diretamente nas propriedades mecânicas dos materiais. A presença das fibras aumentou significativamente o módulo elástico dos materiais e, conseqüentemente, reduziu sua elongação. A presença de extrato como plastificante ao invés de glicerol, aumentou a rigidez da matriz, observado através das propriedades mecânicas. Observou-se então que, a presença das fibras aumentou a resistência à tração, porém, a presença dos extratos aumentava sua fragilidade, influenciando na propriedade final do material. A formulação plastificada com 70% de glicerol e 30% de extrato foi a que apresentou maior módulo elástico, sendo este influenciado diretamente pela quantidade de fibra celulósica, quanto maior, maior o valor de módulo. A presença de ambas as fibras de arroz e café aumentaram as propriedades mecânicas de resistência a tração e módulo elástico das matrizes, com pequena diferença entre elas. Ainda, a presença de extratos como plastificantes diminuiu a permeabilidade de vapor d'água e oxigênio dos filmes. Nas amostras que não possuíam extratos, os valores foram significativamente maiores. Os autores atribuem que isso pode estar relacionado com um efeito de reticulação causado pela presença de extratos fenólicos com as hidroxilas abundantes do amido. Já a presença de fibras na estrutura pode dificultar o caminho de absorção das moléculas de oxigênio e água, mas com um efeito menos significativo, exceto a amostra com fibra de arroz. Com relação às propriedades térmicas de decomposição e T_g , os autores não observaram nenhuma mudança significativa com a adição de extratos e/ou fibras celulósicas de ambas as biomassas de café e arroz [6].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os principais materiais utilizados neste estudo, seguido das técnicas utilizadas para caracterização de todos os materiais adquiridos e produzidos. A Figura 3.1 apresenta um resumo das caracterizações realizadas.

Figura 3.1: principais caracterizações para cada material produzido neste trabalho.

Amido	<ul style="list-style-type: none">· Massa molar e teor de amilose· Umidade· FTIR, DSC, DRX e MEV
Açaí	<ul style="list-style-type: none">· Composição lignocelulósica· Umidade· FTIR, DRX e MEV
Materiais modificados	<ul style="list-style-type: none">· FTIR, RMN, AE· DRX, MEV, TG e DSC
Filmes	<ul style="list-style-type: none">· Ensaio de tração e ângulo de contato· FTIR, TG, DRX e MEV

Fonte: elaboração própria.

Nos subcapítulos seguintes, maior ênfase e detalhamento sobre cada técnica são fornecidos.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na realização deste trabalho foram:

- Resíduo de açaí coletado diretamente dos batedores (Amapá, Brasil)
- Fécula de mandioca (Pinduca Indústria Alimentícia, Brasil)
- L- α -Lisofosfatidilcolina de gema de ovo (Sigma-Aldrich, EUA)
- Óxido de Propileno 99% (Sigma-Aldrich, EUA)
- Hidróxido de potássio em pastilhas P.A. (Êxodo Científica, Brasil)
- N-hexano \geq 98% (Sigma-Aldrich, EUA)

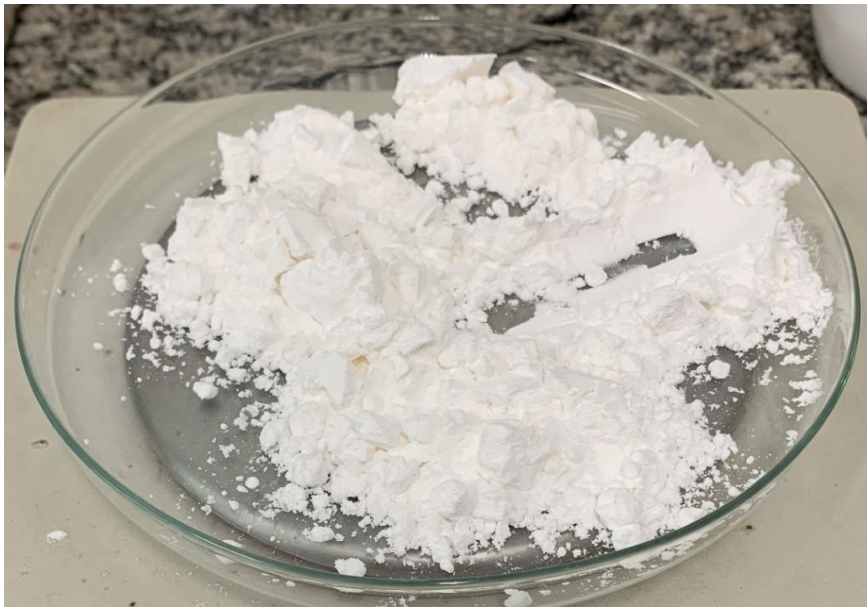
- Dimetilsulfóxido P.A. A.C.S. (Synth, Brasil).

Todos os reagentes utilizados possuem pureza analítica.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO

Tendo em vista que o amido utilizado neste trabalho é comercialmente negociado para fins alimentícios (Figura 3.2), uma completa caracterização de suas propriedades físico-químicas foi realizada e está descrita nesta seção.

Figura 3.2: amido de mandioca nativo utilizado neste trabalho



Fonte: elaboração própria.

3.2.1 Massa molar viscosimétrica média

Com o objetivo de fornecer informações sobre a massa molar do amido de mandioca utilizado neste trabalho, foi realizado o experimento de viscosidade intrínseca em solução de amido de mandioca com diferentes concentrações, diluído em solvente apropriado.

Para medição da massa molar viscosimétrica média, deve-se medir os tempos de eluição de soluções diluídas do material e do solvente puro, em um viscosímetro capilar. Esse tipo de experimento explicita a existência de uma relação entre tamanho de partícula (tamanho molecular) e viscosidade de dispersões coloidais (soluções macromoleculares) [87]. Calcula-se então, utilizando os tempos de cada solução diluída (t) pelo tempo de eluição do solvente puro (t_0) a viscosidade relativa (η_r), conforme Equação 1.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Eq. 1})$$

Posteriormente, calcula-se o valor de viscosidade específica (η_{sp}), através do valor de viscosidade relativa, conforme Equação 2.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (\text{Eq. 2})$$

A partir da razão de viscosidade específica pela concentração da solução (c), calcula-se o valor da viscosidade reduzida (η_{red}), conforme Equação 3.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (\text{Eq. 3})$$

Para o cálculo da viscosidade inerente (η_{iner}), utiliza-se novamente o valor da viscosidade relativa e da concentração, conforme Equação 4.

$$\eta_{iner} = \frac{(\ln*\eta_r)}{c} \quad (\text{Eq. 4})$$

E por fim, através do intercepto obtido por regressão linear entre a viscosidade reduzida e inerente, em função da concentração tendendo a zero (c=0), obtém-se o valor da viscosidade intrínseca ($[\eta]$), conforme Equação 5.

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c_{c=0}} = \frac{(\ln*\eta_r)}{c_{c=0}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Com o valor obtido de viscosidade intrínseca, estima-se então a massa molar viscosimétrica média, pela Equação 6.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (\text{Eq. 6})$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, K e α são as constantes para um determinado sistema polímero-solvente e M é a massa molar.

Diversas concentrações de amido de mandioca, variando de 0,025 a 0,25 g/50mL, foram diluídas em solução de 90% dimetilsulfóxido (DMSO)/10% água destilada (v/v) sob agitação magnética por 1 hora. Os tempos de eluição foram obtidos através de um viscosímetro Cannon-Fenske tamanho 100, posicionado em um banho termostático de água sob temperatura ambiente de 19 ± 2 °C. Foram realizadas diversas medições para uma média de 3 tempos para obtenção dos valores de viscosidade reduzida, a qual foi plotada *versus* concentração (g/mL) e os dados extrapolados a zero por regressão linear pela equação de Huggins, onde o valor de viscosidade intrínseca é obtido pela intersecção e substituído na equação de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada

(Equação 6). Este método é descrito na literatura [87] e utilizado por diversos autores na literatura para medição de massas molares de diversos tipos de amido [88–90].

As constantes K e α utilizadas neste trabalho foram $2,16 \times 10^{-3}$ e $0,67$, respectivamente, e estão relacionadas ao par polímero-solvente utilizados.

3.2.2 Determinação do teor de amilose do amido de mandioca

Para a determinação do teor de amilose, utilizou-se a técnica descrita em diversos trabalhos [27,31,91].

Foi utilizado um equipamento de DSC da TA Instruments modelo Discovery 25 equipado com um refrigerador RCS90, calibrado com índio metálico. O amido foi mantido em estufa de secagem durante 24 horas a 65°C , com posterior aumento de temperatura para 105°C durante 3 horas. Foi utilizada uma balança de precisão para quantificar três miligramas (3mg) de amido nativo seco e misturar em solução de $10 \mu\text{L}$ contendo 2% p/p de L- α -Lisofosfatidilcolina com água deionizada. A mistura foi inserida diretamente no cadinho de alumínio hermeticamente selado para o ensaio, sendo a referência composta por $10 \mu\text{L}$ de água deionizada. Armazenou-se as amostras por 1 hora e, posteriormente, o experimento foi realizado sob as seguintes condições: de 25°C até a fusão do complexo e isoterma de 2 minutos, seguida de um resfriamento até 25°C sob $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e isoterma de 5 minutos, com posterior rampa de reaquecimento e resfriamento nas mesmas condições [91]. Empregou-se N_2 como atmosfera inerte em fluxo de $50 \text{ mL}/\text{min}$.

Para o cálculo da porcentagem de amilose, foi utilizada a Equação 7:

$$\%amilose = \frac{\Delta_H \text{ amostra}}{\Delta_H \text{ padrão}} \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

O Δ_H padrão utilizado foi de $22,1 \text{ J}/\text{g}$, obtido através da literatura [92]. Os valores de entalpia da curva obtida foram calculados pelo software TRIOS e a linha de base utilizada foi ajustada em consideração ao início e ao fim de cada pico a ser medido. Os picos selecionados para medição foram em torno de 95 a 130°C , onde é comumente observado nas literaturas citadas acima.

3.2.3 Determinação da quantidade de umidade do amido

A determinação da quantidade de umidade no amido foi realizada através de um Medidor de Umidade por Infravermelho IV 2500 da marca Gehaka. O equipamento foi calibrado com padrões de massa. Utilizou-se 2g de amido no prato de pesagem, à 160°C durante 6 minutos. As amostras foram medidas em triplicata.

3.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise de infravermelho, as amostras foram previamente secas em estufa de secagem a 40°C durante 48 horas. O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer modelo Frontier equipado com um acessório de reflectância total atenuada (ATR). A varredura foi realizada de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras.

3.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para a análise de gelatinização do amido, o mesmo foi seco em dessecador durante 48h. Foi preparada uma pasta de amido e água destilada na proporção de 25/75% em massa, respectivamente, e posicionada em panela hermética de alumínio. Previamente ao ensaio, a amostra foi mantida em equilíbrio térmico durante 15 minutos em temperatura ambiente e aquecida até 100 °C sob uma taxa de 10°C/min para avaliação da gelatinização. O equipamento utilizado foi um TA Instruments modelo Discovery 25 equipado com um refrigerador RCS90. Os valores de temperatura e entalpia foram medidos pelo software TRIOS. A gelatinização ocorre normalmente na região de 65-85 °C na forma de um pequeno pico endotérmico.

3.2.6 Difração de raios-X (DRX)

Para a análise de DRX, foi utilizado um equipamento Shimadzu modelo XRD-6100 equipado com tubo de raio-X de cobre a 40,0 kV e 30,0 mA. A análise foi realizada a uma taxa de varredura de 2°/min e intervalo de 5 a 35 graus. Para a avaliação do índice de cristalinidade, foi utilizada a Equação 8 [92]. Os picos da fração cristalina foram considerados de acordo com a literatura [25].

$$X_C = \frac{A_C}{A_T} * 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

X_C = índice de cristalinidade;

A_C = somatória das áreas de todos os picos correspondentes a fração cristalina;

A_T = área total, referente à somatória de A_C com A_A (área do halo amorfo);

A medição das áreas do halo amorfo e a deconvolução dos picos cristalinos foram realizadas via software Fityk.

3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras secas em estufa de circulação de ar por 60°C durante 4h foram depositadas sobre fita de carbono e observadas por um Microscópio Eletrônica de Varredura Hitachi TM-3000, com filamento de tungstênio e intensidade de feixe de 15 kVa. Não houve metalização das amostras previamente à análise.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE AÇAÍ

Considerando que a matéria-prima utilizada neste trabalho é oriunda de resíduo da produção de açaí, o material apresentado na Figura foi completamente caracterizado por suas propriedades físico-químicas.

Figura 3.3: resíduo de açaí antes (a) e após (b) o processo de moagem.



Fonte: elaboração própria.

3.3.1 Determinação da composição lignocelulósica do resíduo de açaí e seu teor de cinzas

As amostras de resíduo de açaí, coletadas no Amapá, apresentavam-se na forma de pequenos galhos secos e do núcleo do fruto sem a polpa. O material foi triturado em moinho de facas até passarem por peneira com granulometria de 100 mesh e separados em: i. material triturado dos galhos e; ii. material triturado do núcleo. Para a determinação da composição lignocelulósica, foi utilizado o material triturado dos galhos (i), em triplicata, seco em estufa de circulação de ar durante 48h a 60°C, semelhante ao descrito na literaturar [93]. Definiu-se a utilização desta parte da fruta por conta de trabalho anterior, onde os autores salientam que esta camada fina de fibra possui composição lignocelulósica [74].

Para obtenção da composição de holocelulose, foram misturados 3g de resíduo de açaí moído e seco em meio aquoso (120mL de água destilada) e lentamente adicionados 3mL de ácido acético glacial e 7,5g de clorito de sódio. A mistura foi mantida em agitação magnética por 3h sob temperatura de 70°C. Posteriormente, as amostras foram resfriadas em gelo e filtradas, com auxílio de uma bomba de vácuo, para remoção da solução. Durante a filtração, as amostras foram lavadas com água destilada até a obtenção de fibras incolores. A massa restante após lavagem foi seca em estufa de secagem a 80°C por 24h e pesadas, obtendo assim a composição de holocelulose após remoção da lignina.

Para a obtenção da alfacelulose, aproximadamente 1g de holocelulose foi macerada lentamente em 20mL de solução de NaOH 17,5% e mantida em repouso por 20 mins. Posteriormente, a amostra foi filtrada com auxílio de uma bomba de vácuo e lavada com água deionizada e 20 mL de solução de ácido acético 20%, obtendo assim fibras incolores e/ou esbranquiçadas. Essas fibras foram secas em estufa de secagem durante 24h a 80°C e pesadas, para obtenção da alfacelulose.

Para a determinação do teor de cinzas do resíduo de açaí, foram pesadas e colocadas em forno mufla sob temperatura de 600°C durante 3h, um cadinho cerâmico contendo, aproximadamente, 5g de material triturado e seco. O teor de cinzas obtido é referente a massa remanescente no cadinho.

A biomassa deste material foi determinada em termos de sua composição percentual, com relação à massa, dos componentes lignina, hemiceluloses e alfacelulose. A determinação foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na norma TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) e as medidas foram realizadas em triplicatas.

Para obtenção do percentual de lignina insolúvel, foi utilizado um procedimento semelhante ao descrito em TAPPI T222 OM-02, que consiste em macerar 1g do material em 15mL de solução de H₂SO₄ (72%), manter em repouso por 24h e transferir para um balão de 1L de volume, acrescentando 560mL de água deionizada e deixado sob refluxo por mais 4h. Esta solução foi filtrada ainda quente em funil de Büchner e colocada para secar em estufa com renovação de ar a 60°C por 24h [94].

3.3.2 Determinação da quantidade de umidade do resíduo de açaí por infravermelho

A determinação da quantidade de umidade do resíduo de açaí moído foi realizada através de um Medidor de Umidade por Infravermelho IV 2500 da marca Gehaka. O equipamento foi calibrado com padrões de massa. Utilizou-se 2g de resíduo no prato de

pesagem, à 160°C durante 6 minutos. As amostras estavam previamente armazenadas em ambiente sem controle de temperatura e umidade. As amostras foram medidas em triplicata.

3.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise de infravermelho, as amostras foram previamente secas em estufa de secagem a 40°C durante 48 horas. O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer modelo Frontier equipado com um acessório de reflectância total atenuada (ATR). A varredura foi realizada de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras.

3.3.4 Difração de raios-X (DRX)

Para a análise de DRX, foi utilizado um equipamento Shimadzu modelo XRD-6100 equipado com tubo de raio-X de cobre a 40,0 kV e 30,0 mA. A análise foi realizada a uma taxa de varredura de 2°/min e intervalo de 5 a 35 graus. Para a avaliação do índice de cristalinidade, foi utilizada a Equação 9, conforme literatura [95].

$$Xc (Segal) = \frac{I_t - I_a}{I_t} \times 100 \text{ (Eq. 9)}$$

Onde I_t é a intensidade total do pico no plano (200) para celulose I_β em 22,5° e I_a é a intensidade do halo amorfo, detectado em 18,0°.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras secas em estufa de circulação de ar por 60°C durante 4h foram depositadas sobre fita de carbono e observadas por um Microscópio Eletrônica de Varredura Hitachi TM-3000, com filamento de tungstênio e intensidade de feixe de 15 kVA. Não houve metalização das amostras previamente à análise.

3.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS

3.4.1 Planejamento de experimentos e análise estatística

O planejamento de experimentos realizado foi fatorial completo 2³ com ponto central, variando os valores de razão molar (0,4, 0,6 e 0,8), quantidade de resíduo de açúcar (0, 5 e 10%) e temperatura de reação (115, 125 e 135 °C). Os efeitos combinados e únicos de cada variável foram posteriormente analisados via análise de variância (ANOVA), utilizando o software Minitab.

As composições a serem produzidas e caracterizadas estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: composições da matriz de TPS e designação das amostras.

Designação das amostras (níveis)	Temperatura (°C)	Razão Molar [OP/OH _{glicose}]	Teor de açúcar (% em massa do total)
T115 R04 (-1 -1 -1)	115	0,4	0
T135 R04 (+1 -1 -1)	135	0,4	0
T115 R08 (-1 +1 -1)	115	0,8	0
T135 R08 (+1 +1 -1)	135	0,8	0
T125 R06 F5 (0 0 0)	125	0,6	5
T115 R04 F10 (-1 -1 +1)	115	0,4	10
T135 R04 F10 (+1 -1 +1)	135	0,4	10
T115 R08 F10 (-1 +1 +1)	115	0,8	10
T135 R08 F10 (+1 +1 +1)	135	0,8	10

Fonte: elaboração própria.

3.4.2 Modificação química de hidroxipropilação em reator autoclave

A reação de hidroxipropilação foi realizada em um reator autoclave (Figura 3.4), equipado com um manômetro, resistências elétricas, controlador digital de temperatura e termopar.

Figura 3.4: reator autoclave utilizado na reação de hidroxipropilação (a) e resistência elétrica com controlador digital de temperatura (b).

(a)

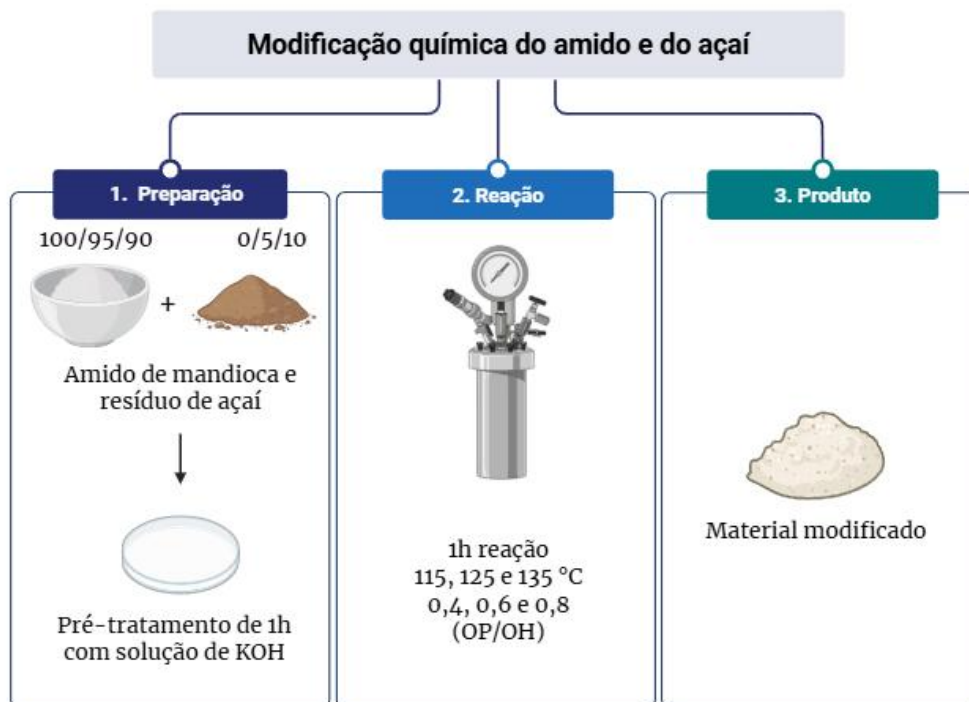
(b)



Fonte: elaboração própria.

Primeiramente, realizou-se um pré-tratamento para ativação das hidroxilas presentes na matriz de amido nativo e no resíduo de açaí oriundo da moagem dos galhos. Este pré-tratamento consistiu em solubilizar 20,2g de KOH em 50 mL de solução 1/5 de água destilada/etanol, e misturar em 20g de substrato (amido e resíduo de açaí) e secar a mistura em dessecador a vácuo. Após a ativação, o produto é misturado com OP 99% dentro do reator, com razão molar definida na Tabela 3.1, variando o volume de OP em 10, 15 e 20 mL para razões 0,4, 0,6 e 0,8, respectivamente. O reator foi selado e iniciou-se o aquecimento nas temperaturas pré-definidas de 115, 125 ou 135 °C, com acompanhamento do aumento da pressão e temperatura durante 1 hora. Logo após o resfriamento e abertura do reator, as amostras foram pesadas para avaliação do ganho de massa (GM), de acordo com o descrito em trabalhos e conforme Equação 10 [11]. Um esquema da reação está apresentado na Figura 3.5.

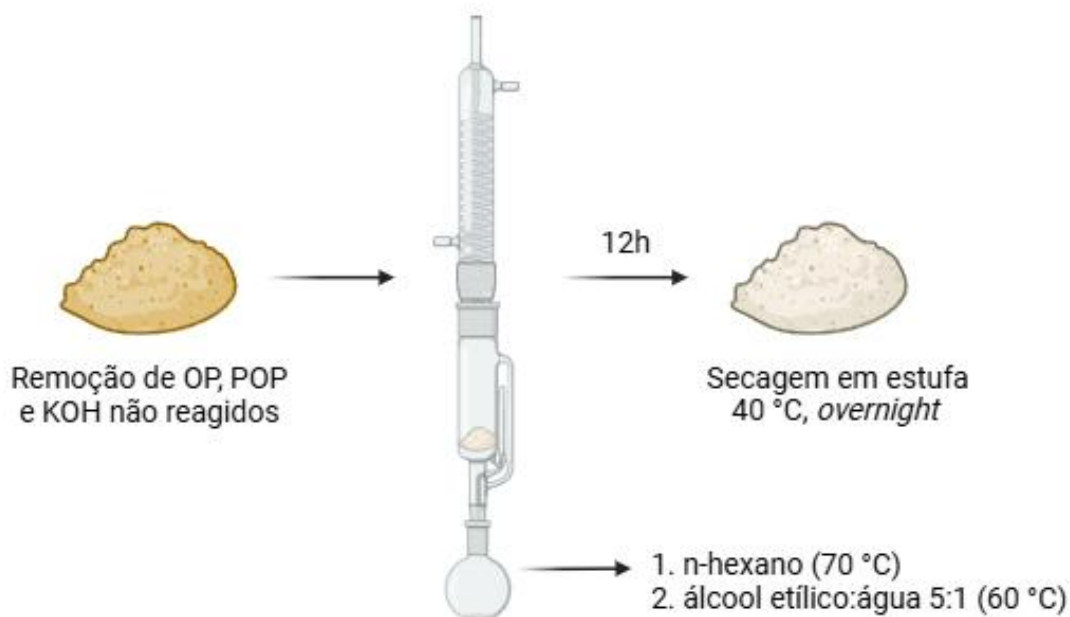
Figura 3.5: esquema da modificação química realizada no amido e no açai.



Fonte: elaboração própria.

Adicionalmente, suspensões de 1% de material modificado em água destilada foram preparadas para medição de pH. Para a remoção de KOH e OP não reagido, e do homopolímero de OP (PPO), os materiais foram submetidos a uma lavagem via soxhlet durante 12 h, utilizando n-hexano como solvente, seguido de uma secagem em estufa a 60°C durante 12 h. A retenção dos materiais modificados foi feita em papel filtro. Um esquema da lavagem está apresentado na Figura 3.6. A lavagem Soxhlet com solução etanol:água foi realizada previamente à obtenção de filmes, portanto os resultados apresentados na seção 4.3 são referentes aos materiais modificados após lavagem com n-hexano. Já na seção 4.4, os filmes foram fabricados a partir dos materiais retirados de lavagem Soxhlet com solução etanol:água.

Figura 3.6: lavagem Soxhlet para os materiais modificados utilizando n-hexano e solução de álcool etílico e água.



Fonte: elaboração própria.

As amostras foram pesadas antes e depois para avaliar a perda de massa (PM) após a lavagem e o resíduo da lavagem foi utilizado para caracterizar o POP via DSC. Todas as amostras foram fabricadas em triplicata.

$$GM \text{ ou } PM = \frac{M_f - M_i}{100} \text{ (Eq. 10)}$$

Onde GM e PM são o ganho e a perda de massa, respectivamente, M_f é massa final e M_i é massa inicial.

Adicionalmente, fora calculado o valor de GM real, descontando o valor de PM dos resultados iniciais de GM, conforme Equação 11.

$$GM \text{ real} = \left(\frac{M_f * \left(1 - \left(\frac{PM}{100} \right) \right)}{M_i} \right) * 100 \text{ (Eq. 11)}$$

3.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliação da efetividade da reação, foram realizadas análises de FTIR-ATR sob uma varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras nos materiais produzidos após lavagem, bem como no resíduo de lavagem. O equipamento utilizado para a análise dos materiais modificados sem resíduo de açaí foi um Perkin Elmer modelo Spectrum 100 equipado com um acessório de reflectância total atenuada (ATR) localizado no *Laboratory of process engineering for biorefinery, bio-based materials and functional printing* (LGP2/PAGORA) na *University of Grenoble Alpes*, França. O equipamento utilizado para a análise dos materiais modificados na presença de resíduo de açaí foi um Perkin Elmer modelo Frontier equipado com um acessório de reflectância total atenuada (ATR) localizado na Fatec Sorocaba.

Para análise quantitativa de estruturas de curto alcance, os espectros FTIR foram ajustados e normalizados para absorvância zero (0 A), seguidos de correção de linha de base usando uma linha reta na região espectral de 1200 a 800 cm^{-1} . Posteriormente, os picos dentro desta região foram deconvoluídos e otimizados usando a função de Bessel e a quantidade de ordenação de curto alcance em amido foi calculada pela razão de altura (medida a partir da linha de base) nas regiões próximas de 1047, 1035 e 1022 cm^{-1} , com base no essencialmente descrito por [37].

3.4.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido (^{13}C RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido (^{13}C RMN) para as amostras sem a presença de resíduo de açaí foi realizada em um espectrômetro Avance III Bruker configurado em 100 MHz com um kit de polarização cruzada com rotação angular (CP/MAS) a 298 K e velocidade de rotação de 12 kHz. Este ensaio foi realizado por Isabelle Jeacomine do *Institute de Chimie Moleculaire de Grenoble* (CNRS/UGA).

Para as amostras com resíduo de açaí, o ensaio foi realizado em um equipamento Avance III Bruker configurado em 100 MHz. Este ensaio foi realizado na Embrapa Instrumentação de São Carlos.

Em ambas as análises foi utilizada a técnica descrita na literatura para calcular o grau de substituição (DS), consistindo na razão entre a integração do pico de metil, e à integral do pico do C1 da unidade de d-glicose do amido, previamente normalizada [44].

3.4.5 Análise elementar (AE)

As análises elementares de CHNS e de O foram realizadas utilizando um equipamento Thermo Finnigan Flash EA 1112, ambos operando a 970 $^{\circ}\text{C}$ em ambos os fornos sob atmosfera

de hélio. As amostras foram analisadas pelo menos duas vezes. O grau de substituição (DS) foi calculado com base na literatura [96], de acordo com a Equação 11.

$$DS = \frac{6 \times M_C - \%C - M_{AGU}}{M_S \times \%C - M_C} \text{ (Eq. 11)}$$

Onde M_C é o peso molecular do carbono na unidade de anidroglicose, $\%C$ é o teor relativo de carbono obtido pela análise elementar, M_{AGU} é o peso molecular da unidade de anidroglicose, e M_S é o peso molecular da molécula substituída.

3.4.6 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada em equipamento Shimadzu modelo XRD-6100 equipado com tubo de raio-X de cobre a 40,0 kV e 30,0 mA, com intuito de avaliar o índice e os tipos de cristalinidade em períodos diferentes das amostras produzidas, tendo como objetivo principal a avaliação da retrogradação do amido e da morfologia do resíduo de açaí pós modificação. O intervalo de medição utilizado foi de $2\theta = 5$ a 35° , com velocidade de $2^\circ/\text{min}$. As amostras foram mantidas em ambiente com temperatura e umidade relativa controlada, de 25°C e 75%, respectivamente, e após 15 dias, realizou-se novamente a análise.

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras sem resíduo de açaí foram previamente secas em estufa de circulação de ar por 60°C durante 4h foram depositadas sobre fita de carbono e observadas por um Microscópio Eletrônica de Varredura Hitachi TM-3000, com filamento de tungstênio e intensidade de feixe de 15 kVa.

Já as amostras com resíduo de açaí, o ensaio foi realizado nas instalações do LNNANO (CNPEM). As amostras foram previamente maceradas e posicionadas no suporte do equipamento utilizando fita de carbono. Foi realizado um recobrimento de filme de carbono com 10 nm de espessura em um equipamento LEICA/ACE 600. As imagens foram obtidas de um equipamento Thermo Fisher FEI QUANTA 650 FEG com uma tensão de aceleração de 3-10 kV. A coleta de mapas de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi realizada com resolução de 512x448 pixels, mostrando a distribuição dos elementos C, O e K.

3.4.8 Termogravimetria (TG)

A análise de termogravimetria foi realizada em um equipamento TA Instruments modelo SDT Q600. Aproximadamente 15mg de material foi posicionado no cadinho de sílica e aquecimento de temperatura ambiente até 700°C com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio.

3.4.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

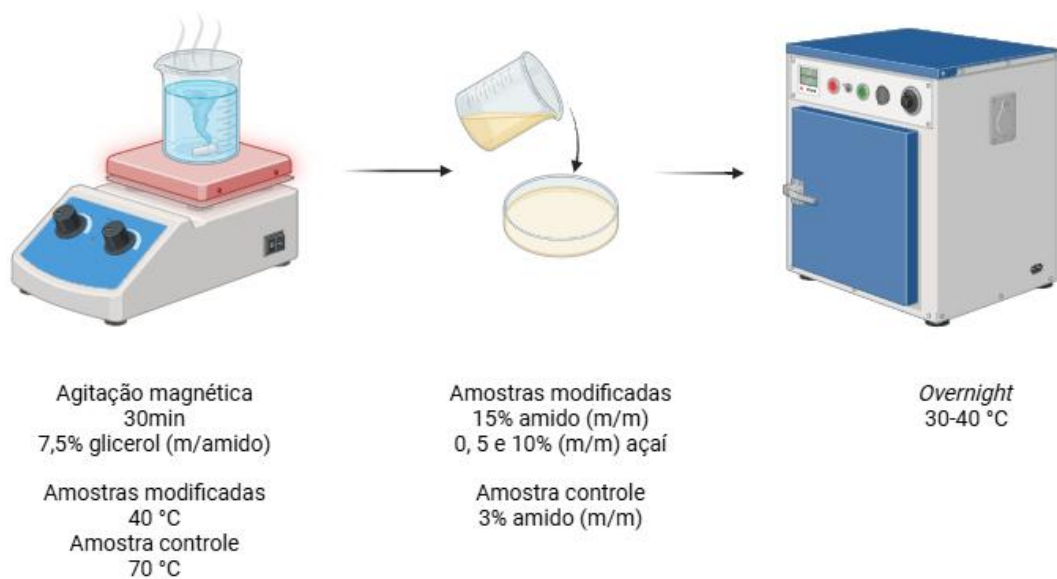
Análises de DSC foram realizadas em um equipamento TA Instruments DSC 25. As amostras modificadas e o amido nativo foram avaliados sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera controlada de N₂ com vazão de 50ml/min. Para as amostras modificadas, foi realizado uma varredura de -90 a 225 °C e para a gelatinização do amido, foi realizada uma varredura de ambiente até 100 °C. Os valores de temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, entalpia de fusão e temperatura de início de fusão foram identificados via software TRIOS. Os resíduos de lavagem foram analisados nas mesmas condições, com faixa de temperatura de -90 a 250 °C.

3.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.5.1 Obtenção dos filmes via *casting*

Amostras de material modificado foram solubilizadas em 20 mL de água destilada com concentração de 15% (m/m), 7,5% de glicerol (m/m à base de amido) a 40 °C e agitação magnética durante 30 min e suas designações seguem o mesmo padrão anterior, pois os materiais modificados após as reações de hidroxipropilação já continham o amido na forma desestruturada, e dispensaram a necessidade de aquecer a solução para gelatinização. A amostra controle foi preparada de forma diferente, já que neste caso o amido não estava gelatinizado, solubilizando 3% (m/m) de amido de mandioca nativo em 20 mL de água destilada e misturando-se com os mesmos 7,5% de glicerol (m/m) a 70 °C nas mesmas condições e é designada como NTV. As soluções resultantes foram adicionadas em placas de petri de silicone ou teflon e levadas à estufa para secagem sob temperaturas entre 30-40 °C.

Figura 3.7: *Casting* realizado para os filmes de amido nativo e modificado.



Fonte: elaboração própria.

Para a condição T135 R04 F10, foi utilizado o mesmo procedimento descrito acima, com a adição de 10% de ácido cítrico (em relação à massa de amido); e para a condição T135 R08 F10N, foi adicionado 10% (em relação à massa total) de resíduo de açai moído nativo (N), ou seja, sem modificação de hidroxipropilação, durante a solubilização do amido modificado em água destilada. A Tabela 3.2 sumariza as amostras produzidas.

Tabela 3.2: designação dos filmes produzidos com relação às quantidades.

Designação das amostras	Quantidade de material modificado (g)	Quantidade de glicerol (g)	Quantidade de açai não modificado (g)	Quantidade de ácido cítrico (g)
T115 R04	3	0,225	0,0	0,0
T135 R04	3	0,225	0,0	0,0
T115 R08	3	0,225	0,0	0,0
T135 R08	3	0,225	0,0	0,0
T135 R04 F10	3	0,225	0,0	0,3
T135 R08 F10N	2,7	0,202	0,3	0,0

Fonte: elaboração própria.

Ressalta-se que os materiais modificados utilizados para fabricação dos filmes foram lavados durante 12h em extrator Soxhlet com n-hexano, seguido de secagem e mais 8h em extrator soxhlet com solução de etanol:água destilada 5:1 (em volume), com intuito de remoção de excesso de materiais como OP, POP e KOH.

3.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de FTIR-ATR sob uma varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras nos filmes produzidos a partir de material modificado e nativo. O equipamento utilizado para a análise dos materiais modificados sem resíduo de açaí foi um Perkin Elmer modelo Spectrum 100 equipado com um acessório de reflectância total atenuada (ATR) localizado no *Laboratory of process engineering for biorefinery, bio-based materials and functional printing (LGP2/PAGORA)* na *University of Grenoble Alpes*, França. O equipamento utilizado para a análise dos materiais modificados na presença de resíduo de açaí foi um Perkin Elmer modelo Frontier equipado com um acessório de reflectância total atenuada (ATR) localizado na Fatec Sorocaba.

3.5.3 Ensaio mecânico de tração

Testes de tração dos filmes de material modificado sem a presença de resíduo de açaí foram realizados usando um equipamento Instron 5165, localizado no *Laboratory of process engineering for biorefinery, bio-based materials and functional printing (LGP2/PAGORA)* na *University of Grenoble Alpes*, França, sob velocidade de ensaio de 5 mm/min. Amostras de 50 mm de comprimento e 10 mm de largura foram preparadas de acordo com a norma ASTM D882 e testadas em temperatura de 22 ± 2 °C e umidade relativa de $50\pm 5\%$. A espessura variou de 100-300 μm , aproximadamente. Já os materiais modificados com a presença de resíduo de açaí foram realizados usando um equipamento Instron Emic 23-30, localizado no Parque Tecnológico de Sorocaba sob responsabilidade da PUC Sorocaba. A velocidade de ensaio foi de 5 mm/min, com distância entre garras de 20 mm e uma célula de carga de 500 N. Amostras de 50 mm de comprimento e 10 mm de largura foram preparadas de acordo com a norma ASTM D882 e testadas em temperatura de 22 ± 5 °C e umidade relativa de $50\pm 10\%$. Todas as amostras foram armazenadas previamente ao ensaio em ambiente de baixa umidade (dessecador com sílica) e temperatura ambiente próxima a 22 ± 5 °C.

3.5.4 Termogravimetria (TG)

A análise de termogravimetria foi conduzida de temperatura ambiente à 800 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de oxigênio em um sistema Mettler-Toledo TGA 2 com até 10mg de filmes posicionados em cadinhos de sílica. Este ensaio foi realizado no

Laboratory of process engineering for biorefinery, bio-based materials and functional printing (LGP2/PAGORA) na University of Grenoble Alpes, França.

3.5.5 Difração de raios-X (DRX)

Os experimentos de DRX foram realizados para monitorar a retrogradação do filme de material modificado usando um PANalytical X'Pert Pro MPD de 5 a 50 °, com comprimento de onda de 1,5418 Å e em dois períodos distintos, 7 e 14 dias após a produção do filme. As amostras foram armazenadas em temperatura ambiente de 22±5 °C e baixa umidade (dessecador com sílica). O ensaio foi realizado no laboratório *Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) na University of Grenoble Alpes, França.*

3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para observar as superfícies criogenicamente cortadas dos filmes feitos com material modificado sem resíduo de açá. O equipamento utilizado foi um FEI Quanta 250 FEG, operando sob 2,50 kV de tensão e localizado no laboratório *Plateforme de Microscopie Electronique (PMIEL) localizado no CERMAV/CNRS na University of Grenoble Alpes, França.*

3.5.7 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato para uma gota de água deionizada e diiodometano foram aplicadas na superfície dos filmes e foram medidas em um instrumento DataPhysics OCA20 em condições ambientais (20 °C e 20% de umidade relativa) localizado no *Laboratory of process engineering for biorefinery, bio-based materials and functional printing (LGP2/PAGORA) na University of Grenoble Alpes, França.* Os filmes foram colocados sobre o substrato (porta amostra) do equipamento. Uma gota de 5 µL de cada líquido foi despejada da ponta da seringa para a superfície da amostra e os ângulos de contato após 2s e monitorados. A média de pelo menos três medições foi calculada. A Tabela 3.3 mostra os componentes de energia de superfície dos líquidos de teste.

Tabela 3.3: componentes de energia superficial polar e dispersiva dos líquidos de teste

	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
Água	72,8	45,6	27,2
Diiodometano	50,8	0,0	50,8

Fonte: elaboração própria.

O método de Fowkes [97] calcula a energia superficial de um sólido combinando as equações de Young e Young-Dupré. Este método separa a energia da superfície em seus componentes dispersivos e polares (Equação 12). O processo envolve duas etapas: primeiro, o diiodometano (com um componente polar insignificante) é usado para determinar o componente dispersivo da energia superficial do sólido. Posteriormente, a água (com um componente polar significativo) é empregada para calcular o componente polar da energia superficial do sólido. O princípio da teoria de Fowkes é que a energia total da superfície é a soma dessas contribuições dispersivas e polares [98,99].

$$\frac{\gamma l(\cos\theta+1)}{2} = (\gamma l d)^{1/2}(\gamma s d)^{1/2} + (\gamma l p)^{1/2}(\gamma s p)^{1/2} \text{ (Eq. 12)}$$

Onde $\gamma l d$ e $\gamma l p$ são as componentes dispersiva e polar do líquido, respectivamente, e $\gamma s d$ e $\gamma s p$ são as componentes dispersiva e polar do sólido, respectivamente. Sendo então a energia de superfície total (γs) a soma das energias dispersiva e polar ($\gamma s d$ e $\gamma s p$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, os subcapítulos serão divididos em 4.1 Caracterização da matéria-prima de amido; 4.2 Caracterização da matéria-prima do resíduo de açaí; 4.3 Caracterização dos materiais modificados; 4.4 Caracterização dos filmes produzidos pelos materiais modificados. Desta forma, separa-se, inicialmente, a caracterização das matérias-primas dos resultados principais deste trabalho, que é a obtenção dos materiais modificados e, posteriormente, seus filmes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA

Devido à potencial aplicação industrial dos materiais, foi realizada uma caracterização completa, incluindo a análise de massa molar, umidade, teor de amilose, cristalinidade e temperatura de gelatinização para o amido, bem como composição lignocelulósica, teor de cinzas e umidade relativa para o resíduo de açaí. Essa abordagem detalhada foi crucial para compreendermos as propriedades físico-químicas mais relevantes para o desenvolvimento do trabalho e, conseqüentemente, para o sucesso do experimento.

A Tabela 4.1 apresenta um resumo das propriedades do amido que foram caracterizadas neste trabalho.

Tabela 4.1: propriedades do amido de mandioca nativo.

Quantidade de amilose	20,7%
Umidade relativa	15,05% ± 0,14
Massa molar viscosimétrica (M _v)	1,52x10 ⁶ g/mol
Índice de cristalinidade	45,2%
Temperatura de gelatinização	68,27 °C
Tamanho do grânulo	10,7±2,9 µm

Fonte: elaboração própria.

4.1.1 Determinação da massa molar viscosimétrica média

Com intuito de obter informações sobre a massa molar do amido de mandioca utilizado, foi realizada a medição de viscosidade intrínseca de diversas soluções de amido de mandioca diluídas em dimetilsulfóxido e água.

A Tabela 4.2 apresenta os dados de tempo de eluição por cada concentração do amido de mandioca.

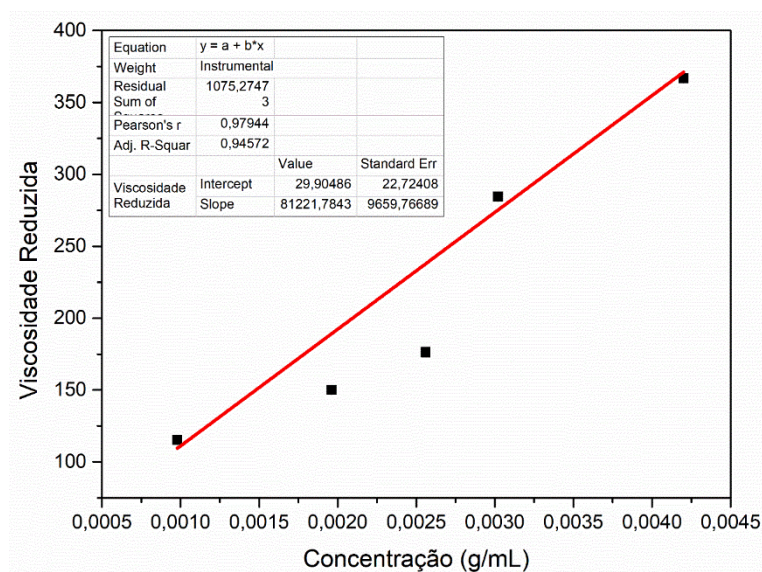
Tabela 4.2: tempos de eluição, média e desvio padrão das medidas de viscosidade de soluções de amido de mandioca.

Concentração (g/mL)	Tempo médio (s)	Viscosidade reduzida
Solvente puro	151,87±0,20	-
0,00052	164,62±0,54	161,49
0,00098	169,01±0,83	115,21
0,00196	196,53±1,64	150,05
0,00256	220,47±3,31	176,45
0,00302	282,33±0,85	284,46
0,00420	385,80±2,29	366,76
0,00524	395,15±2,81	305,71

Fonte: elaboração própria.

Na Figura 4.1 é apresentado o gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações, evidenciando a intersecção da regressão linear para o cálculo da viscosidade intrínseca. Nota-se que o valor de viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi de 29,90, sendo o intercepto da reta, e com R^2 próximo a 95%.

Figura 4.1: regressão linear de viscosidade reduzida por concentração para cálculo de massa molar viscosimétrica.



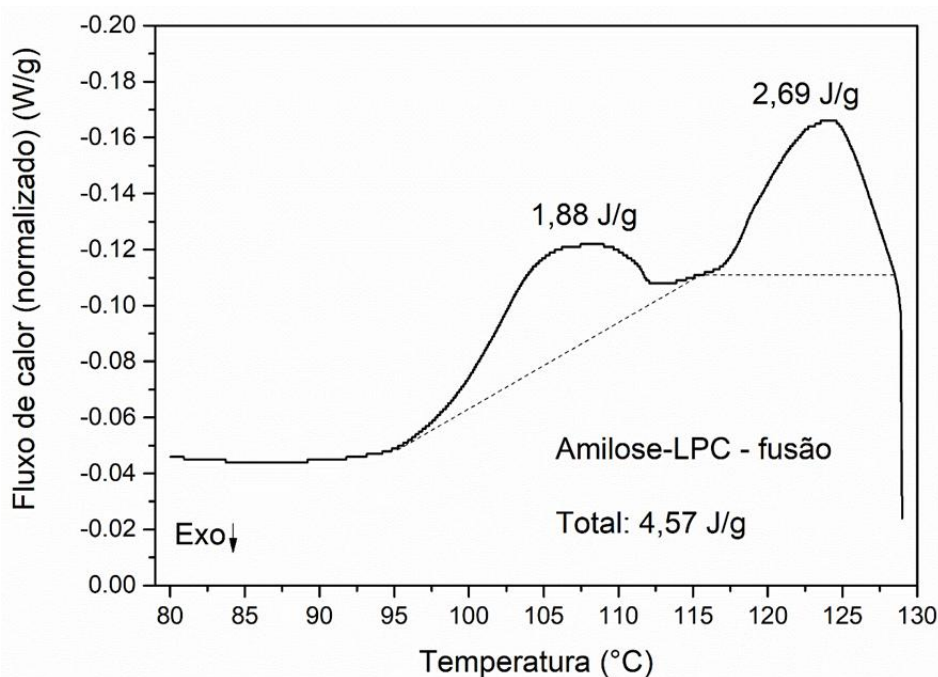
Fonte: elaboração própria.

O valor obtido de viscosidade intrínseca obtido foi de 29,90 (adimensional) e de massa molar de $1,52 \times 10^6$ g/mol, e estão de acordo com o comumente mencionado na literatura [3] para amidos em geral, calculados a partir das Equações 1-6 previamente descritas.

4.1.2 Determinação do teor de amilose do amido de mandioca via DSC

A curva de DSC referente ao evento endotérmico do complexo de amilose-LPC, utilizado na determinação de sua quantidade, está disposta na Figura 4.2.

Figura 4.2: DSC de primeiro aquecimento para o complexo de amilose-LPC utilizado na quantificação do teor de amilose e a linha de base utilizada no cálculo.



Fonte: elaboração própria.

Foi possível observar no primeiro aquecimento os picos endotérmicos, na região entre 105 e 124 °C, aproximadamente. Este evento térmico está relacionado com o complexo formado entre a molécula da amilose, presente nos amidos, e o fosfolípido L- α -Lisofosfatidilcolina [27,31].

A temperatura de ocorrência deste evento térmico está de acordo com a literatura, onde os autores mencionam também que alguns tipos de amido apresentam linha de base não definida, principalmente observável no reaquecimento [27]. Outros autores mencionam a aparição de um “ombro” juntamente ao pico do evento térmico do complexo, o qual pode estar relacionado com a formação de estruturas cristalinas de diferentes graus de organização, resultando na fusão do complexo em diferentes temperaturas [31].

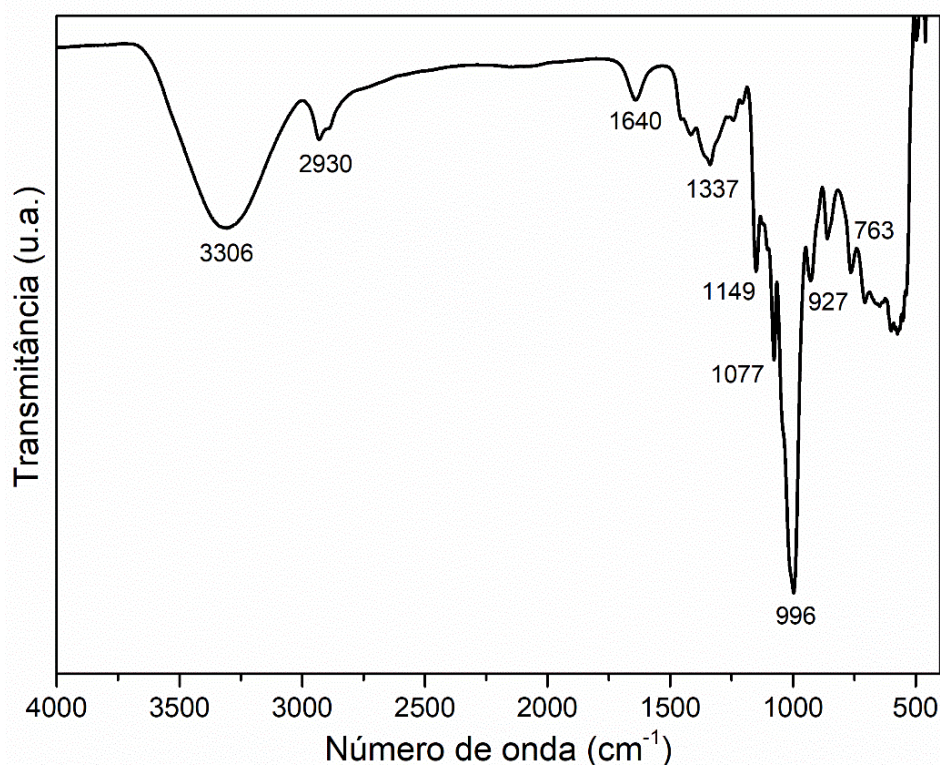
Foi utilizada a Equação 7, descrita na seção de metodologia, para determinar a quantidade de amilose presente no amido de mandioca utilizado como matéria-prima deste trabalho, encontrando o valor de 20,7%.

A quantidade de amilose de 20,7% obtida por esta caracterização está similar aos valores apresentados pela literatura, que menciona teores de 19 e 18,2%, para amidos de mandioca de diferentes produtores [31,91].

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR do amido nativo está apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.3: espectro de FTIR do amido de mandioca nativo.



Fonte: elaboração própria.

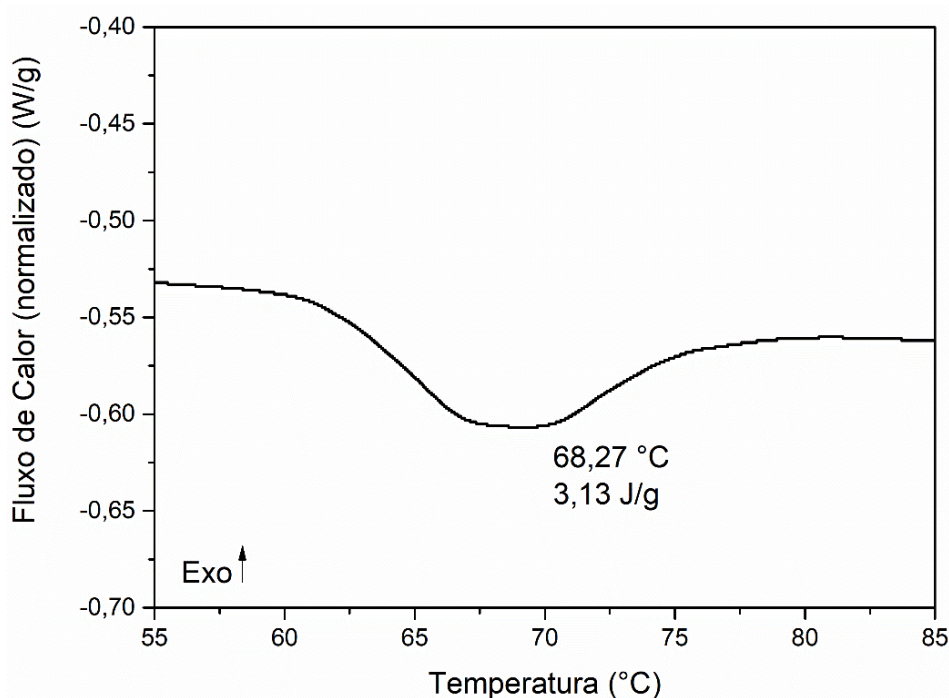
Pode-se observar o estiramento da ligação O-H, com uma larga banda na região de 3306 cm^{-1} [17,100,101]. A banda dupla localizada na região de 2930 e 2886 cm^{-1} é referente as ligações C-H, e suas respectivas vibrações assimétricas e simétricas, enquanto as torções destas ligações podem ser localizadas na região de 1243 e 1206 cm^{-1} , respectivamente [17]. A banda na região de 1640 cm^{-1} está relacionada com a vibração de moléculas de água [17,100,101]. Em 1337 cm^{-1} localiza-se a banda de vibração das ligações C-H, seguida das bandas em 1149 e 1077 cm^{-1} , referente às ligações C-O, dos grupos C-O-H [6,100,101]. As bandas presentes em

927 e 763 cm^{-1} ocorrem devido às ligações C-O e C-O-C, respectivamente [6,100,101]. O espectro obtido nesta análise é característico de amido nativo.

4.1.4 Determinação da temperatura de gelatinização do amido via DSC

A temperatura de gelatinização (T_P) de uma pasta de amido nativo foi medida de acordo com o descrito [102] e está apresentada na Figura 4.4.

Figura 4.4: DSC do amido nativo e seus valores de entalpia e temperatura de gelatinização.



Fonte: elaboração própria.

A temperatura na qual a gelatinização ocorreu foi de 68,27 °C. Nesta temperatura, as moléculas de água em excesso quebram as ligações de hidrogênio intermoleculares e se associam com os grupos hidroxilas. Nesta etapa, ocorre a desestruturação do grânulo de amido nativo, como explicado em seções anteriores, tornando-o um material amorfo e termoplástico [3,33,35].

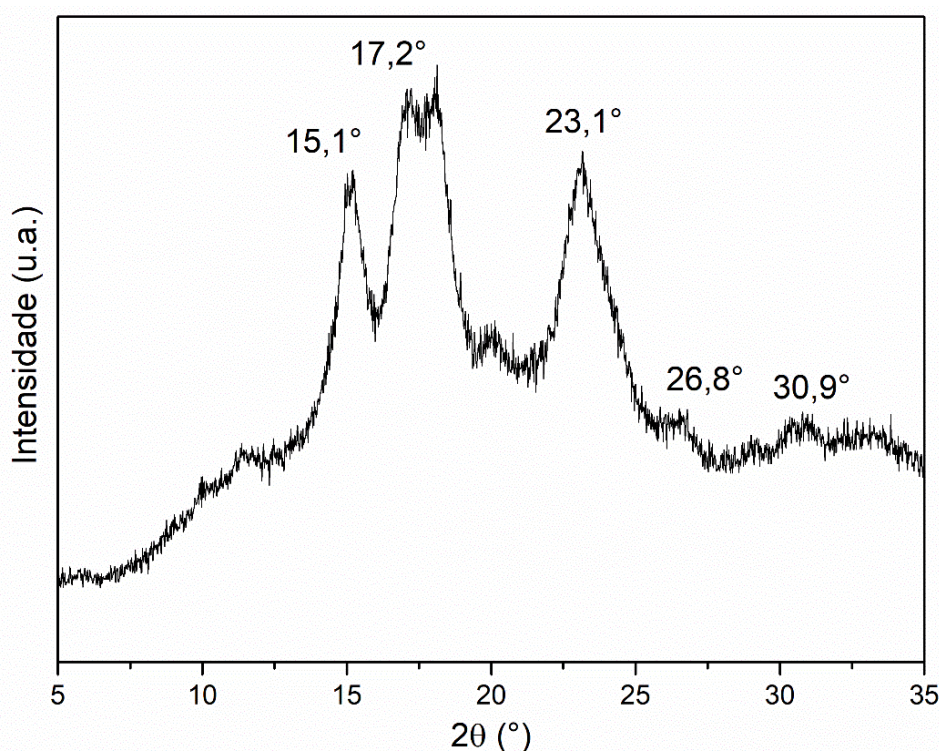
A temperatura de início de gelatinização (T_{onset}) é de 62,07 °C e a de fim (T_{endset}), 78,83 °C, ambas obtidas via software TRIOS, resultando em uma variação de temperatura de 16,76 °C e uma entalpia de gelatinização (ΔH_P) de 3,13 J/g. Os valores obtidos estão similares ao observado para amido de milho em [102], onde os autores avaliaram a gelatinização em diferentes valores de massa de água e tamanho de grânulo, normalmente observados na região de 70-75 °C, com ΔH_P entre 1-3 J/g.

Autores estudaram diversos amidos de mandioca produzidos na Indonésia de diferentes genótipos e obtiveram temperaturas de gelatinização médias que variaram entre 63,5 e 66,1 °C, valores bem próximos do observado no presente trabalho [103].

4.1.5 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.5 apresenta o difratograma de raios-X realizado na amostra de amido nativo e seus respectivos picos identificados.

Figura 4.5: difratograma de raios-X do amido nativo e seus respectivos picos identificados.



Fonte: elaboração própria.

Os picos identificados se referem à estrutura cristalina do tipo B, com destaque para os picos com intensidade elevada em 15,1, 17,2 e 23,1°. Além disso, os picos em 26,8 e 30,9° são mencionados pelo autor em intensidades fracas e referentes ao tipo B [25]. Essa estrutura apresenta conformação de cadeias em dupla hélice, com a presença de moléculas de água no centro de uma célula unitária hexagonal. Como mencionado, a estrutura do tipo B possui maior quantidade de moléculas de água em sua célula unitária, enquanto a do tipo A possui baixa ou nenhuma quantidade e a do tipo C, uma quantidade intermediária entre A e B. Os picos encontrados e identificados estão de acordo com a literatura [25,26,36]. Autores comentam que

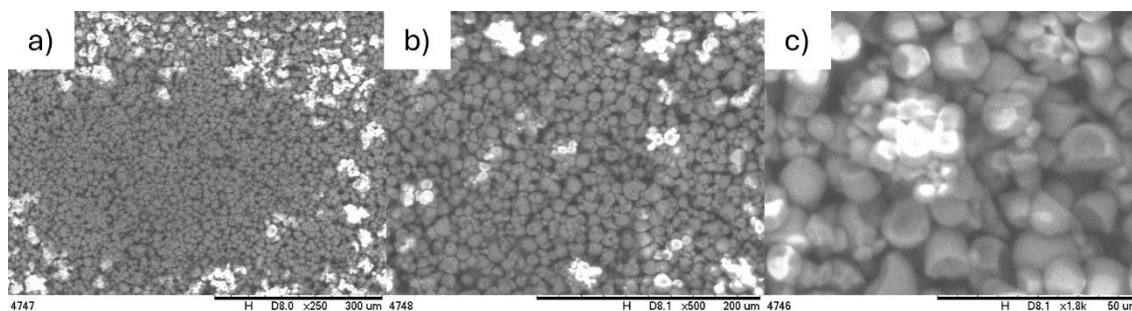
a armazenagem do amido em ambientes com alta ou baixa umidade pode influenciar no tipo de estrutura cristalina nativa presente, A ou B, como explicado, sendo identificada ambas pelo pico em $17,2^\circ$ [36]. Adicionalmente, outros autores obtiveram um difratograma de amido nativo semelhante ao observados na Figura 4.4 [26], onde, na região de $17,2^\circ$, observam-se dois picos em sequência, sendo mencionado a estrutura do tipo A, diferentemente do observado por outros, onde os autores mencionam presença de estrutura do tipo B. Contudo, deve-se observar que se trata de uma mesma estrutura conformacional, apresentando diferença somente na quantidade de água em sua célula unitária [35].

Para análise do índice de cristalinidade, os picos acima identificados foram deconvoluídos e o halo amorfo em 18° foi determinado [92]. Os valores foram inseridos na Equação 8 e o índice de cristalinidade obtido para o amido nativo foi de, aproximadamente, 45,2%, similar ao observado na literatura [3,34].

4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.6 apresenta as micrografias obtidas via MEV da amostra de amido nativo.

Figura 4.6: micrografias MEV do amido nativo sob magnificação de 250 (a), 500 (b) e 1800x (c).



Fonte: elaboração própria.

Nota-se o formato arredondado dos grânulos de amido nativo oriundos da mandioca, com tamanho médio de $10,7 \pm 2,9 \mu\text{m}$, similar ao reportado na literatura [3].

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE AÇAÍ

A Tabela 4.3 apresenta um resumo das propriedades nativas do açaí que foram caracterizadas neste trabalho.

Tabela 4.3: propriedades do resíduo de açaí.

Quantidade de α -celulose	32,9% \pm 1,2
Quantidade de hemiceluloses	39,2% \pm 8,9
Quantidade de lignina insolúvel	39,0% \pm 4,7
Teor de cinzas	2,6% \pm 0,1
Índice de cristalinidade	38,4 %
Umidade relativa	9,99 \pm 0,67

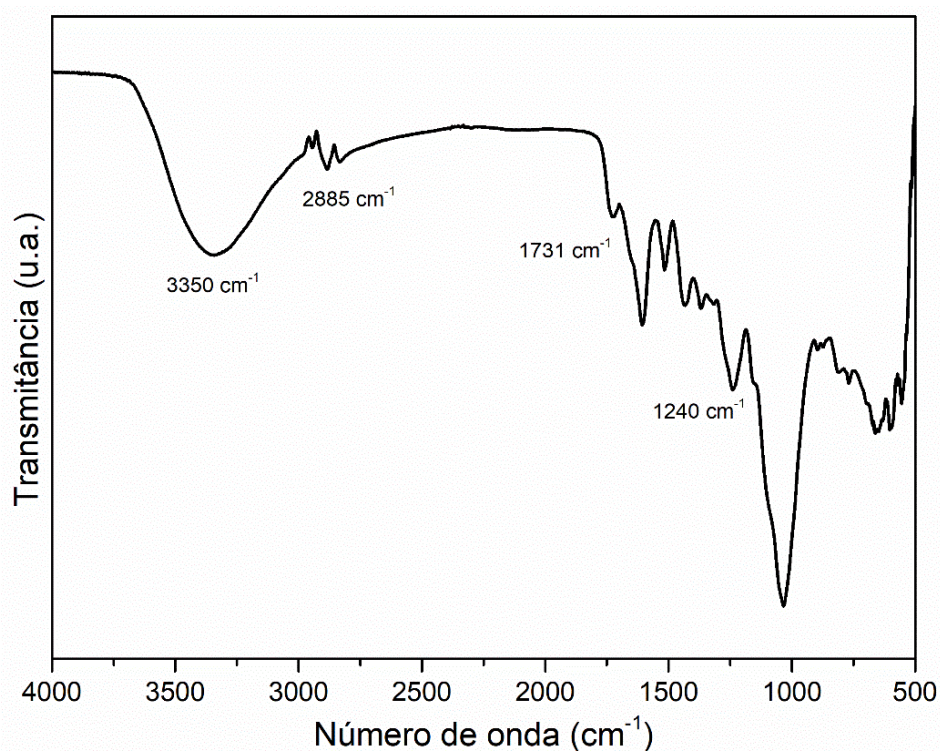
Fonte: elaboração própria.

Os valores obtidos para a composição lignocelulósica do resíduo de açaí estão ligeiramente diferentes da literatura [104,105], onde os autores obtiveram teores de α -celulose de 41-46%, hemiceluloses em torno de 11-17% e lignina 31-40%, aproximadamente, mas similares com outros trabalhos [105,106].

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Adicionalmente, foram realizadas medidas de FTIR no resíduo de açaí, apresentada na Figura 4.7.

Figura 4.7: FTIR do resíduo de açaí.



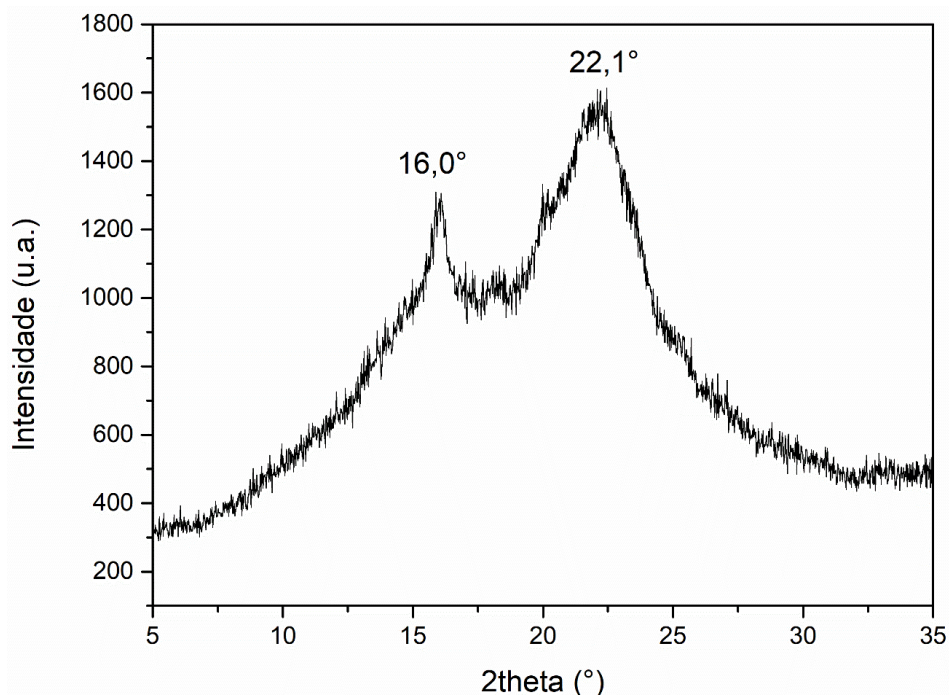
Fonte: elaboração própria.

Bandas bem definidas na região de 3350 cm^{-1} são observadas no espectro de FTIR referente ao resíduo de açaí moído. Essas bandas são referentes à presença de grupamentos hidroxila (O-H), amplamente presentes na molécula da celulose. Na região de 2885 cm^{-1} , são observadas as bandas simétricas e assimétricas de estiramento das ligações -CH e -CH₂, presentes em materiais lignocelulósicos [107,108]. Em 1731 cm^{-1} , encontra-se o estiramento da carbonila (C=O), presentes nas hemiceluloses e lignina [4,106]. A banda na região de 1240 cm^{-1} está relacionada à deformação assimétrica da ligação =C-O-C, normalmente presente em grupos fenólicos da lignina [108]. As bandas presentes na região de $1500\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ são características de celulose [108]. Os resultados obtidos via FTIR do resíduo de açaí se assemelham aos espectros obtidos para fibras de *Luffa cylindrica* [107,108], juta [4] e fibras amazônicas em geral [106].

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.8 apresenta o difratograma de raios-X realizado na amostra de resíduo de açaí e seus respectivos picos identificados.

Figura 4.8: difratograma de raios-X do resíduo de açaí



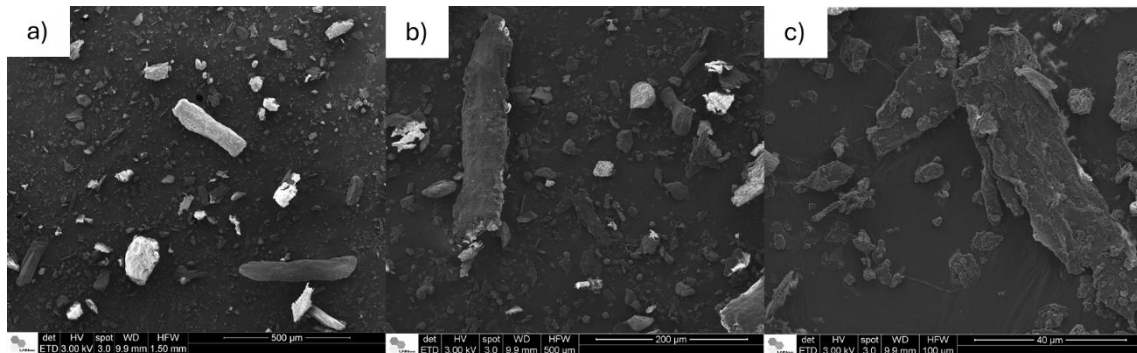
Fonte: elaboração própria.

Para o resíduo de açaí, foram observados os picos típicos nas regiões de 16 e 22°, referentes à celulose tipo I, comumente encontrados na literatura (MATHIAS et al., 2022). O índice de cristalinidade do resíduo de açaí foi calculado pelo método de Segal (MATHIAS et al., 2022), e o valor foi de 38,4%, significativamente menor do que o encontrado para fibras de Juta e Surucucumirá, de 68,2 e 60,9%, respectivamente, porém semelhante a outro trabalho de açaí (LINAN et al., 2021), de 45%, conforme mencionado na literatura (MATHIAS et al., 2024).

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.9 apresenta as micrografias obtidas via MEV para o resíduo de açaí.

Figura 4.9: micrografias MEV das amostras de resíduo de açaí com diferentes magnificações.



Fonte: elaboração própria.

Nota-se através das micrografias, que o resíduo de açaí não possui característica de fibra em sua totalidade, como observado em outras fibras amazônicas [106], sendo composto também por pequenas partículas. O que se observa são fragmentos de sua casca moídos, com pequenos agregados de partículas que devam estar relacionados ao núcleo carbonáceo do material.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS

Os materiais caracterizados nessa seção estão apresentados na Figura 4.10.

Figura 4.10: materiais modificados sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açaí.



Fonte: elaboração própria.

Nota-se que a presença do açaí torna o material modificado com coloração mais escura. A modificação sem a presença do açaí também altera a coloração do amido puro, antes branca, agora mais amarelada, e ambos os materiais apresentam morfologia característica de pó a olho nu. Durante tempo armazenamento (3-6 meses), nota-se um intumescimento do material devido à umidade e um comportamento que se assemelha à exsudação de plastificante, tornando-se oleoso, provavelmente relacionado à presença de POP (poliol) e retrogradação (ocorrendo diminuição de volume livre), conforme discutido posteriormente, principalmente para as amostras de menor temperatura e maior razão molar.

4.3.1 Valores de ganho e perda de massa, pH, grau de substituição e Análise de Variância (ANOVA)

A Tabela 4.4 sumariza todos os dados obtidos relacionados ao GM e pH logo após reação e à perda de massa após a lavagem com n-hexano em Soxhlet.

Tabela 4.4: valores de GM, pH, PM, DS e GM real das amostras modificadas.

Amostra	GM (%)	pH	PM (%)	DS _{RMN}	GM real (%)
T115 R04	229,90±13,63	11,7±0,2	31,88±12,35	0,13	212,5
T115 R08	280,24±19,66	11,7±0,3	39,53±8,39	0,40	216,7
T135 R04	162,06±20,09	11,9±0,1	15,40±2,10	0,10	221,7
T135 R08	254,00±12,89	11,7±0,2	39,16±7,45	0,24	205,9
T125 R06 F5	216,63±16,06	11,5±0,1	31,96*	0,12	226,8

T115 R04 F10	244,45±16,99	11,3±0,1	34,58*	0,28	237,0
T115 R08 F10	281,19±12,46	11,2±0,2	33,81*	0,29	265,7
T135 R04 F10	206,67±3,74	11,2±0,1	27,91*	0,22	232,7
T135 R08 F10	245,75±10,45	11,1±0,0**	27,35*	0,39	264,4

*amostras não realizadas em triplicata.

**desvio padrão obtido através dos valores medidos. Deve-se considerar, portanto, o erro do equipamento, que é de 0,1.

Fonte: elaboração própria.

Todas as amostras apresentaram elevado GM após a reação, principalmente na presença do resíduo de açaí, significativamente maior que o observado na literatura com amido e celulose em condições de temperatura e pressão semelhantes a esse trabalho, porém, com razões molares maiores [12,14], com exceção para a amostra T135 R04, o que indica que a alta temperatura e baixa razão molar usada dificulta a eterificação. A presença de estruturas amorfas, como a lignina e as hemiceluloses, ocasionou em um aumento da conversão da biomassa em poliols, aumentando o ganho de massa da composição em relação ao seu par sem a presença do resíduo, algo já abordado na literatura [49]. A presença de resíduo de açaí nas composições gerou um aumento no ganho de massa em 37, 29, 61 e 17%, aproximadamente, para as amostras T115 R04, T115 R08, T135 R04 e T135 R08, respectivamente, com base na massa do amido puro, evidenciando o efeito positivo da sua presença na composição, provavelmente relacionado à presença de lignina e hemiceluloses, por serem amorfas são mais facilmente modificadas e convertidas em polióis.

O alto pH obtido em todas as amostras foi similar, com uma leve diminuição em seus valores com a adição de 5 e 10% de resíduo (amostras com sufixo F5 e F10), evidenciando o caráter alcalino da reação e do material formado. Após a lavagem com n-hexano em Soxhlet, todas as amostras apresentaram grande PM, devido a formação e remoção do POP que se forma durante paralelamente à reação [51], bem como de excesso de OP e KOH não reagidos. O resíduo obtido ao fundo do balão após lavagem soxhlet foi submetido a análise de FTIR e DSC e estão disponíveis no Apêndice - A deste trabalho. Somente as amostras com resíduo de açaí na composição (sufixo F) produziram volume adequado para as caracterizações necessárias. O restante das amostras apresentou baixa quantidade de resíduo no equipamento de lavagem e não foi possível remover para avaliação.

A presença de resíduo de açaí causou uma leve diminuição nos valores de PM para as amostras de maior razão molar (0,8) e o inverso para as amostras de razão molar 0,4, indicando

maior interação dos produtos da reação em condições de alta razão molar. Maiores temperaturas e menores quantidades de OP parecem dificultar a modificação química e, conseqüentemente, a formação de PPO, pelos baixos valores de GM e PM obtidos quando comparados com seus pares.

Observa-se na Tabela 4.5 que a relevância de todas as variáveis utilizadas foi alta ($p < 0,05$) quando analisados de forma individual, com significativa maior relevância para a razão molar e temperatura (P- e F-value).

Tabela 4.5: análise de variância (ANOVA) e regressão linear do modelo estatístico utilizado (fatorial 2^3 com ponto central) referente ao ganho de massa (GM).

Fonte		P-value	F-value
Efeitos principais			
Razão molar		<0,001	81,62
Temperatura		<0,001	48,02
Fibra		0,046	4,61
Interações de 2ª ordem			
Razão molar*Temperatura		0,085	3,31
Razão molar*Fibra		0,013	7,58
Temperatura*Fibra		0,399	0,75
Interações de 3ª ordem			
Razão molar*Temperatura*Fibra		0,121	2,65
R ²	R ² (ajustado)	R ² (predito)	
89,54%	84,89%	74,09%	
Regressão linear do modelo ajustado			
$GM(\%) = 386,22 + 177,86(RM) - 2,10(T) + 6,28(F) - 8,31(RM * F) - 21,40(Ct)$			
R ²		R ² ajustado	
78,0%		75,1%	
Teste de Tukey			
Temperatura (agrupamento)	Razão Molar (agrupamento)	Fibra (agrupamento)	
115 (A)	0,4 (B)	0 (A)	
125 (AB)	0,6 (B)	5 (A)	
135 (B)	0,8 (A)	10 (A)	

*considerando significância de $p < 0,05$.

Fonte: elaboração própria.

As interações de segunda e terceira ordem apresentaram menores relevâncias estatísticas com relação ao ganho de massa, evidenciando que estas interações não apresentam significativa influência na variável dependente ganho de massa, sendo observado relevância somente na interação Razão molar*Fibra. De uma forma geral, o modelo de avaliação estatística é confiável para prever o comportamento dos dados, através dos altos valores de R^2 obtidos. Porém, uma curvatura foi detectada, ($Ct = 21,40$ com $p = 0,041$), indicando que, para resultados mais precisos, termos quadráticos deverão ser inseridos, a fim de expandir o modelo estatístico utilizado para melhores resultados.

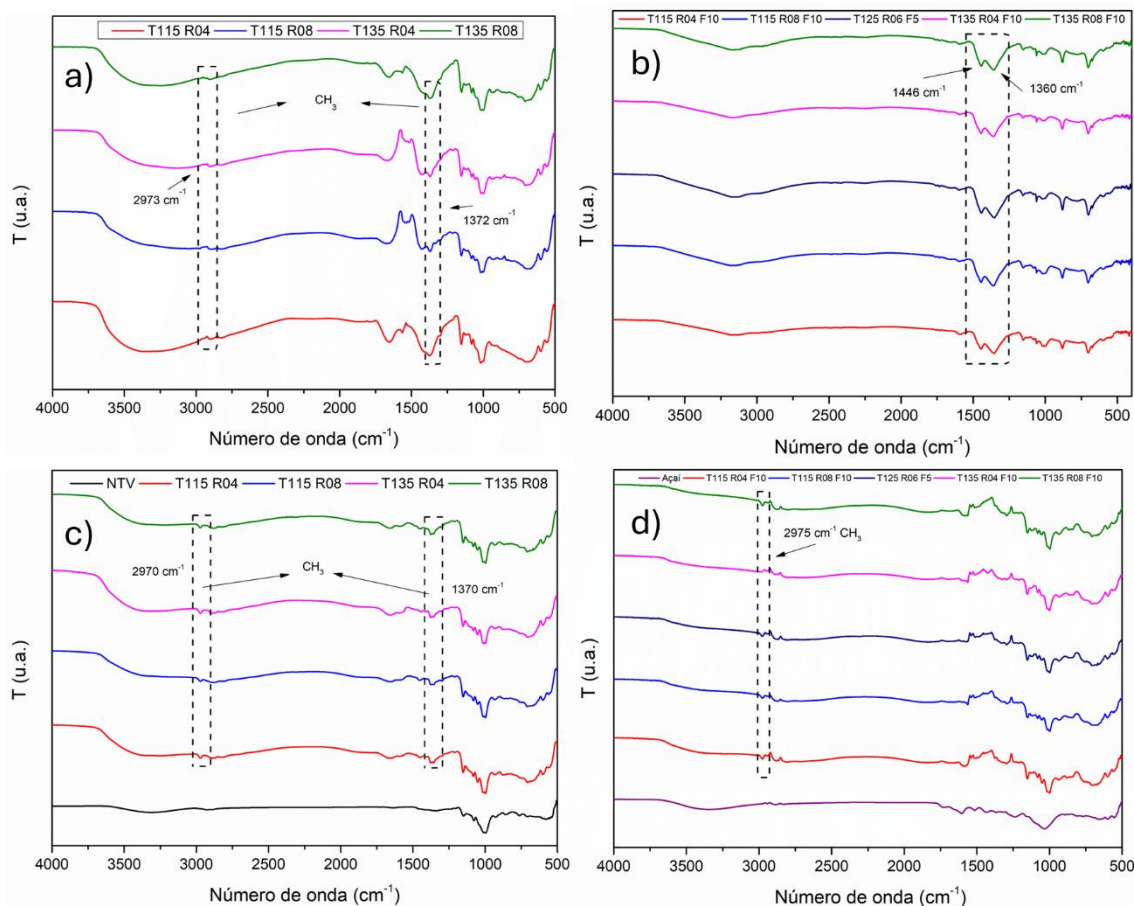
Para prever valores da variável dependente (ganho de massa) a partir de outros valores das variáveis independentes (razão molar, temperatura e fibra), uma regressão linear do modelo ajustado, ou seja, somente com as variáveis significantes, foi realizada, apresentada na Tabela 4.5, onde GM é ganho de massa, RM é a razão molar utilizada, T é a temperatura, F a quantidade de resíduo de açaí, $RM \cdot F$ a interação de segunda ordem entre razão molar e fibra e Ct a curvatura do modelo. Nota-se novamente o efeito positivo e substancial da razão molar no ganho de massa, com um coeficiente de +177,86, contrário ao observado pela temperatura, com um efeito negativo de -2,10, o que explica os menores valores de GM e PM apresentados para a amostra T135 R04. O resíduo de açaí, como já mencionado anteriormente, ainda que apresente efeito positivo, é bem mais sutil que o observado pela razão molar, sendo este de +6,28, aliado a um efeito negativo de sua interação de segunda ordem com a razão molar, de -8,31.

E por fim, um teste de Tukey foi realizado e observa-se que os agrupamentos de cada um dos níveis da variável temperatura difere, o que representa comportamento diferente entre eles, com maior influência no ganho de massa para a temperatura de 115 °C, conforme discutido previamente. O mesmo ocorre para a razão molar, onde o valor de 0,8 apresenta a maior influência no ganho de massa, sendo menor para as razões de 0,4 e 0,6. Já a quantidade de resíduo de açaí na composição não apresenta diferença significativa entre suas médias, sendo agrupadas no mesmo grupo A. Uma carta de pareto e os dados de efeitos principais estão disponíveis no Apêndice - B deste trabalho.

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.11 apresenta os espectros obtidos por análise de FTIR das amostras modificadas antes e após lavagem com n-hexano em soxhlet, com e sem a presença de resíduo de açaí durante a modificação.

Figura 4.11: espectros de FTIR das amostras modificadas sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açai após lavagem; e sem (c) e com (d) a presença de resíduo de açai antes da lavagem.



Fonte: elaboração própria.

Todas as amostras modificadas exibiram bandas características de estiramento assimétrico da ligação $-CH_3$ (Figura 4.11 a, b, c e d), antes ausentes, conforme observa-se no espectro obtido na análise do amido nativo (amostra NTV) nas regiões de 2970 e 1370 cm^{-1} , e estão relacionadas com a modificação química de hidroxipropilação, através do enxerto desses grupamentos nas hidroxilas da D-glicose após a reação [12,41]. Após a lavagem, é possível observar que a intensidade da banda metil (CH_3) diminuiu e deslocou em ambas as regiões, indicando que havia excesso de OP e/ou POP, removido através da lavagem e constatado via análise de FTIR disponível no Apêndice - A deste trabalho.

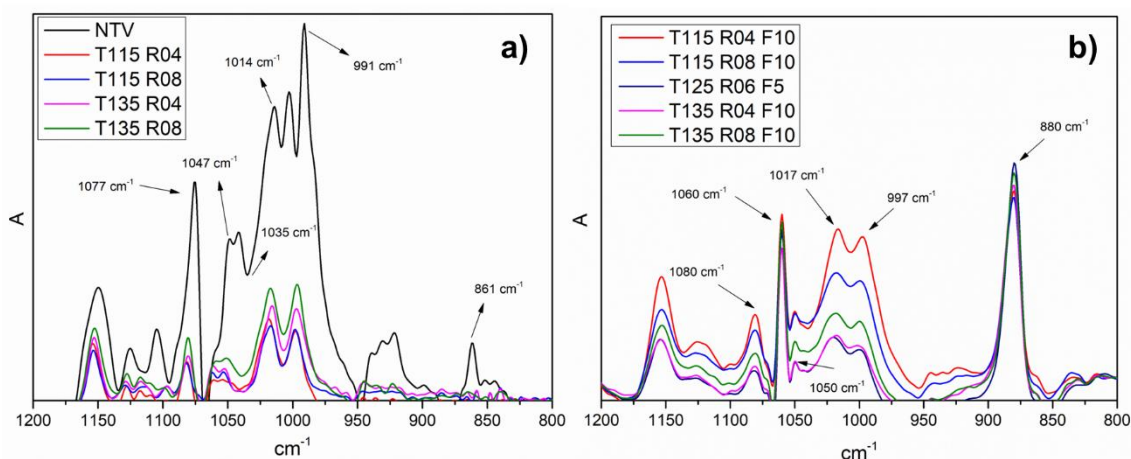
Complementarmente, os picos nas regiões de 1450 e 1360 cm^{-1} aumentaram de intensidade após a lavagem, relacionados com os grupamentos $-CH_2$ e $-CH_3$, respectivamente, sendo este último enxertado na cadeia após reação de hidroxipropilação, comprovando a

efetividade da reação e uma possível retirada de impurezas nas amostras com presença de resíduo de açaí, devido ao pré-tratamento alcalino realizado, também observados na literatura [40].

Na região de 1100 a 900 cm^{-1} destacam-se também frações de éteres, relacionados novamente à reação de hidroxipropilação e às ligações glicosídicas presentes no amido, sendo esses os grupamentos C-O-H e C-O, não observadas na amostra de açaí e podendo estar sobrepostos com a eterificação realizada durante a hidroxipropilação [12,17,49].

Adicionalmente, foi realizado uma análise das ligações C-O e C-C presentes no amido na região de 1200 a 800 cm^{-1} , relacionado a estruturas organizadas de curto alcance dos materiais modificados [37]. Os resultados das curvas normalizadas e ajustadas em absorbância, bem como sua deconvolução na região de impressão digital estão apresentados na Figura 4.12.

Figura 4.12: deconvolução do espectro de FTIR na região de impressão digital do amido e das amostras modificadas sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açaí.



Fonte: elaboração própria.

Após a modificação, todas as bandas localizadas na região da impressão digital do amido, entre 1200 e 800 cm^{-1} , respectivas às ligações C-C e C-O, apresentaram diminuição significativa da intensidade quando comparada ao amido nativo, indicativa de perda de organização molecular de curto alcance e/ou diminuição da espessura das lamelas cristalinas [38,39]. De acordo com a literatura [37], as bandas localizadas em 1047-1050, 1014-1017 e 861-880 cm^{-1} são sensíveis a mudanças na cristalinidade, fato este claramente observado na Figura 4.12 (a e b), onde o amido nativo (NTV) apresenta maior intensidade nestas regiões. Bandas bem definidas localizadas na região de 1014-1017 cm^{-1} são obtidas para todos os materiais, o que pode indicar resquício de estruturas cristalinas conformadas em dupla hélice

[39]. Também, quanto maior a cristalinidade do material, maior é a banda localizada em 1047-1050 cm^{-1} . Um deslocamento das bandas tipicamente observadas na literatura é encontrado para os materiais modificados, isso ocorre por diferentes concentrações de moléculas de água presentes em cada uma dessas cadeias. O mesmo ocorre com a faixa localizada a 1022 cm^{-1} , deslocando-se para 1014 a 1017 cm^{-1} [37]. Deslocamentos para menores números de onda são discutidos na literatura como perda de interação intermolecular do amido [17], neste caso, ocorrendo devido ao efeito plastificante das moléculas de POP presentes.

A quantidade de ordem de curto alcance em amido pode ser expressa pelas razões de altura entre os picos 1047 e 1035 cm^{-1} , denominada $R_{(1047/1035)}$, e 1047 por 1014, denominada $R_{(1047/1014)}$, respectivamente. Esses valores são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: quantificação das estruturas de curto alcance encontradas nos materiais

Amostra	$R_{(1047/1035)}$	$R_{(1047/1014)}$
NTV	1,28	0,55
T115 R04	1,87	0,25
T115 R08	3,31	0,38
T135 R04	3,67	0,33
T135 R08	1,72	0,38
T115 R04 F10	1,35	0,44
T115 R08 F10	1,18	0,61
T125 R06 F5	2,69	0,39
T135 R04 F10	2,47	0,39
T135 R08 F10	1,42	0,57

Fonte: elaboração própria.

Ordens de curto alcance podem estar presentes na forma de estruturas conformadas em dupla hélice, devido à presença de picos específicos, anteriormente apresentados via FTIR. Valores maiores para $R_{(1047/1035)}$ e menores para $R_{(1047/1014)}$ são relacionados com maior

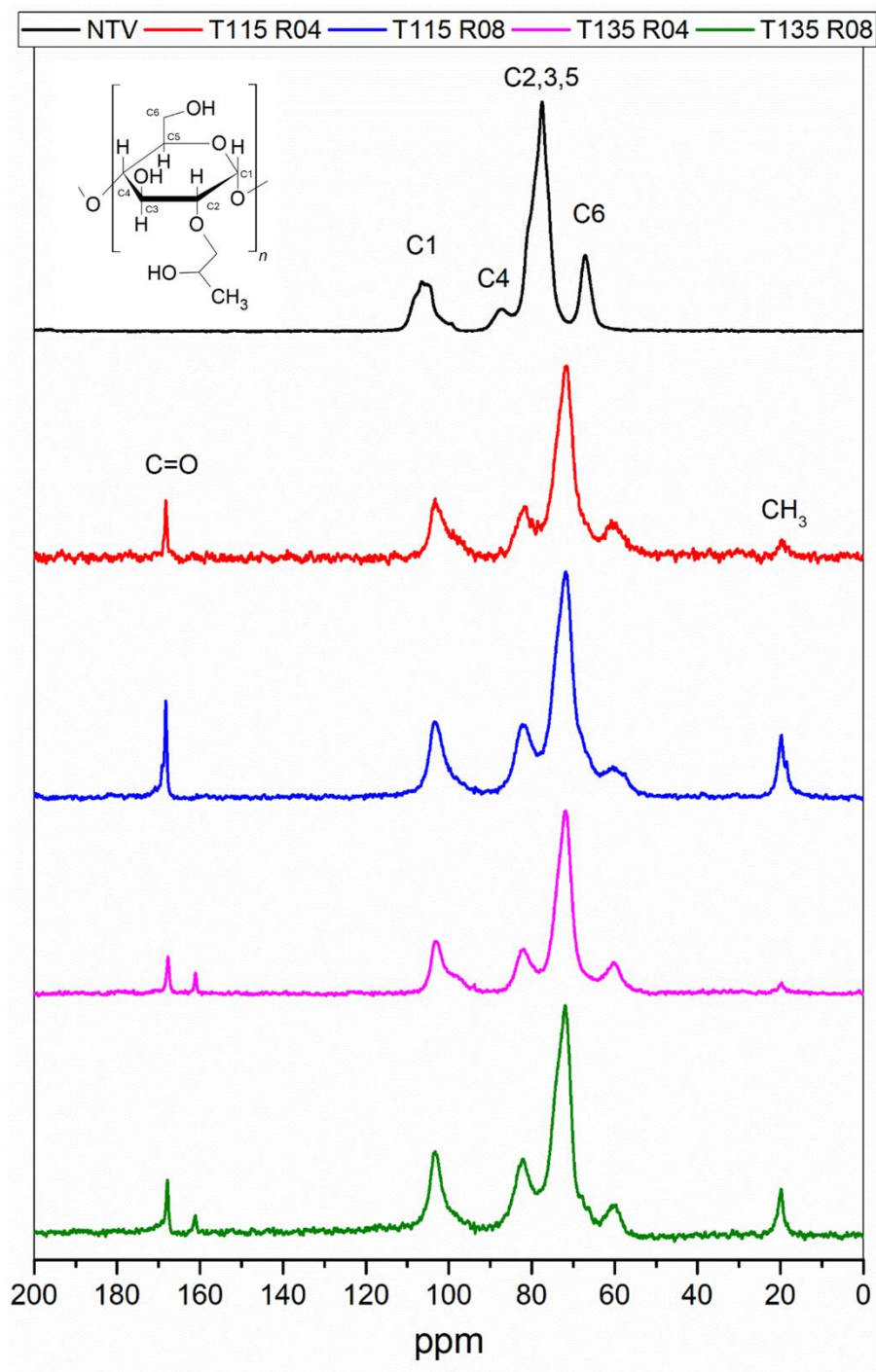
ordenamento molecular [36,38,39], e pela formação de novas ligações de hidrogênio e consequente diminuição de volume livre na molécula de amido [17].

De forma geral, os parâmetros de reação utilizados neste trabalho promoveram significativa diminuição de quantidade de estruturas cristalinas de curto alcance, devido aos valores das razões de bandas obtidos, mas não sua abstenção total. Excepcionalmente, as amostras T115 R08 F10 e T135 R08 F10 apresentaram o comportamento inverso, porém com valores muito próximos do observado para a amostra nativa, indicando a presença de estruturas de dupla hélice de curto alcance, o que indica que a presença de açaí favoreceu positivamente este aumento, quando comparadas as amostras modificadas entre seus pares com e sem açaí.

4.3.3 Ressonância magnética nuclear no estado sólido (^{13}C RMN)

Análises de ^{13}C RMN para avaliação do grau de substituição e da modificação química de hidroxipilação estão apresentadas na Figura 4.13 e Figura 4.14.

Figura 4.13: ressonância magnética nuclear no estado sólido para os materiais modificados sem a presença de resíduo de açaí.



Fonte: elaboração própria.

Observa-se claramente o enxerto das moléculas de OP no amido. Isso é confirmado pela presença de um novo sinal em torno de 20 ppm, característico do grupo metil (CH₃) pela reação de ésterificação realizada [44,45]. Além disso, considerando os deslocamentos químicos, pode-se inferir que a modificação ocorreu, principalmente, nos carbonos C2 e C3. Para a amostra

T115 R08, observa-se a leve formação de um duplo pico na região do metil, o que pode estar relacionado com a presença de POP, visto que o metil em moléculas puras e polimerizadas de óxido de propileno são encontrados em regiões de menor deslocamento químico, em torno de 17 ppm [109].

O grau de substituição (DS), que quantifica a extensão da modificação, foi determinado comparando a área integrada do sinal do metil, próximo a 20 ppm, com o sinal do C1 da amostra em torno de 100 ppm. Os resultados revelam uma correlação clara entre as condições de modificação e o DS, onde maiores razões molares de OP (0,8) resultaram em um aumento significativo do DS (Tabela 4.4). Temperaturas mais baixas de reação (115°C) resultaram em valores mais elevados de DS para ambas as razões molares, em comparação com a temperatura mais alta (135°C), como também observado nos resultados de ganho de massa. Isso sugere que o excesso de calor pode ser prejudicial ao processo de modificação, possivelmente levando a reações secundárias ou degradação da estrutura do amido, não discutido em trabalhos anteriores [51], onde os autores mencionam que a temperatura só possui efeito catalítico na reação. Os valores de DS relatados neste trabalho são semelhantes aos observados em estudos anteriores [44], considerando que os procedimentos de reação utilizados são muito semelhantes, mas com uma quantidade maior de OP utilizada pelos autores do estudo citado. É importante destacar também que fora modificada no estudo citado uma estrutura de celulose, que apresenta menor disponibilidade para modificação em comparação ao amido, devido ao menor volume livre próximo aos grupos hidroxila, pois, a celulose possui uma estrutura mais compacta, cristalina.

A presença do sinal referente ao grupo carbonila na região de 168 ppm nas amostras de amido modificado foi identificado. Isso é comumente observado apenas em reações de esterificação [45] e é atribuído a ligações éster e ácidos carboxílicos. Embora a origem exata desse sinal requiera investigação adicional, ele pode estar associado a algum grau de degradação do amido durante o processo de modificação. Essa potencial degradação pode ser consequência das condições de reação, particularmente temperaturas mais elevadas.

A identificação das mudanças químicas observadas no espectro de açaí nativo baseia-se em resultados publicados anteriormente [110]. O resíduo de açaí apresenta diversas mudanças relacionadas à sua composição lignocelulósica, incluindo as ligações dos carbonos C3, C4 e C5 da lignina, bem como dos carbonos C1 a C6 das celulosas. Além disso, a lignina e a hemicelulosas exibem ligações metil na região de 20 a 56 ppm e ligações ésteres (C=O) na região de 170 ppm, conforme relatado em outros trabalhos [110,111]. Nas amostras modificadas, observou-se novamente alterações químicas na região de 20 ppm, com nova incidência de múltiplos picos, ausentes no espectro do amido nativo, atribuídas às ligações CH₃, em concordância com os resultados da análise de FTIR e com a literatura [44,45], podendo estar relacionado com as ligações metil presentes nas moléculas amorfas, como anteriormente mencionado, e com o POP [109]. Para uma melhor visualização, a amostra T115 R04 F10 está plotada separadamente no Apêndice - C deste trabalho.

Alterações significativas foram observadas no C6, tanto no amido quanto no resíduo de açaí, com deslocamentos de 67 e 62 ppm, respectivamente, para 59 ppm nas amostras modificadas. Esse deslocamento indica que o C6 foi modificado pela reação de hidroxipropilação, conforme relatado na literatura, sendo este carbono o mais reativo no processo de hidroxipropilação da celulose [53]. O grau de substituição (DS), presente na Tabela 4.4, indicam uma tendência de aumento em seus valores em comparação ao amido puro, evidenciando que as partículas lignocelulósicas do resíduo intensificam a reação de hidroxipropilação. Isso pode ser explicado pelo maior acesso dos grupos hidroxipropílicos às regiões amorfas da lignina e da celulose, como discutido na literatura [53].

4.3.4 Análise elementar (AE)

Os resultados da AE estão apresentados na Tabela 4.7, realizado somente para as amostras modificadas sem a presença de resíduo de açaí.

Tabela 4.7: composição relativa de CNH e O obtido via análise elementar para as mostras de amido modificado.

Amostra	%C	%H	%O	H/C	DS _{AE}
NTV	39,58	6,67	48,21	0,168	-
T115 R04	26,10	5,12	47,60	0,196	0,16
T115 R08	24,49	5,32	47,70	0,217	0,18
T135 R04	27,78	5,04	45,48	0,181	0,15
T135 R08	26,20	4,74	43,67	0,181	0,16

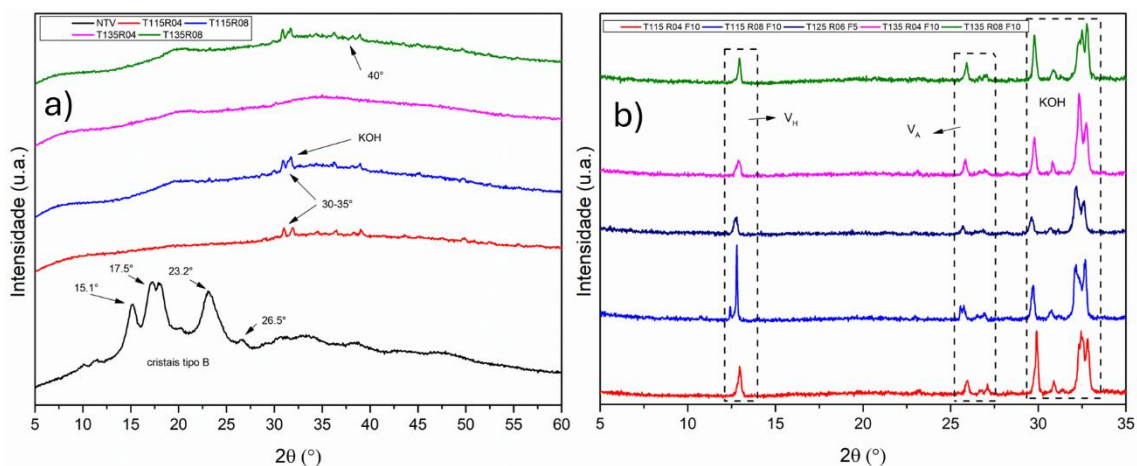
Fonte: elaboração própria.

Os resultados obtidos aqui são diferentes daqueles observados para amido hidroxipropilado [112], quitosana [113] e celulose [96] onde a modificação realizada aumentou os teores de carbono e de hidrogênio. Entretanto, proporcionalmente ao carbono, o teor de hidrogênio aumentou para as amostras modificadas, como indicado pela razão H/C na Tabela 4.7, o que pode indicar a modificação química devido à inserção de um grupo metil (CH₃), que aumenta proporcionalmente o teor de hidrogênio por carbono na D-glicose. Corroborando com os resultados de FTIR, RMN e ganho de massa, os valores de DS confirmam a modificação realizada, além da observação de que temperaturas mais baixas aliadas a maiores razões molares facilitam a modificação. Em comparação com a modificação superficial da celulose, os valores de DS obtidos são metade daqueles obtidos por outros autores [96] e similares aos obtidos com uma menor quantidade de epóxido utilizada para modificar materiais de quitosana [113]. Materiais de pululano eterificado apresentaram valores de DS significativamente mais altos, em torno de 1,0-2,5, aproximadamente, com razões molares semelhantes, variando de 0,66 a 2,00 [114]. Essa diferença observada nos valores de DS para substratos distintos se deve às diferenças intrínsecas de cada molécula, onde a celulose e quitosana possuem menores volumes livres próximos às hidroxilas quando comparado ao amido, e às diferentes condições de reação realizadas em cada trabalho.

4.3.5 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.15 apresenta os difratogramas de raios-X dos materiais modificados sem (a) e com (b) a presença de resíduo de aço.

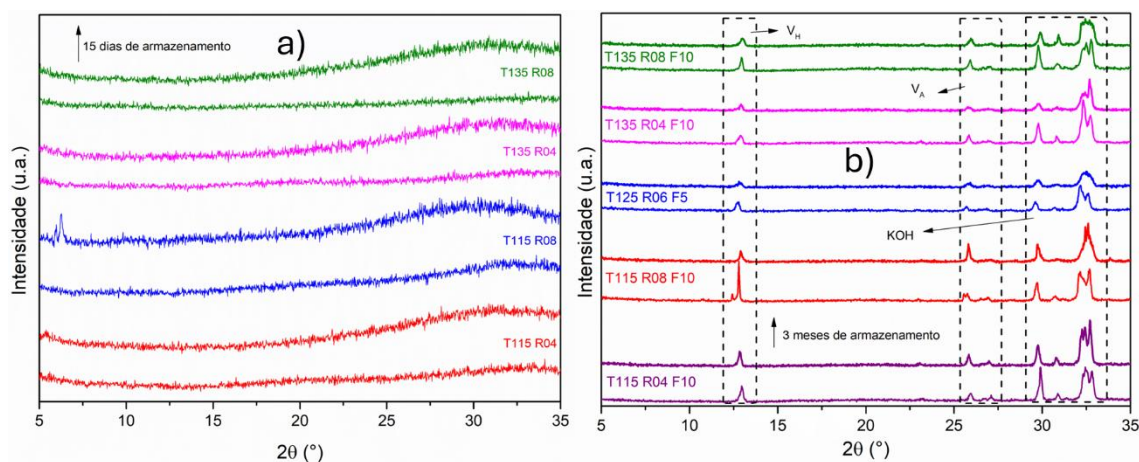
Figura 4.15: difratograma de raios-X dos materiais modificados sem (a) e com (b) a presença de resíduos de açaí



Fonte: elaboração própria.

Diferentemente do observado para o amido nativo, os materiais modificados sem a presença do resíduo de açaí apresentam características predominantemente amorfas via DRX, como observado na Figura 4.15 (a). Isso ocorre porque a modificação química destruiu completamente os grânulos de amido, levando à gelatinização, como já destacado na literatura [60,115], onde a alteração química resultou em um material amorfo. Após período de armazenamento, o ensaio de DRX foi repetido e nenhuma diferença significativa fora observada (Figura 4.16 (a)), indicando que o amido modificado não sofreu retrogradação ou que as moléculas de amilose não tenham se organizado em quantidade suficiente para detecção via DRX, tendo em vista que via análise de FTIR, algumas estruturas de curto alcance foram identificadas.

Figura 4.16: difratograma de raios-X dos materiais modificados em dois períodos distintos sem (a) e com (b) a presença de resíduos de açaí



Fonte: elaboração própria.

Outros autores também obtiveram uma composição predominantemente amorfa de filmes de HPS com diferentes massas molares, avaliado via DRX com ausência de picos de difração cristalina [82], diferente do comumente reportado nos trabalhos de Menezes e colaboradores, onde os autores ainda observavam a presença de fases cristalinas mesmo após a hidroxipropilação de amido e celulose, respectivamente. Entretanto, em ambos os casos descritos, foram obtidos menores índices de cristalinidade quanto maior a modificação realizada. Outros trabalhos também apresentam amidos hidroxipropilados ainda com presença de estrutura cristalina via DRX [43] e em um artigo de revisão recente [59].

Conforme explica a literatura clássica sobre o assunto [53,54], a hidroxipropilação ocorre de dentro para fora do grânulo de amido, nas regiões amorfas onde os grupos hidroxilas são mais acessíveis, desestruturando o amido nativo e resultando em um material amorfo. Entretanto, a gelatinização do amido deste trabalho ocorreu também nas regiões cristalinas do grânulo, através da ausência de estruturas nativas observadas no DRX das amostras modificadas. Paralelamente, a homopolimerização das moléculas de OP em moléculas de maior massa molar (POP), deve ter contribuído para esta desestruturação, aliado a presença de alta pressão, alcalinidade e temperatura do meio.

Na Figura 4.15 (b), observa-se na região de 12-13° o surgimento de picos cristalinos relacionados às estruturas do tipo V_H e V_A , características da rápida cristalização da amilose, o que indica que o amido presente neste material modificado também foi gelatinizado durante a reação, já apresentando indícios de retrogradação. Esse comportamento difere dos resultados obtidos para os materiais modificados sem a presença de resíduo de açaí (Figura 4.15(a)),

sugerindo que a conversão da biomassa em polioliol tem atuado como um plastificante intenso para as cadeias de amido, facilitando a reorganização e movimentação das mesmas e, conseqüentemente, sua retrogradação. Na região próxima a 25°, foram observados diversos picos associados à estrutura V_A, que ocorre quando a amilose cristaliza sob condições de baixa umidade, ao contrário da estrutura V_H [25]. Após três meses de armazenamento, as amostras não apresentaram aumento de intensidade nas estruturas relacionadas à retrogradação, e em alguns casos, os picos mostraram intensidades reduzidas (Figura 4.16 (b)). Isso pode indicar que, inicialmente, a plastificação promovida pela presença de POP acelera a cinética de retrogradação, mas essa é limitada após a ordenação estrutural, devido à presença de volumosos grupos hidroxipropílicos inseridos e das partículas de resíduo de açúcar. Estruturas de curto alcance foram identificadas para as amostras modificadas com a presença de resíduo de açúcar via análise de FTIR, relacionado também com a rápida cristalização da amilose em conformação de dupla hélice, corroborando com os resultados obtidos via DRX.

Os índices de cristalinidade dessas amostras foram estimados de acordo com os picos identificados na Figura 4.15 (b) e estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: índice de cristalinidade das amostras estimado via DRX

Amostra	X _c (%)
T115 R04	-
T115 R08	-
T135 R04	-
T135 R08	-
T115 R04 F10	30,0
T115 R08 F10	35,1
T125 R06 F5	28,0
T135 R04 F10	22,7
T135 R08 F10	20,5

Fonte: elaboração própria.

Com relação aos picos observados acima de 30°, estão relacionados à presença de estruturas cristalinas diferentes formadas a partir de potássio residual da ativação, sua conseqüente desidratação e oxidação, em contato com ligações orgânicas presentes no amido.

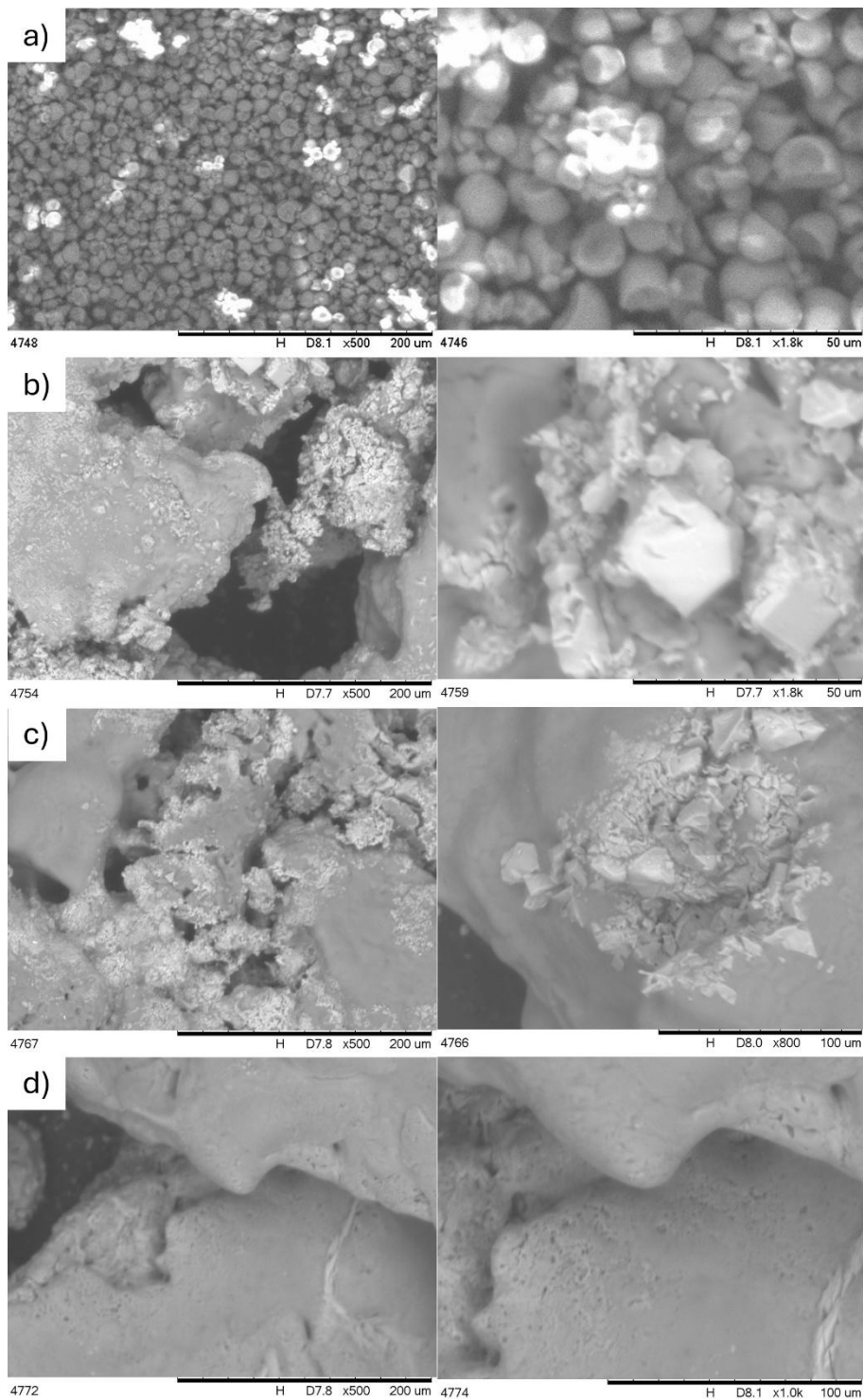
De acordo com o identificado em outros trabalhos [116], o pico na região de 31° está relacionado ao KOH. Em 31,9°, o pico deve estar relacionado à presença de K₂CO₃, formado pela interação entre KOH e ligações =CH₂. E na região de 36-39°, a presença de K₂CO₃ e βK₂O, este último também formado a partir do contato do KOH com ligações =CH₂.

O índice de cristalinidade obtido para as amostras modificadas na presença do resíduo de açaí é similar ao observado na literatura para blendas de TPS/PBAT, que variou de 17 a 44 % [85]. Os autores mencionam que as alterações estruturais, observadas na forma de estruturas do tipo V são referentes a rápida cristalização da amilose conformadas em dupla hélice, similar ao observado no presente trabalho. Maiores temperaturas resultaram em menores valores de X_c. Análogo ao obtido pela análise da estrutura ordenada de curto alcance via FTIR, a amostra T115 R08 F10 apresentou maior valor de X_c, indicando novamente aumento na quantidade de estruturas ordenadas. Apesar desse resultado, as estimativas das demais amostras não apresentaram correlação com os dados obtidos via FTIR. Em resumo, a análise de DRX confirma a gelatinização nas amostras modificadas, acompanhada de uma rápida cristalização da amilose, facilitada pela presença de moléculas de POP, que atuam como plastificantes entre as cadeias de amido. Esse efeito é mais pronunciado nas amostras contendo resíduo de açaí, que apresentaram maior conversão em polioli, evidenciada pelo maior ganho de massa.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.17 apresenta as micrografias obtidas via MEV do amido nativo e das amostras modificadas. Algumas partículas sólidas são observadas, principalmente nas amostras obtidas a temperaturas mais baixas (115 °C), associadas à presença de resíduos de potássio utilizados na ativação [117,118]. Diferentemente do amido nativo, as amostras modificadas não apresentam estrutura granular visível, o que pode ser atribuído à completa desorganização dos grânulos durante a reação na presença de PO e sob altas temperaturas. Essa observação contrasta com a coletânea de artigos apresentados em [59] e com diversos relatos da literatura [17,43,46], mas apresenta semelhanças parciais com outros estudos [60,119], nos quais a gelatinização ocorreu de forma parcial ou total, sob condições de alto cisalhamento e temperatura. Vale ressaltar que, na maioria desses trabalhos citados, a hidroxipropilação do amido não foi realizada sob condições de alta temperatura e pressão, o que pode dificultar a desestruturação dos grânulos.

Figura 4.17: micrografias das amostras NTV (a), T115 R04 (b), T115 R08 (c), T135 R04 (d) e T135 R08 (e) obtidas via MEV



Fonte: elaboração própria.

Kaur e colaboradores mencionam que a reação de hidroxipropilação pode facilitar a desestruturação granular, introduzindo grupos hidroxipropílicos que enfraquecem as interações

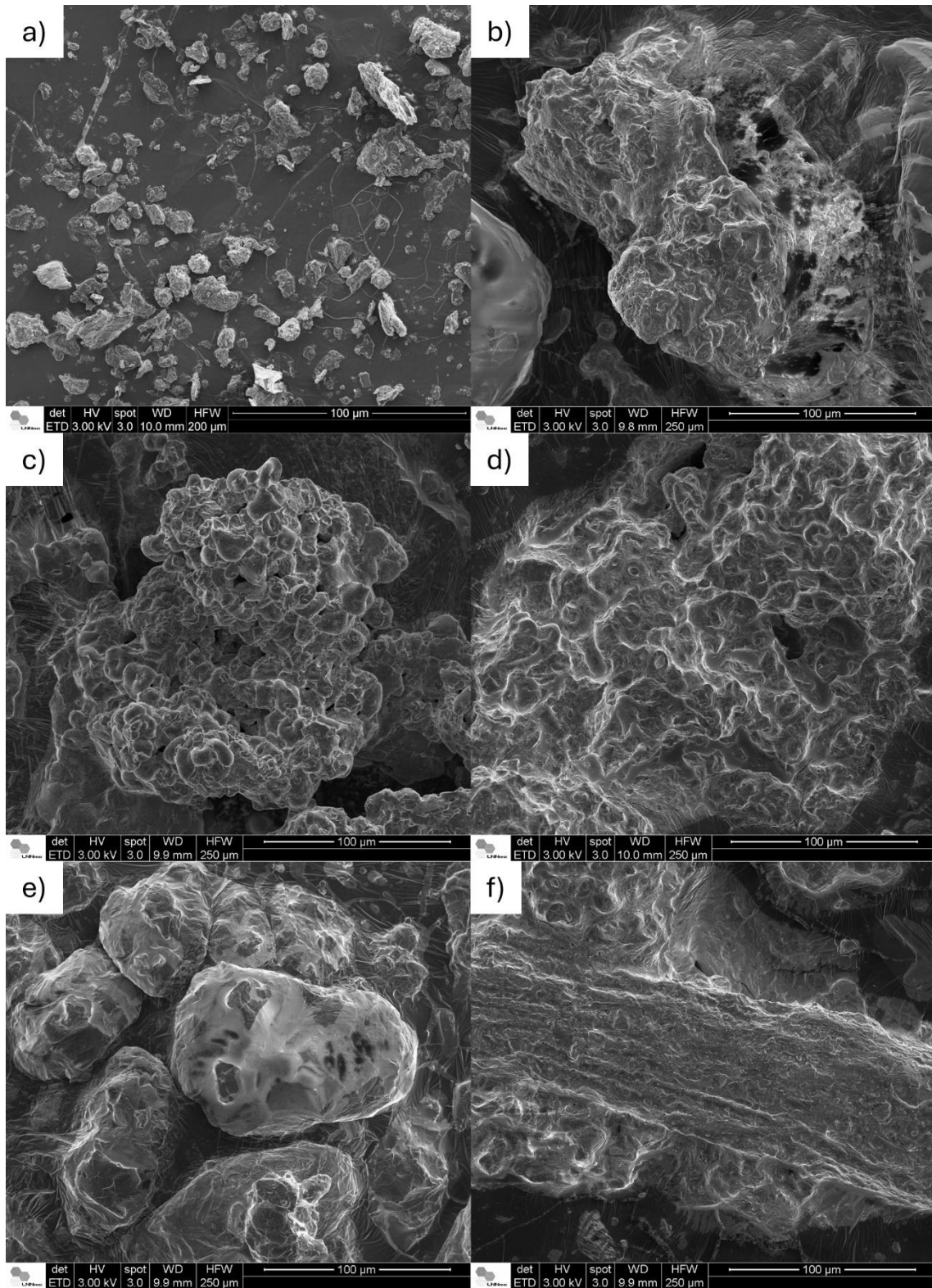
intragranulares. Esse efeito reflete-se principalmente no aumento da mobilidade das porções amorfas na estrutura do amido [54]. O efeito plastificante induzido pelo OP e/ou pelo POP já foi observado para o amido deste trabalho via DRX e é também discutido em outros estudos [83,119,120].

A Figura 4.18 apresenta as micrografias obtidas via MEV do resíduo de açaí e das amostras modificadas com a presença de resíduo. Majoritariamente, o resíduo de açaí não possui uma forma de fibra, apresentando-se também na forma de pequenas partículas. Isso pode estar relacionado ao processo de moagem a que foi submetido e à sua eventual mistura com outros compostos não lignocelulósicos presentes no resíduo.

De modo geral, as amostras modificadas na presença de resíduo de açaí apresentam superfícies aparentemente mais rugosas, resultado do processo de modificação química. Sua morfologia se assemelha a aglomerados de grânulos de amido nativo que foram parcial- ou completamente destruídos, o que é corroborado pela ausência de estruturas cristalinas nativas, conforme DRX. Uma alta rugosidade na superfície dos materiais é observada, onde os grânulos nativos devam ter sido intumescidos e destruídos após o processo de modificação, também observado por outros [43,60]. Certa quantidade de estrutura de curto alcance foi identificada por FTIR para essas amostras, o que indica que a presença de açaí diminui a intensidade de rompimento dos grânulos nativos do amido, mas não a impede. A presença de superfícies rugosas é um indicativo claro da modificação superficial promovida pela hidroxipropilação [13,14].

Não é possível observar as partículas de resíduo de açaí nas amostras modificadas. Isso sugere novamente que a modificação química tenha convertido grande parte das moléculas amorfas (lignina e hemiceluloses) em poliols. A presença de cristais de potássio e/ou de resíduo de açaí modificado não é observada tão claramente quanto nas amostras sem a presença de açaí, mas também foi identificada em outras análises. No Apêndice - D deste trabalho está disponível um espectro de EDS típico, obtido para as amostras modificadas na presença de resíduo de açaí.

Figura 4.18: micrografias das amostras de açai (a), T115 R04 F10 (b), T115 R08 F10 (c), T125 R06 F5 (d) T135 R04 F10 (e) e T135 R08 F10 (f) obtidas via MEV

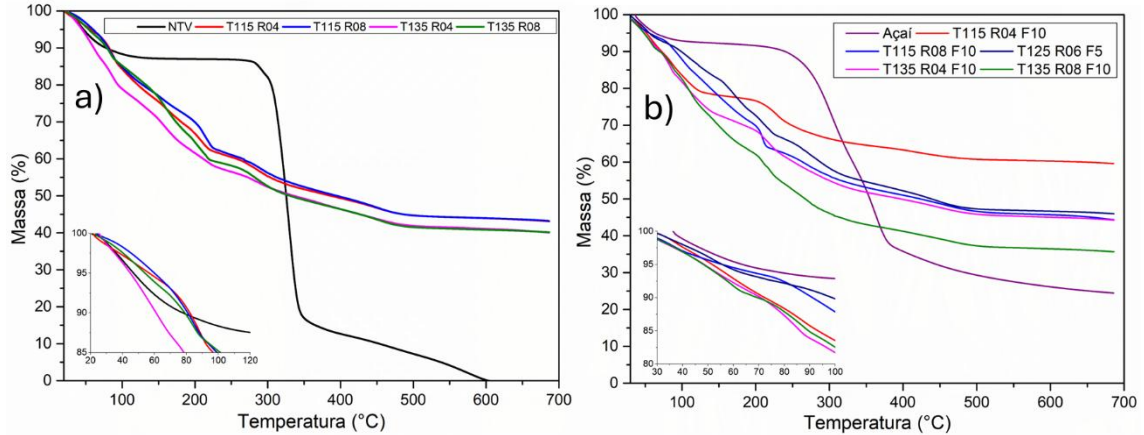


Fonte: elaboração própria.

4.3.7 Termogravimetria (TG)

A Figura 4.19 apresenta as curvas termogravimétricas obtidas após ensaio de TG das amostras modificadas sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açaí.

Figura 4.19: análise termogravimétrica dos materiais modificados.



Fonte: elaboração própria.

Todas as amostras modificadas sem a presença de resíduo de açaí (Figura 4.19(a)) demandaram temperaturas mais elevadas para desidratação em comparação ao amido nativo, exceto a amostra T135 R04 (a qual também apresentou menor GM e DS anteriormente). Já na presença do resíduo de açaí, as amostras modificadas apresentaram menor taxa de perda de massa (Figura 4.19(b)), indicando menor taxa de degradação e maior resistência térmica, essa por sua vez, discutida posteriormente, devido à presença de partículas inorgânicas residuais (KOH), comportamento também observado na presença de nanopartículas inorgânicas em matriz de amido hidroxipropilado [40].

O amido nativo apresentou grande perda de massa em 350°C, pela degradação orgânica completa, com baixa massa residual até 600 °C. Alterações na desidratação do material são relatadas em outros estudos, indicando que a hidroxipropilação desempenhou um papel importante nessa característica [12]. O aquecimento resultou em várias etapas de degradação para as amostras modificadas, independentemente da temperatura e da razão molar utilizadas na reação, indicando novamente a presença de POP residual, o qual reduz a estabilidade térmica do material através da redução de suas temperaturas de degradação, devido sua baixa massa molar em relação ao amido e limitada estabilidade térmica [51], atuando como um plastificante. Semelhante comportamento já foi observado em estudos com celulose hidroxipropilada [12–14].

Os experimentos de TG também revelaram uma massa residual em torno de 40%, associada à presença de potássio, previamente observada nas imagens de MEV e confirmada por análises de DRX.

O resíduo de açai apresenta dois picos característicos de degradação, localizados em 300 °C e 360 °C, além de um pico de desidratação na faixa de 50-100 °C (Figura 4.19(b)). O primeiro pico, em torno de 300 °C, está associado à degradação térmica das hemiceluloses e das ligações glicosídicas da celulose. Já o segundo pico, em 360 °C, refere-se à degradação térmica da celulose e da lignina, apresentando valores ligeiramente superiores aos relatados por [18]. Em outro estudo [106], os autores destacam que, após o evento de desidratação, ocorre a degradação de compostos de baixa massa molar presentes em fibras lignocelulósicas, como ácidos graxos e ésteres. Além disso, os autores mencionam que o evento térmico na faixa de 300-370 °C corresponde à degradação de todos os compostos lignocelulósicos. Acima dessa faixa de temperatura, as degradações restantes são atribuídas principalmente aos resíduos de lignina. Esses dados estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: temperaturas de degradação do resíduo de açai

Evento de degradação	Temperatura (°C)
Degradação da hemiceluloses e ligação glicosídica	
T_{onset}	238,78
T_{max}	303,01
T_{endset}	331,42
Degradação da celulose e da lignina	
T_{onset}	331,42
T_{max}	362,80
T_{endset}	388,94

Fonte: elaboração própria.

Para as amostras modificadas com a presença de resíduo de açai, observam-se novamente diversos picos de degradação, associados às moléculas de baixa massa molar formadas durante o processo de hidroxipropilação, como o POP (Figura 4.19 (b)). A presença dessas moléculas também contribuiu para a redução da estabilidade térmica do biocompósito como um todo, conforme discutido anteriormente e comumente observado na literatura para materiais modificados [43]. Além disso, a incorporação do resíduo de açai resultou em um

aumento na quantidade de resíduo ao final da análise térmica. Esse efeito foi mais pronunciado em condições de reação com menores temperaturas e/ou menores razões molares e resultou em um efeito retardante na degradação do material como um todo, observado pela menor inclinação na curva. Todos esses valores estão disponíveis na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: temperaturas de degradação das amostras de amido nativo, resíduo de açaí e dos materiais modificados.

Amostra	D5% (°C)	D15% (°C)	D50% (°C)	R _{700 °C} (%)
NTV	46,88	95,60	325,35	0,00
T115R04	48,09	96,72	386,78	43,11
T115R08	50,66	99,38	394,89	43,21
T135R04	52,38	101,01	335,91	40,07
T135R08	49,29	98,04	330,56	40,15
T115 R04 F10	51,68	93,31	>700,00	59,58
T115 R08 F10	55,60	112,44	423,47	44,27
T125 R06 F5	55,60	130,51	438,60	45,98
T135 R04 F10	48,45	86,25	396,85	44,26
T135 R08 F10	48,20	89,58	267,26	35,66

Fonte: elaboração própria.

As diferenças nas temperaturas de degradação das amostras sem a presença de resíduo de açaí, correspondentes a 5% e 15% de perda de massa, parecem ser independentes dos parâmetros de modificação utilizados. Apenas pequenas variações foram observadas entre as amostras, sendo que T115 R08 e T135 R04 apresentaram os valores mais elevados. Para 50% de perda de massa, houve um aumento significativo na temperatura de degradação para o par T115, possivelmente associado à maior presença de potássio.

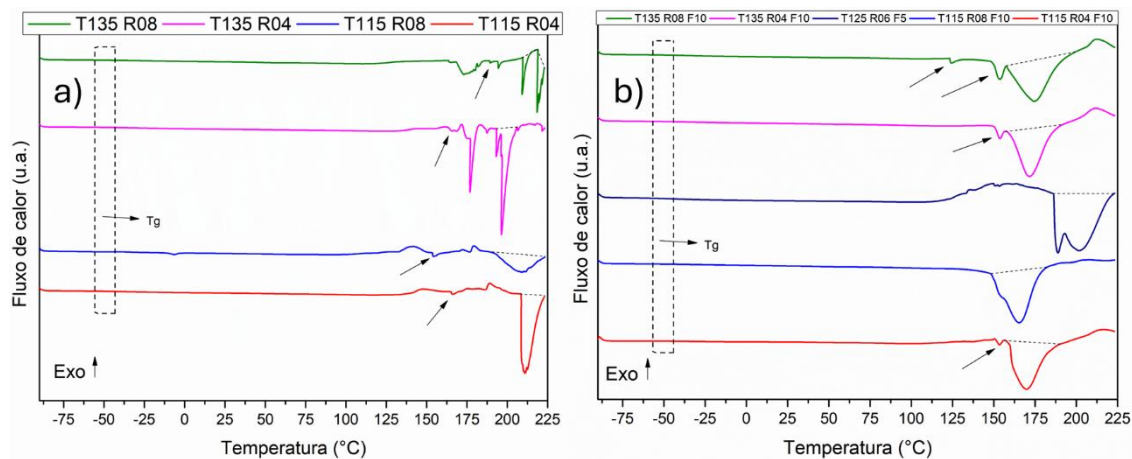
Uma tendência de maiores temperaturas de reação resultarem em materiais com menor quantidade de resíduo é observada. Além disso, quanto maior a razão molar utilizada, menor a quantidade de resíduo gerada, comportamento identificado somente para as amostras com presença de resíduo de açaí. Esse fenômeno sugere uma interação entre a presença de partículas de resíduo e a razão molar utilizada.

4.3.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 4.20 são apresentadas as curvas de DSC de primeiro aquecimento das amostras modificadas sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açaí.

Nenhum evento endotérmico de gelatinização, na região de 60-80 °C foi identificado nas amostras modificadas, corroborando com a afirmação de que a gelatinização ocorreu durante a reação de modificação em reator autoclave sob temperatura e pressão, tendo em vista que, através das micrografias obtidas via MEV, os grânulos de amido estão completamente desestruturados, diferentemente do observado por outros autores [15,41,57,58,60,119,121], onde o amido hidroxipropilado ainda apresentava grânulos e temperaturas de gelatinização sob ação de água e temperatura.

Figura 4.20: DSC das amostras modificadas sem (a) e com (b) a presença de resíduo de açaí



Fonte: elaboração própria.

A presença de POP é detectada através da identificação de leves mudanças de linhas de base na região de -58 a -51 °C para todas as amostras, relacionado à sua T_g . Foi observado que, após a extração do PPO em n-hexano aquecido, a fração insolúvel extraída apresentava T_g em torno de -40 °C, próximo do observado neste trabalho. Através da análise de DSC dos resíduos de lavagem, disponíveis no Apêndice - A deste trabalho, também foi identificado a presença de T_g nas regiões próximas a -80, -40 e -20 °C [51].

Observa-se que, a partir de 150 °C, todas as amostras sem a presença de resíduo de açaí (Figura 4.20 (a)) apresentam múltiplos eventos endotérmicos, associados à fusão de compostos com diferentes estabilidades térmicas que ocorrem em diferentes temperaturas, denominados T_m 1 e 2 de acordo com sua ordem de ocorrência. Esses eventos estão em concordância com os resultados da análise termogravimétrica acima e com os resultados de DSC realizados nos

resíduos de lavagem, disponíveis no Apêndice - A deste trabalho. Comportamento semelhante foi observado em outro trabalho [60] após hidroxipropilação em amido de batata e mandioca, onde eventos endotérmicos são identificados na região de 75 a 150 °C, não comentados detalhadamente.

Os eventos endotérmicos de fusão, observados para as amostras modificadas, devem estar relacionados à presença de cristalinidades de curto alcance, oriundas do processo de retrogradação que inicia logo após a reação, devido à gelatinização ocorrida, sobrepostos com a fusão do amido plastificado e graftizado com grupos laterais de volumes diversos. Comportamento semelhante é observado por outros também [60]. A presença do resíduo de açaí parece promover uma homogeneização na formação de cristais, como evidenciado na Figura 4.20 (b), onde as amostras exibem eventos endotérmicos bem definidos entre 150-190 °C, em contraste com o observado anteriormente. Esses cristais são menos perfeitos, como indicado por substanciais quedas na temperaturas de fusão (Tabela 4.11), sugerindo que o resíduo de açaí interfere negativamente na compactação das moléculas de amido modificado. A redução da concentração de resíduo de açaí para 5% (amostra T125 R06 F5) resulta em uma temperatura de fusão mais elevada. Além disso, o duplo pico endotérmico observado pode estar associado à fusão inicial de cristalitos menos espessos e menos perfeitos.

Tabela 4.11: valores de temperaturas de fusão 1 e 2, entalpia de fusão do segundo pico e início de fusão para os materiais modificados

Amostra	T_{m1} (°C)		T_{m2} (°C)	ΔH_2 (J/g)	T_{onset} (°C)
T115 R04	165,34		210,80	244,35	208,61
T115 R08	153,65		209,36	124,33	192,48
T135 R04	164,72		196,33	159,03	189,67
T135 R08	163,79	189,16	209,13	218,38	209,15
T115 R04 F10	151,94		169,93	231,55	159,68
T115 R08 F10	-		165,46	295,98	148,12
T125 R06 F5	-		201,86	390,22	186,30
T135 R04 F10	151,89		171,81	212,08	160,13
T135 R08 F10	123,42	151,36	202,67	174,81	157,67

Fonte: elaboração própria.

A maior presença de POP nas amostras com resíduo de açaí também pode ser identificada pela queda acentuada nos valores de T_m dos materiais modificados, em torno de 0,5 a 40 unidades ($^{\circ}\text{C}$) para T_{m1} , enquanto as quedas em T_{m2} variam em torno de 1,5 a 45 unidades ($^{\circ}\text{C}$). A diminuição dessas temperaturas indica maior mobilidade das cadeias, oriunda da plastificação promovida. A presença de moléculas de POP difundidas entre as cadeias de amido diminuem suas interações, aumentando o volume livre e facilitando sua mobilidade, também observado na literatura [38]. Quedas nas temperaturas de fusão foram observadas por outros autores [43], associadas à uma maior substituição molar obtida via hidroxipropilação, assim como picos endotérmicos mais largos são associados à maior fase amorfa e/ou cristalitos de menores tamanhos e variados [38].

Os resultados de DSC dos materiais modificados se assemelha aos apresentados no Apêndice - A deste trabalho, referente aos resíduos de lavagem recuperados do balão do Soxhlet, o que pode indicar presença de amido nos resíduos, tendo em vista que o POP comumente descrito na literatura não apresenta temperatura de fusão e/ou apresenta em temperaturas substancialmente menores que $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, com início de degradação térmica [122–124].

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Diante dos resultados promissores relacionados à gelatinização e plastificação dos materiais modificados, foram produzidos filmes para avaliar seu potencial uso em embalagens biodegradáveis. As amostras contendo resíduo de açaí modificado apresentaram alta absorção de umidade e um elevado grau de plastificação. Isso permitiu a realização de ensaios de tração apenas para a condição T135 R04 F10. Esses filmes demonstraram extrema fragilidade quando armazenados em ambientes de baixa umidade e tornaram-se excessivamente pegajosos ao serem expostos a umidade ambiente. Adicionalmente, foram realizados testes utilizando a matriz de amido modificado sem resíduo, com a adição de resíduo de açaí não modificado e somente a amostra T135 R08 F10N foi testada, devido ao aspecto mecânico obtido, conforme discussões a seguir.

4.4.1 Aspecto visual dos filmes

Nesta seção, são apresentadas fotografias dos filmes produzidos sem a presença de resíduo de açaí (somente sufixos T e R), com a presença de resíduo de açaí na reação (sufixos T, R e F) e a mistura de amido modificado com resíduo de açaí sem modificação (sufixos T, R e F-N). O objetivo deste estudo é avaliar as propriedades de manuseio e as características visuais

de cada composição produzida, com o intuito de validar as decisões metodológicas adotadas nas seções subsequentes.

A Figura 4.21 apresenta os filmes produzidos sem a presença de resíduo de açaí.

Figura 4.21: seções dos filmes produzidos via *casting* dos materiais modificados sem a presença do resíduo de açaí e do amido nativo.



Fonte: elaboração própria.

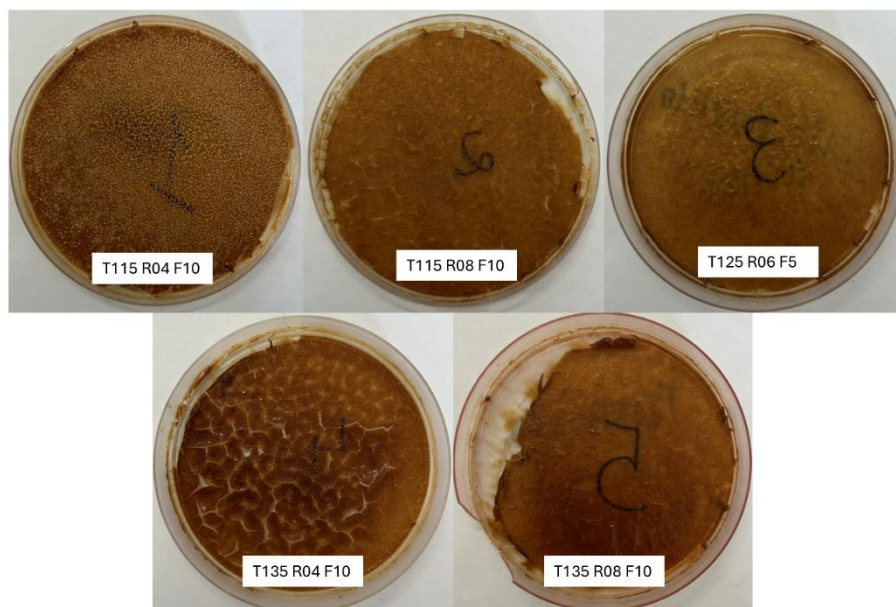
Inicialmente, foi realizada uma triagem com filmes contendo 25% e 15% de glicerol (em relação à massa de amido) sem a etapa de lavagem em sistema Soxhlet com solução etanol:água, além de filmes com 15% de glicerol após a lavagem. Todos os filmes apresentaram

uma superfície altamente pegajosa, especialmente aqueles que não passaram pelo processo de lavagem e não foi possível obter amostras. A aderência foi particularmente intensa nas amostras com razão molar de 0,8, impossibilitando sua remoção das placas de Petri de plástico convencional.

Diante desse comportamento, a concentração de glicerol foi reduzida para 7,5% (em massa de amido), e os filmes foram preparados em placas de politetrafluoretileno (PTFE). Essa modificação permitiu a obtenção de filmes com as características apresentadas na Figura 4.21. Os materiais resultantes exibiram boa aparência visual, com maior transparência nas amostras com razão molar de 0,8. Embora ainda apresentassem certa pegajosidade, esta foi suficientemente reduzida para viabilizar o manuseio adequado, portanto, foram selecionados para todas as caracterizações descritas nesta seção (Figura 4.21).

Após a obtenção dos materiais modificados contendo resíduo de açaí, o mesmo procedimento de *casting* foi aplicado. Inicialmente, os filmes foram preparados em placas de plástico convencional, porém não foi possível obter a formação de filmes íntegros nem os remover adequadamente, conforme ilustrado na Figura 4.22.

Figura 4.22: filmes de biocompósitos produzidos em placas de plástico convencional.



Fonte: elaboração própria.

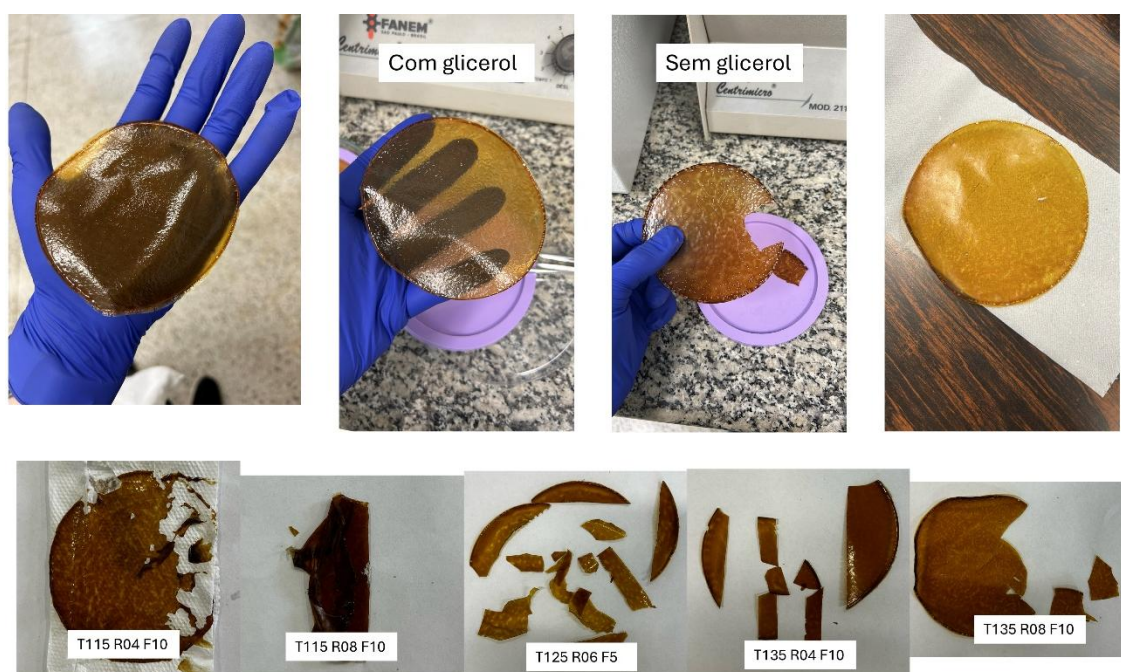
Os materiais apresentaram um alto grau de plastificação, resultando em uma estrutura insuficientemente coesa para permitir sua remoção da placa, além de exibirem fragilidade

durante o processo de secagem. Algumas amostras também continham cristais residuais de KOH em sua superfície, como observado na amostra T115 R04 F10.

Acredita-se que a intensa plastificação promovida pelas moléculas de PPO tenha reduzido significativamente as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, comprometendo a integridade estrutural dos filmes.

Com o objetivo de mitigar esse efeito, foi incorporado ácido cítrico ao sistema, visando a indução de reticulação. Os resultados dessa modificação são apresentados na Figura 4.23.

Figura 4.23: filmes de biocompósitos produzidos em placas de silicone com a utilização de ácido cítrico.



Fonte: elaboração própria.

Na ausência de glicerol, os filmes apresentaram alta fragilidade após a secagem. Para mitigar esse problema, foi incorporado 7,5% de glicerol em relação à massa de amido. As composições obtidas a 115 °C exibiram elevada pegajosidade, impossibilitando sua remoção das superfícies de suporte após a secagem. As demais amostras apresentaram menor pegajosidade, porém demonstraram extrema fragilidade quando submetidas a ambientes aquecidos, como estufas. Além disso, poucos minutos após a exposição ao ambiente, recuperavam a característica pegajosa.

Apesar dessas limitações, a amostra T135 R04 F10 demonstrou maior estabilidade, a mesma que apresentou menor ganho de massa após reação, possibilitando a obtenção de corpos de prova para ensaios de tração, que serão discutidos posteriormente.

Dessa forma, atribui-se ao POP o efeito de pegajosidade observado nas amostras modificadas com resíduo de açai. Adicionalmente, a conversão excessiva de POP pode estar associada à presença das estruturas amorfas da lignina e hemiceluloses no resíduo de açai, e esse fator contribui para a elevada plastificação observada. Para testar essa suposição, realizaram-se experimentos utilizando amido modificado sem resíduo de açai—o mesmo empregado na produção dos filmes da Figura 4.21—misturado com resíduo de açai não modificado. Os resultados dessa abordagem são apresentados na Figura 4.24.

Figura 4.24: filmes de biocompósitos produzidos em placas de silicone com a utilização de resíduo de açai não modificado.



Fonte: elaboração própria.

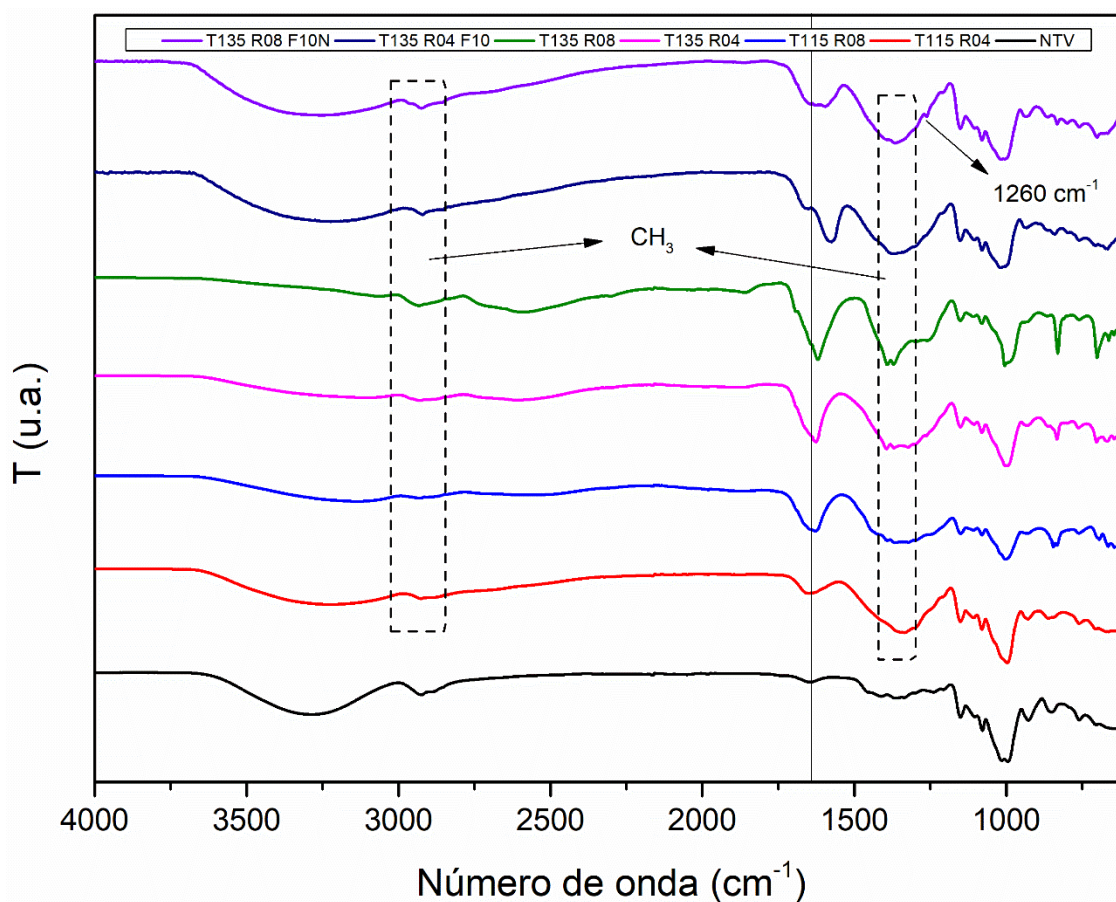
O mesmo comportamento foi novamente observado: após alguns minutos fora da estufa, os filmes apresentaram alta pegajosidade, enquanto, logo após a retirada da estufa, exibiam elevada fragilidade. Nesse contexto, apenas a composição T135 R08 F10N possibilitou a obtenção de corpos de prova para ensaios de tração, os quais serão discutidos posteriormente. Essa composição também apresentou a menor oleosidade na embalagem de armazenamento, o que pode estar relacionado à um processo de retrogradação, resultando na expulsão das

moléculas de POP das cadeias e na formação de uma camada oleosa na superfície, tendo em vista que o amido fora gelatinizado durante a reação. Assim, a realização de lavagens prévias à produção dos filmes torna-se essencial. No entanto, os parâmetros de extração por Soxhlet empregados neste estudo não foram suficientemente eficazes para a remoção completa dos subprodutos da reação, como POP e KOH. Essa etapa é crucial para reduzir o efeito plastificante observado na obtenção dos filmes, garantindo sua estabilidade, manuseio adequado e viabilidade para caracterizações posteriores.

4.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.25 apresenta as curvas de FTIR obtidos para os filmes.

Figura 4.25: espectros de FTIR obtidos para os filmes produzidos a partir dos materiais modificados.



Fonte: elaboração própria.

Considerando a unidade repetitiva da D-glicose presente nas cadeias de amido e da celulose, o aparecimento de novas bandas de absorção em 2970–2973 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico de grupos metil ($-\text{CH}_3$), é uma característica distinta do processo de

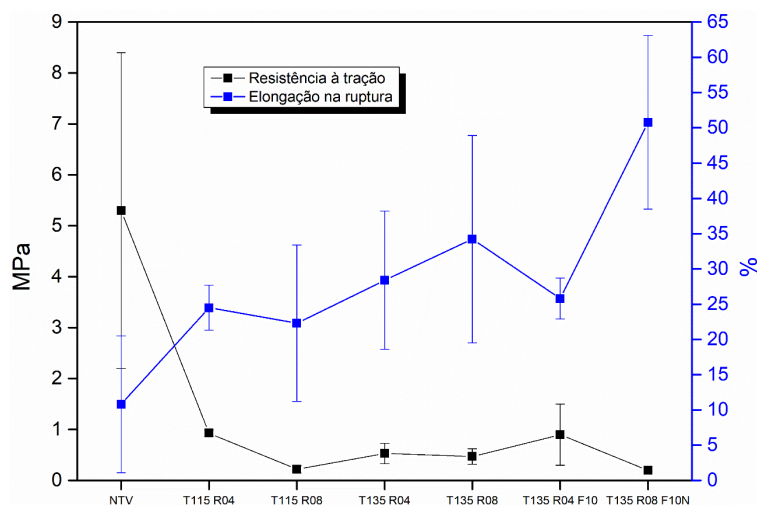
modificação. Essas bandas estão ausentes no amido nativo, que apresenta apenas os estiramentos simétrico e assimétrico de grupos metileno (-CH₂). Essa diferença decorre do enxerto e/ou da presença de moléculas de óxido de propileno (OP) nas cadeias de amido [46]. Alterações adicionais são observadas na região de 1370–1360 cm⁻¹, correspondendo também à deformação de ligações -CH₃ [17], mais facilmente observadas nas amostra sem a presença de resíduo de açaí.

Um ponto importante a ser observado é a presença da banda na região de 1260 cm⁻¹ somente na amostra T135 R08 F10N, a qual o resíduo de açaí não fora modificado previamente. Esta banda está relacionada à deformação assimétrica da ligação =C-O-C, presente em grupos fenólicos da lignina [108], o que indica que durante a modificação, a lignina tenha se convertido completamente em poliol, já que este pico não fora observado na amostra T135 R04 F10. Ainda, a amostra T135 R04 F10 não apresenta os picos da reticulação de ácido cítrico, na região de 1725 cm⁻¹, referentes à formação de ligações ésteres devido à reticulação [125], indicando que a reticulação não ocorreu.

4.4.3 Ensaio mecânico de tração

A Figura 4.26 apresenta o comportamento de resistência à tração e alongação na ruptura com relação às amostras fabricadas, obtidos a partir de testes de tração para todas as amostras modificadas e para o filme de amido nativo.

Figura 4.26: resistência à tração e alongação na ruptura para os filmes de amido nativo e materiais modificados.



Fonte: elaboração própria.

Aqui, o efeito plastificante anteriormente mencionado é evidenciado. Em detrimento dos valores de resistência à tração, todas as amostras modificadas apresentaram aumento de alongação na ruptura.

O alto efeito plastificante observado nestes materiais, devido a presença de moléculas de POP de baixa massa molar e a graftização do OP, sobrepõe este efeito de rigidez. Já a amostra com adição de 10% de resíduo de açaí não modificado (T135 R08 F10N), apresentou a menor resistência à tração dos conjuntos testados, com alongação na ruptura dentro do desvio padrão de seu par sem adição de açaí, indicando a ineficiência dessa mistura e corroborando com o observado vai FTIR, onde não houve reticulação com a adição de ácido cítrico.

Os resultados de resistência à tração dos filmes obtidos neste trabalho estão significativamente menores do que os obtidos por outros [40], onde filmes de amido hidroxipropilados com ácido palmítico apresentaram resistência em torno de 20 MPa. Ainda, a adição de PVA e nanopartículas de zinco aumentaram a resistência à tração destes mesmo filmes. Entretanto, o alongamento obtido na ruptura e a resistência à tração deste trabalho são semelhantes aos relatados em um trabalho anterior [85], onde blendas de TPS/PBAT, obtidas por processos relacionados à extrusão, foram testadas e apresentaram valores de 20-30% e 0,2-2 MPa, respectivamente. Isso evidencia o efeito de plastificação de filmes de amido hidroxipropilado puro/glicerol em comparação com materiais TPS misturados obtidos por processamento por fusão. Vale ressaltar que o teor de glicerol utilizado pelos autores [85] foi muito superior ao presente trabalho, 25 e 7,5% (em massa de amido), respectivamente.

A Tabela 4.12 apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidas.

Tabela 4.12: propriedades mecânicas dos filmes.

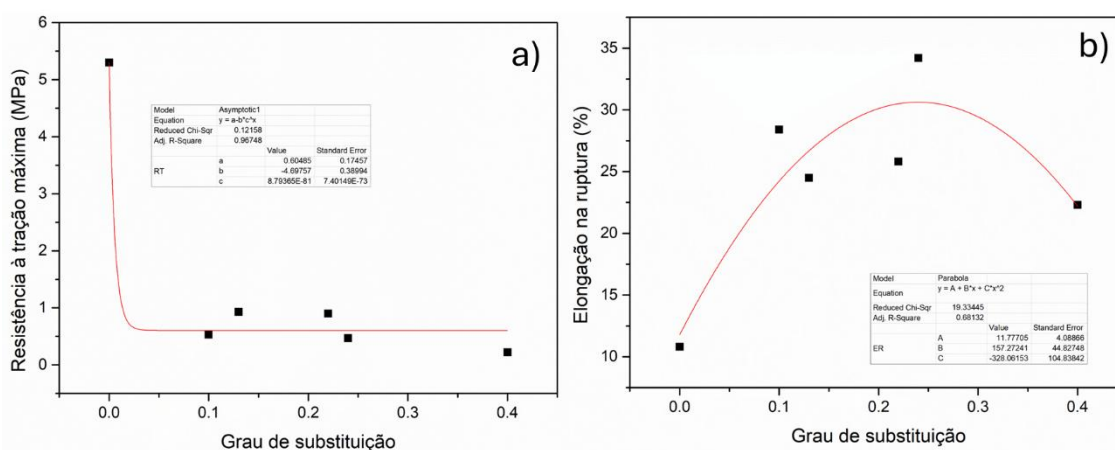
Amostra	Resistência à tração (MPa)	Elongação na ruptura (%)
NTV	5,30±3,1	10,8±9,7
T115 R04	0,93±0,1	24,5±3,2
T115 R08	0,22±0,1	22,3±11,1
T135 R04	0,53±0,2	28,4±9,8
T135 R08	0,47±0,1	34,2±14,7
T135 R04 F10	0,9±0,6	25,8±2,9
T135 R08 F10N	0,2±0,0	50,8±12,3

Fonte: elaboração própria.

As amostras modificadas provavelmente estão sob baixas interações amido-amido devido à presença de moléculas de POP intermoleculares, e enxertos de OP, dificultando as interações de hidrogênio entre a cadeia de amido e até mesmo lubrificando os emaranhamentos de amilopectina, melhorando a mobilidade [120].

Uma relação entre o grau de substituição com a resistência à tração e com a elongação na ruptura foi observada e está apresentada na Figura 4.27.

Figura 4.27: relação entre grau de substituição com resistência à tração (a) e elongação na ruptura (b)



Fonte: elaboração própria.

Nesta análise, fica claro o efeito plastificante obtido com o aumento do grau de substituição (DS), sendo observada uma queda exponencial drástica na resistência a tração do material, o que pode estar ocorrendo pela perda de interação intermolecular das cadeias de amido com a inserção de grupos laterais volumosos e a presença de POP. Já para os dados de elongação na ruptura, observa-se um ponto ótimo através da derivada da função quadrática, obtendo um vértice em 0,245, onde há um maior valor de elongação na ruptura, sugerindo que esta propriedade não segue um aumento exponencial conforme aumento de DS. Um complemento dos dados com todas as amostras produzidas é necessário futuramente para uma melhor compreensão e exatidão desta relação. Todavia, a queda exponencial da resistência à tração com aumento de DS é coerente com os resultados discutidos anteriormente.

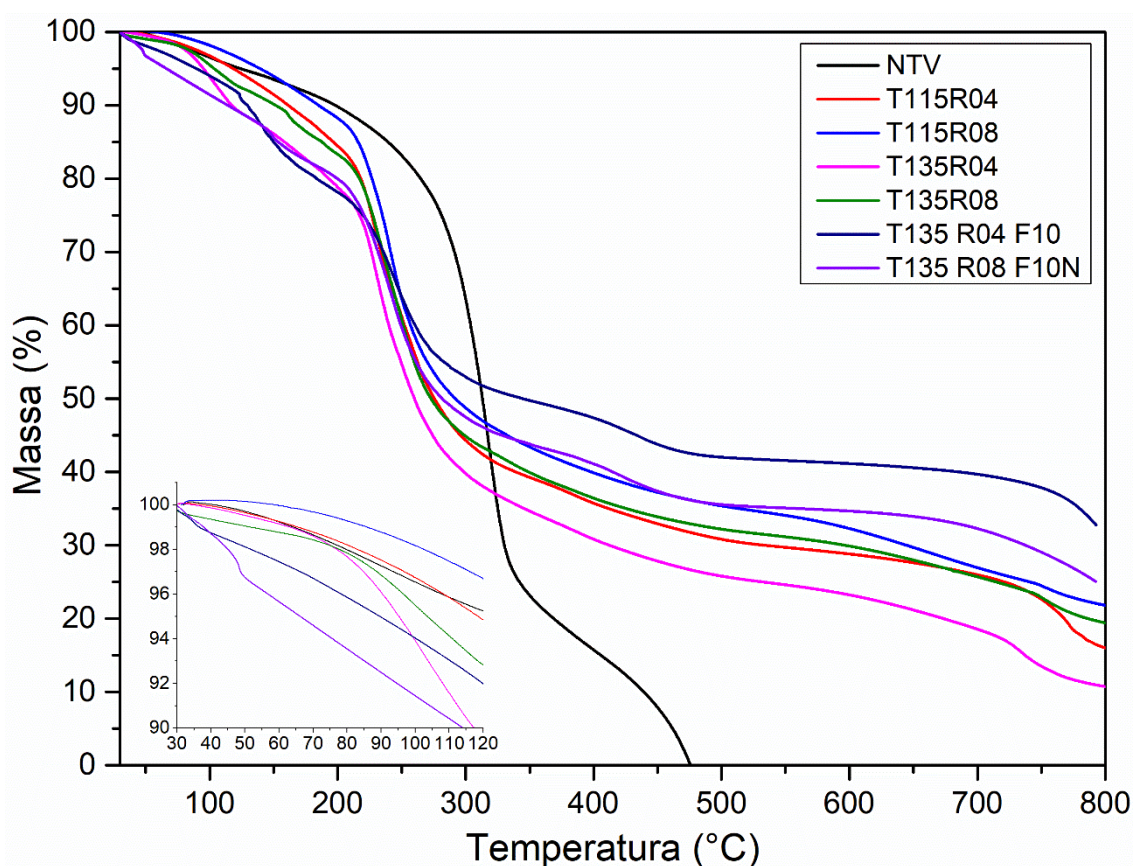
Nestes resultados fica clara a atuação da razão molar, quanto maior, menor é a resistência à tração de seu par de mesma temperatura. Isso indica que este fator é o principal controlador da formação do homopolímero POP, o qual foi identificado neste trabalho como o principal agente plastificante dos materiais e com grande influência observada na resistência

mecânica dos filmes. Já a temperatura e a propriedade de alongação na ruptura não parecem depender do restante, apresentando comportamento distinto.

4.4.4 Termogravimetria (TG)

A Figura 4.28 apresenta os dados da degradação em atmosfera oxidativa de amostras de filme dos materiais modificados e filme de amido nativo.

Figura 4.28: análise termogravimétrica das amostras de filme de amido nativo e do biocompósito modificado.



Fonte: elaboração própria.

Várias etapas de perda de massa são novamente observadas para as amostras modificadas, o que pode estar relacionado à degradação de moléculas de baixa massa molar e voláteis, associadas à presença de POP e/ou OP não reagido, conforme já discutido anteriormente. A maior estabilidade térmica dos filmes observada acima de 350 °C (Tabela 4.13) é relacionada à presença de inorgânicos, como o KOH detectado em diversas análises, e cinzas, refletindo em grande massa residual.

Tabela 4.13: temperaturas de degradação de cada amostra analisadas por TG.

Amostra	D5% (°C)	D15% (°C)	D50% (°C)	R _{800 °C} (%)
NTV	124,12	239,39	313,08	0,0
T115R04	118,55	196,77	275,62	16,0
T115R08	139,36	215,94	291,69	21,8
T135R04	95,22	158,48	260,02	10,8
T135R08	103,65	187,82	272,81	19,4
T135 R04 F10	89,6	149,82	344,48	32,7
T135 R08 F10N	66,23	153,51	281,62	25,1

D = decomposição

R = resíduo

Fonte: elaboração própria.

De modo geral, a hidroxipropilação reduziu a estabilidade térmica em comparação com o filme de amido nativo em uma variação entre 5 e 50%, aproximadamente, conforme observado nos dados de D_{5%} e D_{15%}, exceto para a amostra T115 R08, que apresentou valor de D_{5%} 12% maior, relacionado à sua desidratação. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de plastificação induzido pelo POP nas cadeias, aliado à presença de grupos laterais volumosos de OP, os quais facilitam a movimentação e demandam menores energias para a degradação térmica. As maiores estabilidades térmicas em D_{50%} apresentadas pelas amostras modificadas são alinhadas com maiores quantidades de resíduo inorgânico obtidas (R_{800 °C}), devido à presença de KOH, pois, espera-se que moléculas mais plastificadas apresentem menores estabilidades térmicas. O POP comercial com alta massa molar apresenta degradação termo oxidativa próxima a 250 °C [124], semelhante aos materiais de amido, e pode se sobrepor neste caso, o que explica os valores mais baixos obtidos para D_{15%} e D_{50%} em comparação com o amido nativo. A massa residual observada a 800 °C para as amostras modificadas está relacionada à presença de hidróxido de potássio (KOH) residual, mesmo após extensa extração com Soxhlet usando n-hexano e solução de etanol e água, o que pode indicar uma forte interação do KOH com hidroxilas não substituídas. Quanto menor a razão molar, menor a massa residual, exceto para as amostras com resíduo de açaí, o que sugere que o potássio pode estar complexado com moléculas de POP.

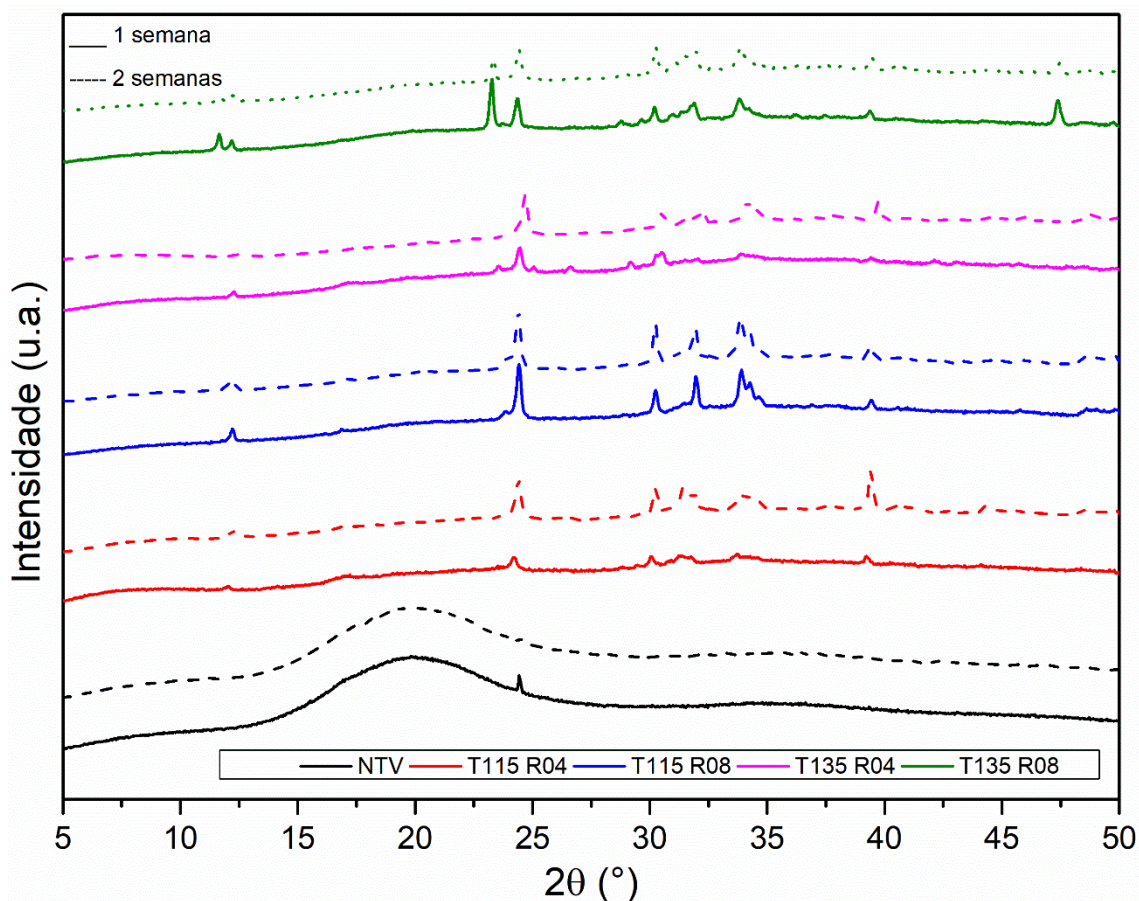
Os resultados obtidos neste trabalho se assemelham ao observado na literatura [40], onde partículas inorgânicas diminuem a estabilidade térmica do amido hidroxipropilado até, aproximadamente, 60% de massa, com posterior aumento até o final da análise.

Devido às condições de alta absorção de umidade e/ou fragilidade dos filmes, as análises posteriores foram realizadas somente para as condições que não continham resíduo de açaí em sua composição.

4.4.5 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.29 apresenta os dados de DRX realizados em dois períodos distintos.

Figura 4.29: padrões de raios-X dos filmes de amido nativo e materiais modificados em dois períodos distintos de armazenamento.



Fonte: elaboração própria.

O amido nativo apresentou um comportamento anômalo após o armazenamento, com uma redução no pico relacionado à estrutura V_H (curva preta). Essa estrutura consiste em cadeias de amilose organizadas em hélice simples, oriundas de um processo de desestruturação,

como a gelatinização [25]. As amostras de amido modificado apresentaram vários picos cristalinos na região próxima a 12° e 23,5°, que estão relacionados à rápida cristalização da amilose na estrutura V_H, de acordo com a descrição na literatura [33,35,92]. A plastificação das cadeias de amido pelo POP parece facilitar ainda mais a cristalização da amilose nessa estrutura durante o armazenamento, sendo claramente observada em amostras com maior razão molar. Isso deve ocorrer pela maior mobilidade promovida, o que deve gerar em exsudação do plastificante após determinado período de armazenamento. Um comportamento semelhante foi observado por [82] durante a secagem de filmes obtidos a partir de amido hidroxipropilado, onde várias estruturas do tipo B foram detectadas por análise de XRD em um curto período. Essa estrutura consiste em arranjos de cadeias de dupla hélice empacotadas em uma célula unitária hexagonal, com a presença de moléculas de água [92]. Outros autores também observaram um aumento nas estruturas retrogradadas em amido de cana hidroxipropilado [58]. Essas observações contradizem relatos [38,119], nos quais os autores obtiveram uma redução na cinética de retrogradação do amido após a hidroxipropilação. Vale ressaltar que, nesses últimos trabalhos, a hidroxipropilação não foi realizada sob alta temperatura e pressão, e o amido não foi gelatinizado pela reação.

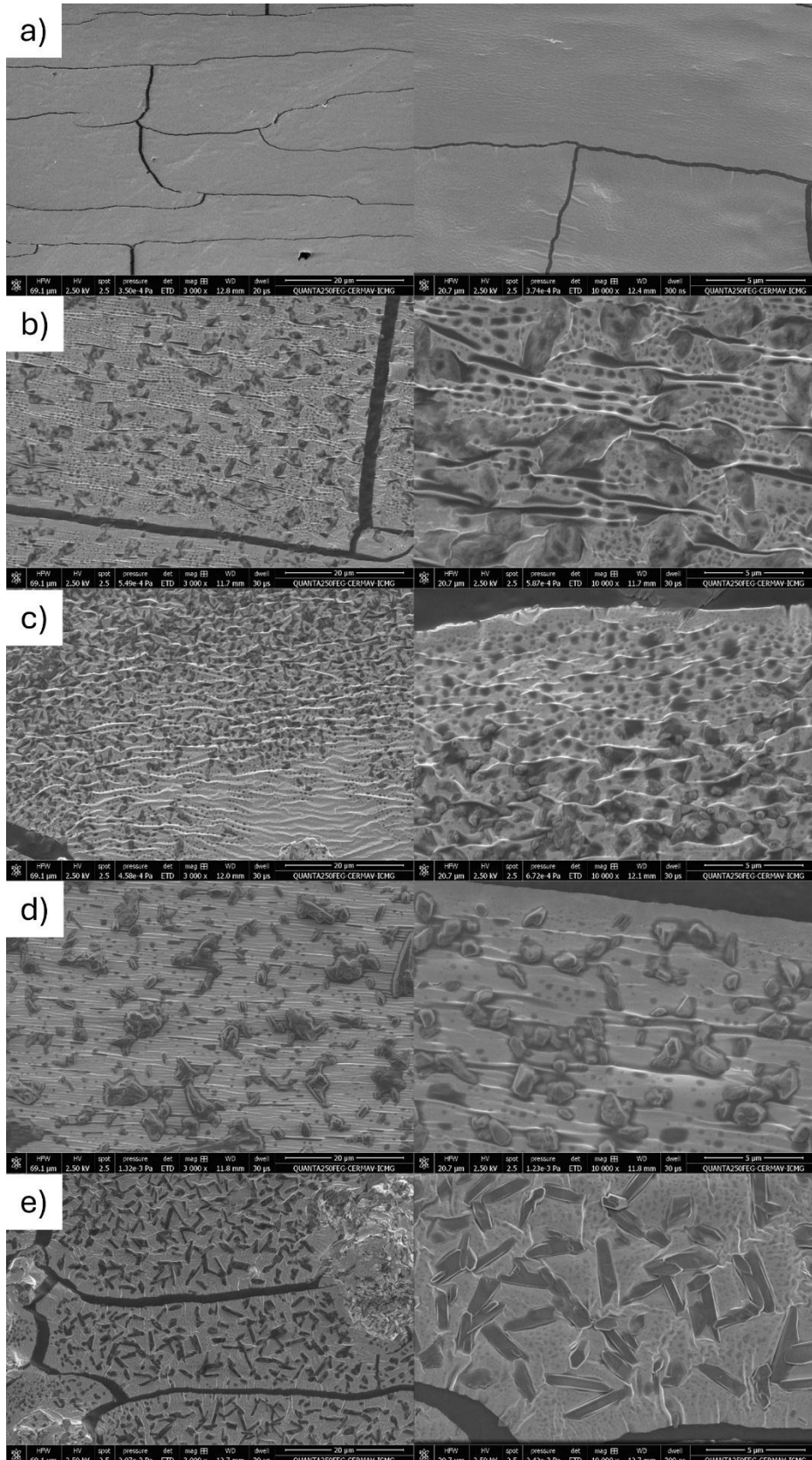
Espera-se que a cinética de retrogradação seja mais lenta durante a inserção de grupos laterais volumosos nas cadeias de amido por hidroxipropilação, impedindo que a amilose e a amilopectina se associem devido à mobilidade das cadeias e/ou à formação de ligações de hidrogênio. No entanto, no nosso caso, a presença de homopolímeros de baixa massa molar (POP) facilitou a mobilidade das cadeias e explica os resultados obtidos [119,120].

Os cristais observados nas regiões de 30-35° e 40° estão relacionados à presença de compostos de potássio que não foram solubilizados durante a extração com Soxhlet usando etanol/água destilada ou n-hexano, também observados como resíduos na análise termogravimétrica (TG). Compostos de potássio são geralmente detectados nessas regiões, de acordo com a literatura [117,126] e foram discutidos previamente na seção 4.3.5.

4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.30 mostra todas as micrografias obtidas via análise MEV da superfície de fratura de filmes de amido modificado e nativo.

Figura 4.30: micrografias de MEV das superfícies fraturadas de todas as amostras com 3.000x de ampliação (coluna da esquerda) e 10.000x de ampliação (coluna da direita). Designações: NTV (a), T115 R04 (b), T115 R08 (c), T135 R04 (d) e T135 R08 (e).



Fonte: elaboração própria.

O filme de amido nativo apresentou uma superfície lisa com a presença de trincas. Uma superfície mais rugosa é observada nas amostras modificadas em temperaturas mais baixas (b e c), em comparação com as demais. Trincas também estão presentes nas amostras modificadas, mas parecem ser menos frequentes. Essas observações podem ser atribuídas a um comportamento mais frágil [85]. Além disso, todas as amostras apresentaram uma grande quantidade de cristais de compostos de potássio (previamente identificados via DRX), mesmo após extensa extração com Soxhlet usando solução de etanol e água destilada e n-hexano, evidenciando sua forte ligação à grupos hidroxila não substituídos, conforme mencionado nas observações de FTIR e identificado com outras técnicas. Observações semelhantes foram feitas por outros autores com diferentes substratos [117,118]. A presença desses cristais resulta em uma alta quantidade de porosidade e defeitos na superfície fraturada, observada em todas as amostras modificadas. Cavidades devido aos cristais de compostos de potássio são observadas, cercadas por pequenos furos, conforme já observado em experimentos anteriores. Essas observações diferem das relatadas em trabalhos diversos (DRAGUNSKI; PAWLICKA, 2001; ZHANG et al., 2013) durante a preparação de filmes hidroxipropilados, devido à ausência de potássio nos trabalhos citados.

4.4.7 Ângulo de contato

Os dados do ângulo de contato apresentados na Tabela 4.14 e Tabela 4.15, revelam que o amido hidroxipropilado exibe um ângulo de contato com a água menor em comparação com o amido nativo, indicando uma afinidade aumentada por solventes polares.

Tabela 4.14: ângulo de contato das amostras com água e diiodometano.

Amostras	Ângulo de contato (°)	
	Água	Diiodometano
NTV	60,25 ± 0,75	50,85 ± 0,51
T115R04	25,13 ± 0,86	60,90 ± 0,06
T115R08	29,86 ± 0,46	40,76 ± 0,10
T135R04	28,17 ± 0,65	56,54 ± 0,32
T135R08	49,88 ± 1,62	39,05 ± 0,10

Fonte: elaboração própria.

A temperatura e a razão molar podem causar algumas variações a esses valores, mostrando uma relação inversa entre eles, onde quanto menor a temperatura e a razão molar, maior a afinidade pelos solventes polares. Uma relação direta pode ser atribuída para solventes apolares, onde quanto menor a temperatura e a razão molar, menor a afinidade por solventes apolares. Alguns autores observaram que a adição de glicerol também diminuiu os valores do ângulo de contato para filmes de amido hidroxipropilado [127], enquanto outros [84,128] observaram um comportamento hidrofílico para o amido hidroxipropilado através de medidas do ângulo de contato com a água, mas com valores mais altos em comparação com este trabalho (72,3 e 84,3°). Ambos os autores mencionaram que este é um comportamento importante quando a solubilidade em água é desejada, característica observada para o amido do presente trabalho.

Tabela 4.15: energia superficial das amostras calculada através do método de Fowkes.

Amostras	γ^p_s (mJ m ⁻²)	γ^d_s (mJ m ⁻²)	γ_s (mJ m ⁻²)
NTV	12,78 ± 0,46	33,80 ± 0,29	46,58 ± 0,54
T115R04	38,19 ± 0,43	28,06 ± 0,04	66,24 ± 0,43
T115R08	15,80 ± 0,23	39,23 ± 0,05	55,02 ± 0,23
T135R04	34,48 ± 0,37	30,56 ± 0,18	65,05 ± 0,41
T135R08	27,33 ± 0,93	40,09 ± 0,05	67,42 ± 0,93

Fonte: elaboração própria.

Altas razões molares resultam em maiores taxas de modificação, o que produz mais moléculas de POP [51], e observado anteriormente através de altos valores de ganho de massa, e isso diminui os valores de γ^p_s entre as amostras modificadas, aumentando a componente apolar. Uma tendência menos acentuada é observada para amostras de baixa razão molar, onde a homopolimerização do POP é menor. No entanto, todas as amostras apresentaram comportamento hidrofílico e diverge dos reportados [5,12], possivelmente devido ao efeito plastificante combinado do glicerol e do POP nos filmes de amido modificado, e à presença de KOH residual, que deve ser levado em consideração. O aumento de γ^d_s também foi obtido em outro trabalho [14] e foi relacionado à rugosidade da superfície. Já o aumento da energia superficial para revestimentos de amido hidroxipropilado obtidos via tratamento Corona é

discutido [129], e resultados semelhantes são observados no presente trabalho, o que pode ser uma característica interessante para fins de embalagem.

5. CONCLUSÕES

De forma pioneira, produziu-se, em uma única reação, um biopolímero de amido hidroxipropilado contendo resíduo de açaí. Os efeitos dos parâmetros selecionados foram avaliados por ANOVA, destacando a significância positiva da razão molar e da presença do resíduo de açaí no alto rendimento da modificação, quantificado por ganho de massa. A hidroxipropilação foi validada por FTIR e RMN, com a detecção de picos característicos de grupos metil e altos graus de substituição foram obtidos via RMN e análise elementar, correlacionados a maiores razões molares e à presença de resíduo de açaí. Diferentemente do observado na literatura, o amido modificado apresentou gelatinização, indicando que a reação ocorreu não apenas na fase amorfa, mas também na fase cristalina dos grânulos. Esse efeito foi facilitado pelas altas temperaturas, meio alcalino e pela presença de óxido de propileno (OP) utilizados, que, além de se enxertar, homopolimerizou-se (formando POP), aumentando o volume livre e intumescendo os grânulos do amido, rompendo sua estrutura nativa. A ausência de cristalinidade nativa foi confirmada por DRX e MEV, enquanto a alta homopolimerização de POP foi evidenciada por análises de curto e longo alcance de ordenamentos cristalinos, via FTIR e DRX. Complementarmente, a presença de resíduo de açaí resultou em maior quantidade de POP, o que acelerou a retrogradação, devido à maior mobilidade das cadeias promovida pela sua plastificação, sugerindo que componentes amorfos do resíduo, como a lignina e hemiceluloses, favoreceram a formação do polioli. Análises térmicas de TG e DSC corroboraram com essa observação, com múltiplos eventos de degradação e fusão, indicando a presença de moléculas de baixa massa molar e menor estabilidade térmica, além da observação característica da transição vítrea do POP.

A gelatinização do amido permitiu a produção de filmes com redução significativa da quantidade de glicerol, menos da metade do usualmente reportado, em torno de 20-25%, para 7,5%, com base na massa de amido seco, resultando em um bom aspecto mecânico e visual, tornando-os mais ambientalmente sustentáveis. Os filmes apresentaram alta alongação na ruptura, porém baixa resistência à tração e estabilidade térmica, devido ao excesso de plastificação pelo POP. A rápida retrogradação e a presença residual de potássio também impactaram negativamente nas propriedades mecânicas e de superfície, resultando em maior hidrofobicidade, conforme medido por ângulo de contato. Entretanto, o fato de se utilizar baixas quantidades de plastificante sintético e obter bons resultados de propriedade mecânica, é de extremo destaque e importância. A composição T135 R04 apresentou a menor perda de massa após lavagem e os melhores resultados mecânicos, sendo a mais promissora.

6. ATIVIDADES FUTURAS SUGERIDAS

Conforme mencionado na conclusão, as atividades futuras relacionadas a este projeto devem focar na otimização da homopolimerização do OP durante a reação e na remoção do excesso de KOH. Algumas sugestões de estudos futuros incluem:

1. Síntese de espumas poliuretânicas: Dada a presença excessiva de KOH e poliol nas composições modificadas, explorar a viabilidade de produzir espumas poliuretânicas a partir desses materiais.
2. Hidroxipropilação de resíduos de açaí tratados: Considerando a alta conversão do resíduo de açaí puro obtido neste estudo, investigar a modificação por hidroxipropilação em resíduos previamente mercerizados e/ou branqueados, avaliando a obtenção de nanocelulose.
3. Eficiência plastificante do amido hidroxipropilado: Avaliar a capacidade do amido hidroxipropilado como plastificante em amido nativo para a produção de filmes com propriedades otimizadas.
4. Otimização do pré-tratamento, reação e lavagem: Testar diferentes estratégias para aprimorar a remoção de resíduos, como a redução da razão molar de KOH para valores inferiores a 1, redução da razão molar de OP para valores menores que 0,4, temperaturas de reação próximas à temperatura de gelatinização do amido nativo, e a aplicação de métodos de lavagem simples, incluindo agitação magnética em béquer e tratamentos com n-hexano ou soluções de etanol e água.
5. Biodegradabilidade e toxicidade: Avaliação da biodegradação de filmes produzidos de forma otimizada, a partir dos ajustes mencionados acima, bem como sua toxicidade, para ampla aplicação em diversos setores da economia de embalagens.
6. Otimização do processo: Através dos dados obtidos via ANOVA, pode-se realizar uma otimização do processo de obtenção dos materiais modificados por regressão linear, utilizando os dados de alongamento como valor referência para o grau de plastificação.
7. Utilização do material como adesivo: Considerando os resultados obtidos previamente com a fabricação de filmes via *casting*, avaliar uma possível aplicação como adesivos para os filmes produzidos de amido hidroxipropilado.

7. REFERÊNCIAS

- [1] L. Avérous, *Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review*, Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews 44 (2004), pp. 231–274.
- [2] F.M. Fakhouri, D. Costa, F. Yamashita, S.M. Martelli, R.C. Jesus, K. Alganer et al., *Comparative study of processing methods for starch/gelatin films*, Carbohydr Polym 95 (2013), pp. 681–689.
- [3] P. Halley and L. Avérous, *STARCH POLYMERS From Genetic Engineering to Green Applications*, 1st ed. Vol. 1, Elsevier, Burlington, MA - USA, 2014.
- [4] A.K. Behera, C. Mohanty, S.K. Pradhan and N. Das, *Assessment of Soil and Fungal Degradability of Thermoplastic Starch Reinforced Natural Fiber Composite*, J Polym Environ 29 (2021), pp. 1031–1039.
- [5] A. Gandini, A.A. Da Silva Curvelo, D. Pasquini and A.J. De Menezes, *Direct transformation of cellulose fibres into self-reinforced composites by partial oxypropylation*, Polymer (Guildf) 46 (2005), pp. 10611–10613.
- [6] S. Collazo-Bigliardi, R. Ortega-Toro and A. Chiralt, *Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk*, Food Packag Shelf Life 22 (2019), .
- [7] S. Collazo-Bigliardi, R. Ortega-Toro and A. Chiralt, *Using grafted poly(ϵ -caprolactone) for the compatibilization of thermoplastic starch-poly(lactic acid) blends*, React Funct Polym 142 (2019), pp. 25–35.
- [8] B.H. Dos Santos, K. De Souza Do Prado, A.A. Jacinto and M.A. Da Silva Spinacé, *Influence of sugarcane bagasse fiber size on biodegradable composites of thermoplastic starch*, J Renew Mater 6 (2018), pp. 176–182.
- [9] L. Huang, H. Xu, H. Zhao, M. Xu, M. Qi, T. Yi et al., *Properties of thermoplastic starch films reinforced with modified cellulose nanocrystals obtained from cassava residues*, New Journal of Chemistry 43 (2019), pp. 14883–14891.
- [10] R. Jumaidin, Z. Asyul, S. Saidi, R.A. Ilyas, M.N. Ahmad, M. Khalid Wahid et al., *Characteristics of Cogon Grass Fibre Reinforced Thermoplastic Cassava Starch Biocomposite: Water Absorption and Physical Properties*, Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences Journal homepage 62 (2019), pp. 43–52.
- [11] A.J. de Menezes, *Preparação e Caracterização de Sistema Bifásico Mono-componente (SBM) a partir da Reação de Oxipropilação de Fibras Celulósicas e Amido*, 2007.

- [12] A.J. de Menezes, D. Pasquini, A.A.S. Curvelo and A. Gandini, *Novel thermoplastic materials based on the outer-shell oxypropylation of corn starch granules*, *Biomacromolecules* 8 (2007), pp. 2047–2050.
- [13] A.J. de Menezes, D. Pasquini, A.A. da S. Curvelo and A. Gandini, *Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 2. Effect of catalyst on the mechanical and dynamic mechanical properties*, *Cellulose* 16 (2009), pp. 239–246.
- [14] A.J. de Menezes, D. Pasquini, A.A. da S. Curvelo and A. Gandini, *Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 1. Characterization of the materials obtained with different types of fibers*, *Carbohydr Polym* 76 (2009), pp. 437–442.
- [15] A. Gunaratne and H. Corke, *Effect of hydroxypropylation and alkaline treatment in hydroxypropylation on some structural and physicochemical properties of heat-moisture treated wheat, potato and waxy maize starches*, *Carbohydr Polym* 68 (2007), pp. 305–313.
- [16] H.L. Lee and B. Yoo, *Effect of hydroxypropylation on physical and rheological properties of sweet potato starch*, *LWT - Food Science and Technology* 44 (2011), pp. 765–770.
- [17] Y. Qin, H. Zhang, Y. Dai, H. Hou and H. Dong, *Effect of alkali treatment on structure and properties of high amylose corn starch film*, *Materials* 12 (2019), .
- [18] M.A. Martins, J.D.C. Pessoa, P.S. Gonçalves, F.I. Souza and L.H.C. Mattoso, *Thermal and mechanical properties of the açai fiber/natural rubber composites*, *J Mater Sci* 43 (2008), pp. 6531–6538.
- [19] W.M.O. do Nascimento, *Informativo Técnico Rede de Sementes da Amazônia: Açai*, 2008.
- [20] S.L. Mathias, H.S.M. Lopes, M.F. de Jesus Barros, R. Khiari, A.J. de Menezes and J. Bramorski, *Cultivated Brazilian Palm Tree Consumption, Production, and Properties for High Added Value Applications*, *Materials Circular Economy* 6 (2024), pp. 44.
- [21] A.J.F. Carvalho, *15. Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials*, 2008, pp. 1–22.
- [22] *Overview of starch production in Europe*.
- [23] *CEPEA/ESALQ*.

- [24] Gerência de Produtos Agrícolas (GERPA) and Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), *Análise Mensal: Mandioca*, Brasília, 2021.
- [25] J.J.G. Van Soest, S.H.D. Hullemana, D. De Wita and J.F.G. Vliegthartb, *Crystallinity in starch bioplastics*, *Ind Crops Prod* 5 (1996), pp. 11–22.
- [26] J.J.G. Van Soest and J.F.G. Vliegthart, *Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties*, *Tibtech* 15 (1997), .
- [27] C. Mestres, F. Matencio, B. Pons, M. Yajid and G. Fliedel, *A Rapid Method for the Determination of Amylose Content by Using Differential-Scanning Calorimetry*, *Starch/Stärke* 48 (1996), pp. 2–6.
- [28] R.M. McCready and W.Z. Hassid, *The Separation and Quantitative Estimation of Amylose and Amylopectin in Potato Starch*, *J Am Chem Soc* 65 (1943), pp. 1154–1157.
- [29] W.R. Morrison and B. Laignelet, *An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches*, *J Cereal Sci* 1 (1983), pp. 9–20.
- [30] J. Chrastil, *Improved colorimetric determination of amylose in starches or flours*, *Carbohydr Res* 159 (1987), pp. 154–158.
- [31] M. Kugimiya and J.W. Donovan, *Calorimetric Determination of the Amylose Content of Starches Based on Formation and Melting of the Amylose-Lysolecithin Complex I*, *J Food Sci* 46 (1981), pp. 765–776.
- [32] R.O. Silva, J.R. Freitas Filho and J.C.R. Freitas, *D-glucose, a fascinating biomolecule: History, properties, production and application*, *Revista Virtual de Química* 10 (2018), pp. 875–891.
- [33] J.J.G. Van Soest and N. Knooren, *Influence of Glycerol and Water Content on the Structure and Properties of Extruded Starch Plastic Sheets during Aging*, *J Appl Polym Sci* 64 (1997), pp. 1411–1422.
- [34] D.J. Gallant, B. Bouchet and P.M. Baldwin, *Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization*, *Carbohydr Polym* 32 (1997), pp. 177–191.
- [35] L. Yu and G. Christie, *Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches*, *J Mater Sci* 40 (2005), pp. 111–116.
- [36] S. Huang, C. Chao, J. Yu, L. Copeland and S. Wang, *New insight into starch retrogradation: The effect of short-range molecular order in gelatinized starch*, *Food Hydrocoll* 120 (2021), .

- [37] J.J. van Soest, H. Tournois, D. de Wit and J.F. Vliegthart, *Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy*, Carbohydr Res 279 (1995), pp. 201–214.
- [38] E.A.A. Kibar, Ö. Aslan, A. Bakan and H. Özer, *Determination of Physicochemical and Functional Properties of Cross-Linked, Hydroxypropylated, and Dual Modified Corn Starch and Investigation of Its Use as Gelling Agent in Soft Confectionery*, Starch/Staerke (2023), .
- [39] C. Pozo, S. Rodríguez-Llamazares, R. Bouza, L. Barral, J. Castaño, N. Müller et al., *Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis*, Journal of Polymer Research 25 (2018), pp. 266.
- [40] A.H. Hashem, M.E. El-Naggar, A.M. Abdelaziz, S. Abdelbary, Y.R. Hassan and M.S. Hasanin, *Bio-based antimicrobial food packaging films based on hydroxypropyl starch/polyvinyl alcohol loaded with the biosynthesized zinc oxide nanoparticles*, Int J Biol Macromol 249 (2023), .
- [41] D. Paramitasari, M. Musa, O.N. Putra, S. Suparman, Y.S. Pramana, S. Elisa et al., *Hydroxypropylation for functional enhancement of sago starch: The effects of low propylene oxide concentration using response surface methodology*, J Agric Food Res 15 (2024), pp. 100933.
- [42] X.-L. Liu, C.-F. Zhu, H.-C. Liu and J.-M. Zhu, *Quantitative analysis of degree of substitution/molar substitution of etherified polysaccharide derivatives*, Des Monomers Polym 25 (2022), pp. 75–88.
- [43] X.-L. Liu, Y.-F. Chen, J.-J. Yang, S.-J. Li, H.-L. Xie and T.-L. Ma, *Effect of Molar Substitution on the Properties of γ -Hydroxypropyl Starch*, Molecules 27 (2022), pp. 2119.
- [44] S. Vuoti, E. Laatikainen, H. Heikkinen, L.S. Johansson, E. Saharinen and E. Retulainen, *Chemical modification of cellulosic fibers for better convertibility in packaging applications*, Carbohydr Polym 96 (2013), pp. 549–559.
- [45] R.A. Sayka, T.C. Rozada, D. Lima, C.A. Pessôa, A.G. Viana and B.C. Fiorin, *Synthesis and Spectroscopic Characterization of an Unusual Succinylated Starch Applied to Carbon Paste Electrodes*, Starch/Staerke 72 (2020), .
- [46] D. Paramitasari, M. Musa, O.N. Putra, S. Elisa, S. Suparman, T. Hidayat et al., *Enhancing the functional characteristics of sago starch through dual chemical*

- modification by hydroxypropylation and succinylation*, Univ Sci (Bogota) 29 (2024), pp. 146–167.
- [47] J. Pal, R.S. Singhal and P.R. Kulkarni, *Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch*, Carbohydr Polym 48 (2002), pp. 49–53.
- [48] H.R. Kim, A.M. Hermansson and C.E. Eriksson, *Structural Characteristics of Hydroxypropyl Potato Starch Granules Depending on Their Molar Substitution*, Starch/Stärke 44 (1992), pp. 111–116.
- [49] H. Nadji, C. Bruzzèse, M.N. Belgacem, A. Benaboura and A. Gandini, *Oxypropylation of lignins and preparation of rigid polyurethane foams from the ensuing polyols*, Macromol Mater Eng 290 (2005), pp. 1009–1016.
- [50] C. Pavier and A. Gandini, *Oxypropylation of sugar beet pulp. 1. Optimisation of the reaction*, Ind Crops Prod 12 (2000), pp. 1–8.
- [51] C. Pavier and A. Gandini, *Oxypropylation of sugar beet pulp. 2. Separation of the grafted pulp from the propylene oxide homopolymer*, Carbohydr Polym 42 (2000), pp. 13–17.
- [52] W. Vorweg, J. Dijksterhuis, J. Borghuis, S. Radosta and A. Kröger, *Film properties of hydroxypropyl starch*, Starch/Stärke 56 (2004), pp. 297–306.
- [53] A. Gandini and M.N. Belgacem, *12. Partial or Total Oxypropylation of Natural Polymers and the Use of the Ensuving Materials as Composites or Polyol Macromonomers*, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 2008, pp. 1–16.
- [54] L. Kaur, N. Singh and J. Singh, *Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches*, Carbohydr Polym 55 (2004), pp. 211–223.
- [55] B.M. Wootton and A. Manatsathit, *The Influence of Molar Substitution on the Water Binding Capacity of Hydroxypropyl Maize Starches*, J. P.: Ind. Eng. Chem (Anal. ed.)/1964.
- [56] R. Kavitha and J.N. Bemiller, *Characterization of hydroxypropylated potato starch*, Carbohydr Polym 37 (1998), pp. 115–121.
- [57] M. Aminian, A.M. Nafchi, M. Bolandi and A.K. Alias, *Preparation and characterization of high degree substituted sago (Metroxylon sagu) starch with propylene oxide*, Starch/Stärke 65 (2013), pp. 686–693.
- [58] B. Chuenkamol, C. Puttanlek, V. Rungsardthong and D. Uttapap, *Characterization of low-substituted hydroxypropylated canna starch*, Food Hydrocoll 21 (2007), pp. 1123–1132.

- [59] *Developments in Hydroxypropylation of Starch: A Review*. Wiley-VCH Verlag, 2019.
- [60] B. Mudiaga-Ojemu, S. Eraga and M. Iwuagwu, *Characterization of hydroxypropylated cassava and potato starches: Functional and physicochemical properties*, *Journal of Science and Practice of Pharmacy* 10 (2023), pp. 489–498.
- [61] D. Fengel and G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, 1st ed. Vol. 1, Wagner GmbH, Berlin, 1989.
- [62] R.P. Wool and X. Susan. Sun, *Bio-Based Polymers and Composites*, Elsevier Academic Press, 2005.
- [63] *Indústria Brasileira de Árvores - Boletim Mosaico Ibá*.
- [64] A.D. French, *Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important*, *Cellulose* 24 (2017), pp. 4605–4609.
- [65] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen and J. Youngblood, *Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites*, *Chem Soc Rev* 40 (2011), pp. 3941–3994.
- [66] *Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review*. Hindawi Limited, 2011.
- [67] V.R. Botaro and J.S. Rodrigues, *A Desconstrução Dos Tecidos Vegetais E Possibilidades Atuais de Produção de Novos Materiais*, 1st ed. Vol. 1, 2019.
- [68] H. Nimz, *Beech Lignin-Proposal of a Constitutional Scheme*, *Angewandte Chemie International Edition* 13 (1974), .
- [69] J.S. Rodrigues, A. de S.M. de Freitas, H.S.M. Lopes, A.A.F. Pires, A.P. Lemes, M. Ferreira et al., *Improvement of UV stability of thermoplastic starch matrix by addition of selected lignin fraction - Photooxidative degradation*, *Int J Biol Macromol* 230 (2023), pp. 123142.
- [70] J.S. Rodrigues, A. de S. M. de Freitas, L.F. de Lima, H.S.M. Lopes, C.C. Maciel, L.V.B.V. Fré et al., *Synthesis of lignin-based carbon/graphene oxide foam and its application as sensors for ammonia gas detection*, *Int J Biol Macromol* 268 (2024), pp. 131883.
- [71] *Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística*.
- [72] L. Helena, O. Monteiro, R.O. Silva, P. Fernanda and V. Pinheiro, **RESÍDUOS PRODUZIDOS PELOS PROCESSADORES DE AÇAÍ NA REGIÃO METROPOLITANA DE BELÉM E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL ENERGÉTICO**, in IX Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, 2017, pp. 1–11.

- [73] S. Gallori, A.R. Bilia, M.C. Bergonzi, W.L.R. Barbosa and F.F. Vincieri, *Polyphenolic constituents of fruit pulp of Euterpe oleracea Mart. (Açaí palm)*, *Chromatographia* 59 (2004), pp. 739–743.
- [74] J.D.C. Pessoa, M. Arduin, M.A. Martins and J.E.U. De Carvalho, *Characterization of Açaí (E. oleracea) Fruits and its Processing Residues*, *BRAZILIAN ARCHIVES OF BIOLOGY AND TECHNOLOGY* 53 (2010), pp. 1451–1460.
- [75] T. Oniszczyk, A. Wójtowicz, L. Mościcki, M. Mitrus, K. Kupryaniuk, A. Kusz et al., *Effect of natural fibres on the mechanical properties of thermoplastic starch*, *Int Agrophys* 30 (2016), pp. 211–218.
- [76] D. Del Pozo-Insfran, C.H. Brenes and S.T. Talcott, *Phytochemical Composition and Pigment Stability of Açaí (Euterpe oleracea Mart.)*, *J Agric Food Chem* 52 (2004), pp. 1539–1545.
- [77] L.Z. Linan, A.C.M. Cidreira, C.Q. da Rocha, F.F. de Menezes, G.J. de M. Rocha and A.E.M. Paiva, *Utilization of Acai Berry Residual Biomass for Extraction of Lignocellulosic Byproducts*, *Journal of Bioresources and Bioproducts* (2021), pp. 323–337.
- [78] C.H. Wataya, R.A. Lima, R.R. Oliveira and E.A.B. Moura, *MECHANICAL, MORPHOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES OF AÇAÍ FIBERS REINFORCED BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITES*, *Characterization of Minerals, Metals and Materials* (2015), pp. 265–272.
- [79] N.S. Santos, M.R. Silva and J.L. Alves, *Reinforcement of a biopolymer matrix by lignocellulosic agro-waste*, in *Procedia Engineering*, 200 (2017), pp. 422–427.
- [80] E.N. Ito, J.M. Marconcini, J.D.C. Pessoa, C.T. Rios, L.H.C. Mattoso and E. Hage, *CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS RECICLADAS COM FIBRAS DE AÇAÍ*, in *9^a Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007*, pp. 1–10.
- [81] C.D.P.D.C. Castro, C.G.B.T. Dias and J.D.A.F. Faria, *Production and Evaluation of Recycled Polymers from Açaí Fibers*, *Materials Research* 13 (2010), pp. 159–163.
- [82] D. Lafargue, B. Pontoire, A. Buléon, J.L. Doublier and D. Lourdin, *Structure and mechanical properties of hydroxypropylated starch films*, *Biomacromolecules* 8 (2007), pp. 3950–3958.
- [83] A.L. Chaudhary, P.J. Torley, P.J. Halley, N. McCaffery and D.S. Chaudhary, *Amylose content and chemical modification effects on thermoplastic starch from maize -*

Processing and characterisation using conventional polymer equipment, Carbohydr Polym 78 (2009), pp. 917–925.

- [84] L. Zhang, Y. Wang, H. Liu, L. Yu, X. Liu, L. Chen et al., *Developing hydroxypropyl methylcellulose/hydroxypropyl starch blends for use as capsule materials*, Carbohydr Polym 98 (2013), pp. 73–79.
- [85] H.S.M. Lopes, G.H.M. Oliveira, S.I. Talabi and A.A. Lucas, *Production of thermoplastic starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) films assisted by solid-state shear pulverization*, Carbohydr Polym 258 (2021), .
- [86] K.L.F. Pessanha, M.G. Farias, C.W.P. Carvalho and R.L. de Oliveira Godoy, *Starch films added of açai pulp (Euterpe oleracea Martius)*, Brazilian Archives of Biology and Technology 61 (2018), .
- [87] S.V. Canevarolo, *Polymer Science: A Textbook for Engineers and Technologists*, Vol. 1, 2020.
- [88] M.M. Millard, F.R. Dintzis, J.L. Willett and J.A. Klavons, *Light-Scattering Molecular Weights and Intrinsic Viscosities of Processed Waxy Maize Starches in 90% Dimethyl Sulfoxide and H₂O*, Cereal Chem 74 (1997), pp. 687–691.
- [89] E.K. Chamberlain and M.A. Rao, *Effect of concentration on rheological properties of acid-hydrolyzed amylopectin solutions*, Food Hydrocoll 14 (2000), pp. 163–171.
- [90] *Molecular weight analysis of starches: Which technique?*. Wiley-VCH Verlag, 2016.
- [91] E. De Morais Teixeira, A.L. Da Róz, A.J.F. De Carvalho and A.A. Da Silva Curvelo, *Preparation and characterisation of thermoplastic starches from cassava starch, cassava root and cassava bagasse*, in Macromolecular Symposia, 229 (2005), pp. 266–275.
- [92] J.J.G. Van Soest and P. Essers, *Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets*, Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry 34 (1997), pp. 1665–1689.
- [93] T. Ona, *Small-Scale Method to Determine the Content of Wood Components From Multiple Eucalyptus Samples Development of efficacy evaluation device for anti-cancer and anti-metabolic syndrome compounds with their combined use and its application View project*, Article in Tappi Journal/1995.
- [94] TAPPI Standard Specific Interest Group, *T222 om-02: Acid-insoluble lignin in wood and pulp*, 2006.

- [95] F.A.T. da Costa, A. Dufresne, T. Song and D.F. Parra, *Exploring acid hydrolysis conditions and extended mechanical processing for producing cellulose nanocrystal and nanofibrils from pineapple leaf fibers*, *Int J Biol Macromol* 306 (2025), pp. 141755.
- [96] K. Missoum, M.N. Belgacem, J.P. Barnes, M.C. Brochier-Salon and J. Bras, *Nanofibrillated cellulose surface grafting in ionic liquid*, *Soft Matter* 8 (2012), pp. 8338–8349.
- [97] F.M. Fowkes, *Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heats of Immersion*, 1964, pp. 99–111.
- [98] A. Kozbial, Z. Li, C. Conaway, R. McGinley, S. Dhingra, V. Vahdat et al., *Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements*, *Langmuir* 30 (2014), pp. 8598–8606.
- [99] A. Zdziennicka, J. Krawczyk, K. Szymczyk and B. Jańczuk, *Components and parameters of liquids and some polymers surface tension at different temperature*, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 529 (2017), pp. 864–875.
- [100] J.F. Mendes, R.T. Paschoalin, V.B. Carmona, A.R. Sena Neto, A.C.P. Marques, J.M. Marconcini et al., *Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion*, *Carbohydr Polym* 137 (2016), pp. 452–458.
- [101] A.P. Travalini, B. Lamsal, W.L.E. Magalhães and I.M. Demiate, *Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse*, *Int J Biol Macromol* 139 (2019), pp. 1151–1161.
- [102] D.F. Coral, P. Pineda-Gómez, A. Rosales-Rivera and M.E. Rodriguez-Garcia, *Determination of the gelatinization temperature of starch presented in maize flours*, in *Journal of Physics: Conference Series*, 167 (2009).
- [103] V. Anggraini, E. Sudarmonowati, N.S. Hartati, L. Suurs and R.G.F. Visser, *Characterization of cassava starch attributes of different genotypes*, *Starch/Staerke* 61 (2009), pp. 472–481.
- [104] A. Azevedo, P. De Matos, M. Marvila, R. Sakata, L. Silvestro, P. Gleize et al., *Rheology, hydration, and microstructure of portland cement pastes produced with ground açai fibers*, *Applied Sciences (Switzerland)* 11 (2021), .
- [105] F.F. Da Costa Tavares, M.D.C. De Almeida, J.A.P. da Silva, L.L. Araújo, N.S.M. Cardozo and R.M.C. Santana, *Thermal treatment of açai (Euterpe oleracea) fiber for composite reinforcement*, *Polimeros* 30 (2020), .

- [106] S.L. Mathias, M. de Assumpção Pereira-da-Silva, A. de Almeida Lucas and A.J. de Menezes, *Potential application of cellulose nanocrystals obtained from cultivated fibers in Amazon forest*, Ind Crops Prod 187 (2022), .
- [107] G. Siqueira, J. Bras, N. Follain, S. Belbekhouche, S. Marais and A. Dufresne, *Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by Luffa cylindrica cellulose nanocrystals*, Carbohydr Polym 91 (2013), pp. 711–717.
- [108] G. Siqueira, J. Bras and A. Dufresne, *Luffa as a cellulose source*, BioResources/2010.
- [109] F.C. Schilling and A.E. Tonelli, *Carbon-13 NMR determination of poly(propylene oxide) microstructure*, Macromolecules 19 (1986), pp. 1337–1343.
- [110] S.G. Kostryukov, P.S. Petrov, V.S. Tezikova, Y.Y. Masterova, T.J. Idris and N.S. Kostryukov, *Determination of wood composition using solid-state¹³C NMR spectroscopy*, Cellulose Chemistry and Technology 55 (2021), pp. 461–468.
- [111] M.A. Martins, L.A. Forato, L.H.C. Mattoso and L.A. Colnago, *A solid state ¹³C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers*, Carbohydr Polym 64 (2006), pp. 127–133.
- [112] P. Kumar, A.L. Ganure, B.B. Subudhi and S. Shukla, *Preparation and characterization of pH-sensitive methyl methacrylate-g-starch/hydroxypropylated starch hydrogels: in vitro and in vivo study on release of esomeprazole magnesium*, Drug Deliv Transl Res 5 (2015), pp. 243–256.
- [113] X.-P. Wang, Z.-Q. Shen and F.-Y. Zhang, *Pervaporation Separation of Water/ Alcohol Mixtures Through Hydroxypropylated Chitosan Membranes*, J Appl Polym Sci 69 (1998), pp. 2035–2041.
- [114] M. Shibata, R. Nozawa, N. Teramoto and R. Yosomiya, *Synthesis and properties of etherified pullulans*, Eur Polym J 1 (2002), pp. 497–501.
- [115] D.C. Dragunski and A. Pawlicka, *Preparation and Characterization of Starch Grafted with Toluene Poly(propylene oxide) Diisocyanate*, Materials Research 4 (2001), pp. 77–81.
- [116] J. Díaz-Terán, D.M. Nevskaja, J.L.G. Fierro, A.J. López-Peinado and A. Jerez, *Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD*, Microporous and Mesoporous Materials 60 (2003), pp. 173–181.
- [117] S.N. Ismail, E. m. Ali, B.J. Alwan and A.N. Abd, *Potassium Chloride Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Study the Antimicrobial Applications*, Macromol Symp 401 (2022), .

- [118] H.P.S. Abdul Khalil, M. Jawaid, P. Firoozian, U. Rashid, A. Islam and H.M. Akil, *Activated carbon from various agricultural wastes by chemical activation with KOH: Preparation and characterization*, *J Biobased Mater Bioenergy* 7 (2013), pp. 708–714.
- [119] T. Woggum, P. Sirivongpaisal and T. Wittaya, *Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films*, *Food Hydrocoll* 50 (2015), pp. 54–64.
- [120] H. Liu, L. Ramsden and H. Corke, *Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated ae, wx, and normal maize starch*, *Carbohydr Polym* 40 (1999), pp. 175–182.
- [121] D. Lin, W. Zhou, Q. He, B. Xing, Z. Wu, H. Chen et al., *Study on preparation and physicochemical properties of hydroxypropylated starch with different degree of substitution under microwave assistance*, *Int J Biol Macromol* 125 (2019), pp. 290–299.
- [122] P. Jannasch, *Preparation and characterisation of aggregating comblike poly(propylene oxide)*, *Polymer (Guildf)* 41 (2000), pp. 6701–6707.
- [123] E. Morales, M. Salmerón and J.L. Acosta, *Crystallization, thermal behavior, and compatibility of poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) blends*, *J Polym Sci B Polym Phys* 34 (1996), pp. 2715–2721.
- [124] L. Costa, G. Camino, M.P. Luda, G.G. Cameron and M.Y. Qureshi, *The thermal oxidation of poly(propylene oxide) and its complexes with LiBr and LiI*, *Polym Degrad Stab* 53 (1996), pp. 301–310.
- [125] G.A. Duarte, M.C. Bezerra, S.H.P. Bettini and A.A. Lucas, *Real-time monitoring of the starch cross-linking with citric acid by chemorheological analysis*, *Carbohydr Polym* 311 (2023), pp. 120733.
- [126] X. Lian, K. Cheng, D. Wang, W. Zhu and X. Wang, *Analysis of crystals of retrograded starch with sharp X-ray diffraction peaks made by recrystallization of amylose and amylopectin*, *Int J Food Prop* 20 (2018), pp. S3224–S3236.
- [127] A. Jonhed, C. Andersson and L. Järnström, *Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper*, *Packaging Technology and Science* 21 (2008), pp. 123–135.
- [128] N. Zhang, H. Liu, L. Yu, X. Liu, L. Zhang, L. Chen et al., *Developing gelatin-starch blends for use as capsule materials*, *Carbohydr Polym* 92 (2013), pp. 455–461.

- [129] J. Lyytikäinen, S.S. Ovaska, E. Soboleva, R. Rinkunas, T. Lozovski, R. Maldzius et al., *Optimizing electric corona treatment for hydroxypropylated starch-based coatings*, Carbohydr Polym 197 (2018), pp. 359–365.

APÊNDICE – A

Figura 1: Espectro FTIR dos resíduos de lavagem, identificados como POP, para as amostras modificadas com resíduo de açai.

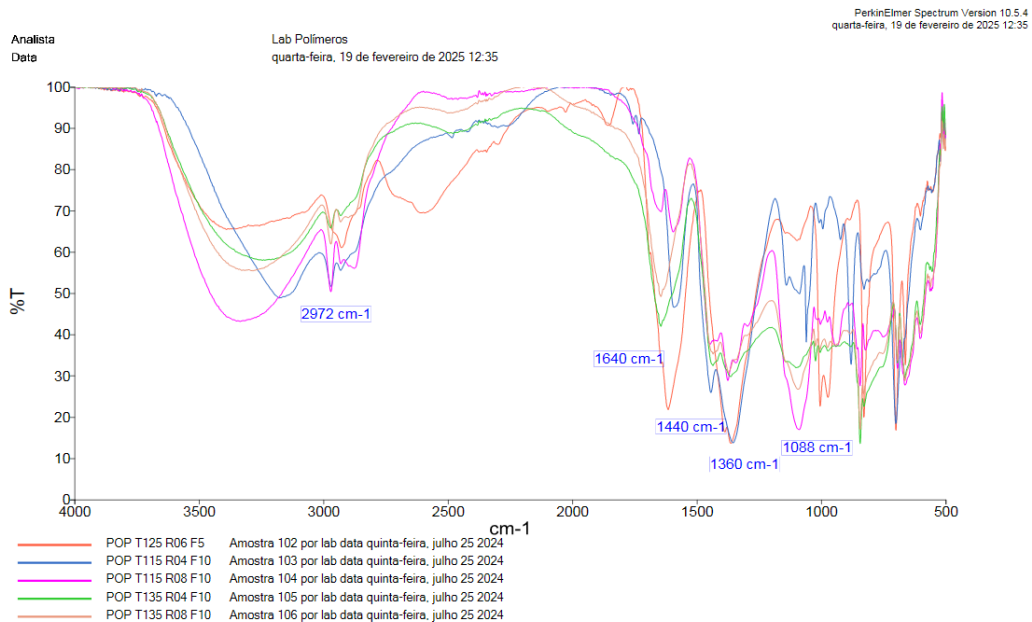
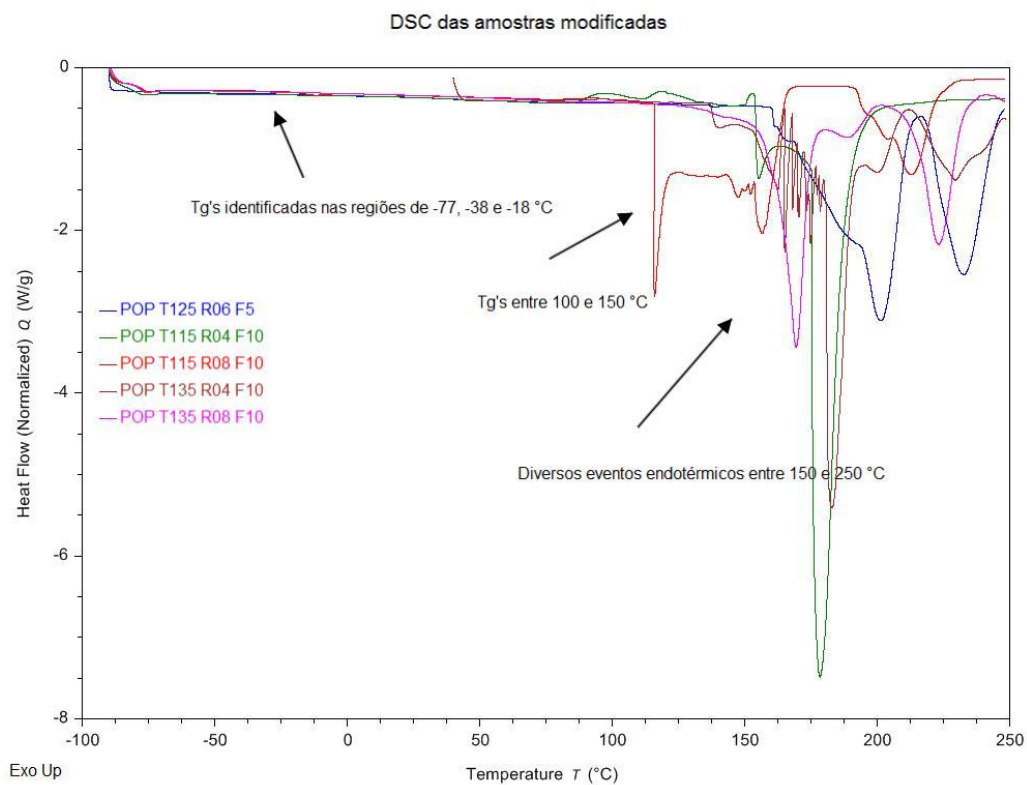


Figura 2: Curvas DSC dos resíduos de lavagem, identificados como POP, para as amostras modificadas com resíduo de açai.



APÊNDICE – B

Figura 1: efeitos principais dos níveis de cada variável no ganho de massa

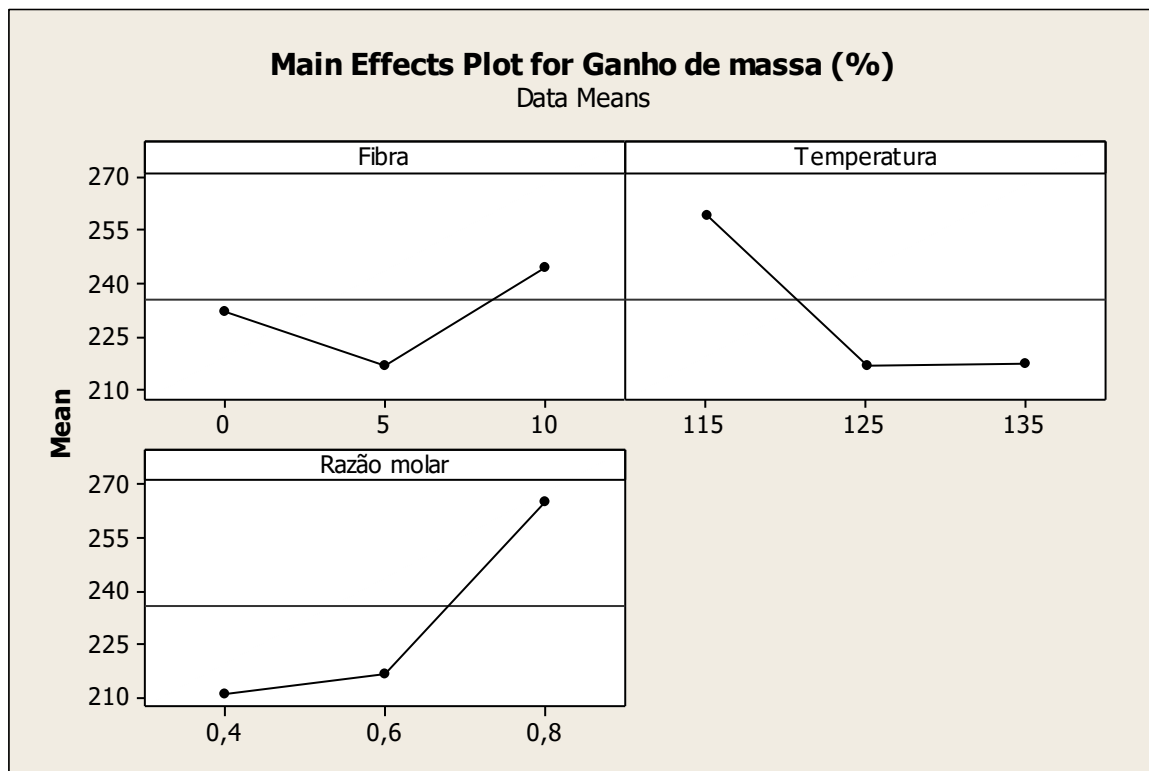
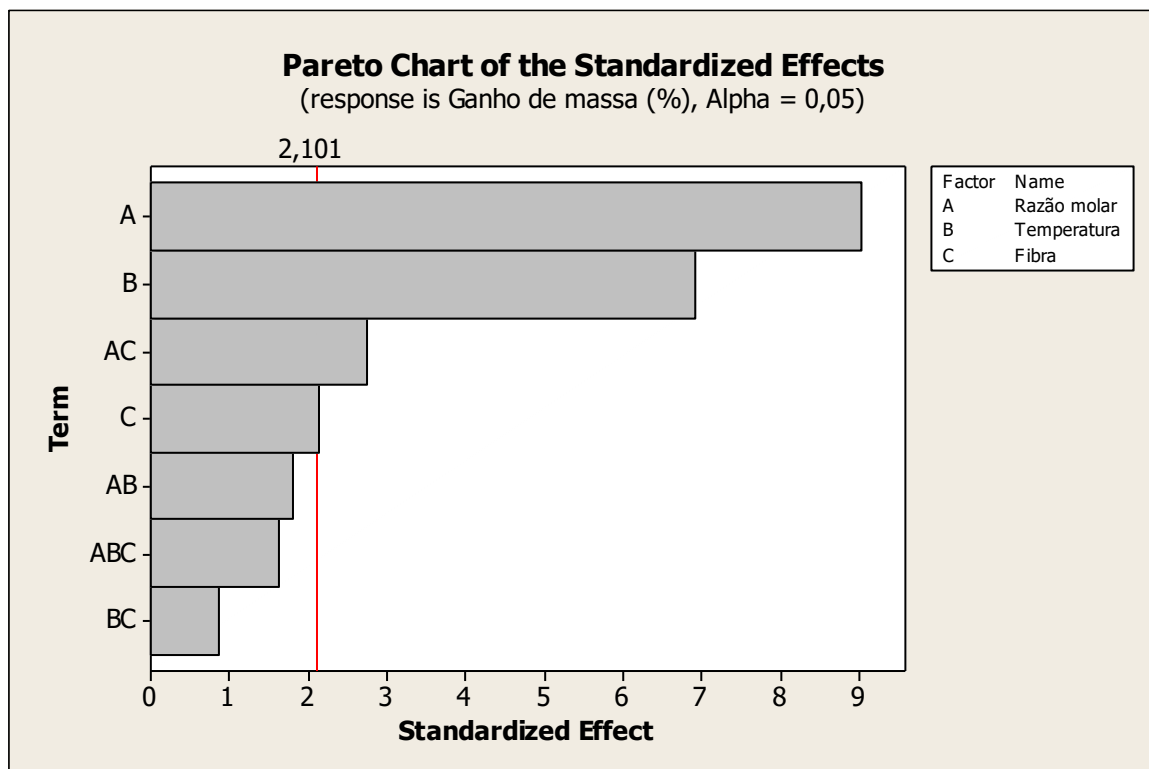
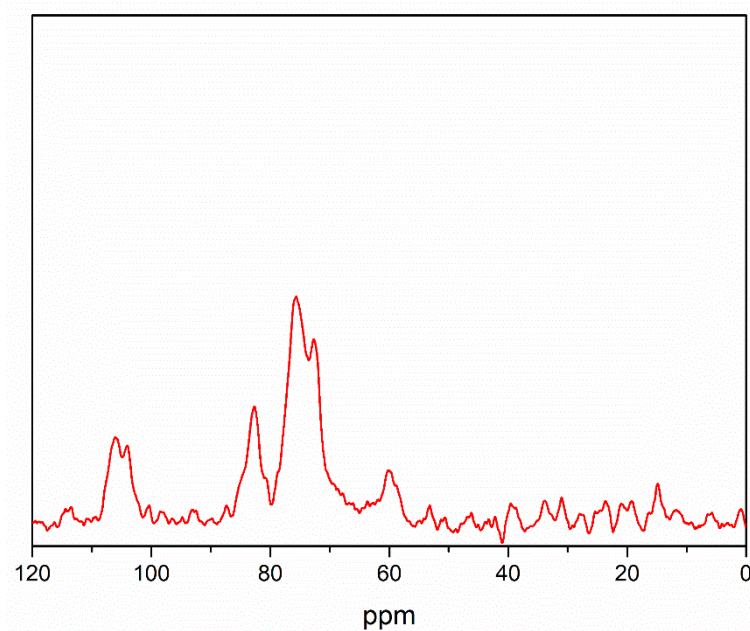


Figura 2: Carta de Pareto dos efeitos



APÊNDICE - C

Figura 1: Espectro de ressonância magnética nuclear no estado sólido para a amostra T115 R04 F10.



APÊNDICE - D

Figura 1: Espectro típico de EDS para as amostras modificadas com resíduo de açúcar.

