



**KAREN PAOLA CONTRERAS LOZANO**

**BIOCOMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS DE ÉSTERES DE  
AMIDO DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM MODIFICAÇÃO  
DUPLA INCORPORADOS COM CELULOSE  
MICROFIBRILADA**

**LAVRAS – MG**

**2022**

**KAREN PAOLA CONTRERAS LOZANO**

**BIOCOMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS DE ÉSTERES DE AMIDO DO ÁCIDO  
ESTEÁRICO COM MODIFICAÇÃO DUPLA INCORPORADOS COM CELULOSE  
MICROFIBRILADA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes  
Orientador

Prof. Dr. Jairo Guadalupe Salcedo Mendoza  
Coorientador

**LAVRAS – MG  
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Contreras Lozano, Karen Paola.

Biocompósitos termoplásticos de ésteres de amido do ácido esteárico com modificação dupla incorporados com celulose microfibrilada / Karen Paola Contreras Lozano. - 2022.

134p.

Orientador(a): Rafael Farinassi Mendes.

Coorientador(a): Jairo Salcedo Mendoza.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Bioplásticos. 2. Esterificação. 3. Extrusão. I. Mendes, Rafael Farinassi. II. Salcedo Mendoza, Jairo. III. Título.

**KAREN PAOLA CONTRERAS LOZANO**

**BIOCOMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS DE ÉSTERES DE AMIDO DO ÁCIDO  
ESTEÁRICO COM MODIFICAÇÃO DUPLA INCORPORADOS COM CELULOSE  
MICROFIBRILADA**

**THERMOPLASTIC BIOCOMPOSITES OF DUAL-MODIFIED STEARIC ACID  
STARCH ESTERS INCORPORATED WITH MICROFIBRILLATED CELLULOSE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 11 de março de 2022  
Dra. Joelma Pereira UFLA  
Dr. Tiago Pires de Oliveira UFLA  
Dra. Juliana Farinassi Mendes EMBRAPA  
Dra. Edith Cadena Chamorro UNAL

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes  
Orientador

**LAVRAS-MG  
2022**

*Dedico a Deus e à minha família em quem encontro sempre apoio incondicional e a minha maior motivação para ter um propósito de vida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por cultivar em mim fé, determinação e paciência neste tempo de crescimento profissional e pessoal.

À minha família pelo apoio constante e incondicional.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, seus ensinamentos e a acolhida na sua equipe de trabalho.

Ao meu co-orientador o Prof. Dr. Jairo Salcedo Mendoza da Universidad de Sucre (Colômbia), por me formar como pesquisadora, me acompanhar em minha carreira e sempre me incentivar no meu crescimento profissional.

Ao PPG em Engenharia de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras, e ao corpo docente que contribuiu no meu processo de aprendizagem.

Ao Programa de Bolsas PAEC OEA-GCUB pela oportunidade recebida para viver esta experiência acadêmica e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À Agência Estadual de Pesquisa e Desenvolvimento de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Laboratório de Materiais Compósitos, Laboratório de Processos de Separações Mecânicas e Laboratório de Catálise do DEG da Universidade Federal de Lavras pela cooperação com os equipamentos e instrumentos de pesquisa.

À Central de Análise e Prospecção Química e o Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras pelas colaborações com análises de caracterização.

À Embrapa Instrumentação (São Carlos), em especial à Dra. Juliana Farinassi Mendes à Dra. Maria Alice Martins pela colaboração na fase experimental deste trabalho.

A Greisy Suarez, Veronica Ramos e Laura Fonseca pelo acompanhamento e ajuda na etapa experimental e pelo conhecimento compartilhado.

Ao Laboratório de Processos Agrícolas da Universidad Nacional de Colômbia – sede Medellín, o Prof. Dr. Héctor Ciro Velásquez e Maria Camila Rodriguez pela cooperação na pesquisa.

Ao pessoal técnico-administrativo da UFLA pela ajuda nos processos acadêmicos, em especial à Diretoria de Relações Internacionais - DRI, pela ajuda nos trâmites migratórios e pelo recebimento na UFLA.

Aos integrantes do Núcleo de Estudos e Inovações em Materiais Compósitos - NEIMAC pela acolhida, principalmente à Carol pela gentileza e colaboração nos momentos que precisei.

Aos estrangeiros e brasileiros em Lavras e na UFLA com quem compartilhei esta experiência multicultural. Em especial ao Damian quem foi um apoio muito importante para mim. À minha família em Lavras, o grupo de “Los Viernes”, Mayra, Andrea, Viviana, Janeth, Zulma, Héctor, Robert e Dawinson, por todos os momentos vivenciados, principalmente sua companhia durante a pandemia que tornou esse tempo mais suportável. À Mayra pelo apoio e companhia em casa e por sua gentileza. À Samy, Vivi, Andrea e Vivian, pelo carinho, a confiança e amizade. Ao Will e à May, por me ensinar a ver a vida com novos olhos e pelos momentos mais autênticos e memoráveis. Eu agradeço à vida por conhecê-los e espero vê-los novamente no caminho.

Às minhas irmãs da vida Karen, Dina, Maria Camila, Ligia e Maribel por sua amizade e por me dar seu apoio constante neste processo de crescimento, ainda à distância.

## RESUMO

O desenvolvimento de bioplásticos à base de amido é uma tecnologia que tem apresentado muitos avanços a nível científico e industrial, a fim de superar as limitações funcionais que os tornam menos competitivos em relação aos plásticos derivados do petróleo. Dentre as alternativas, destacam-se a modificação química do amido e o reforço de matrizes termoplásticas com fibras celulósicas. Esta pesquisa foi dividida em duas fases. Inicialmente, o objetivo foi avaliar a modificação dupla do amido de mandioca, mediante ativação mecânica por moagem fina (*ball-milling*) e esterificação heterogênea por ativação *in situ* do ácido esteárico com cloreto de p-toluenossulfonila. Foram analisadas as mudanças físico-químicas do amido com a moagem realizada por 3 horas e 6 horas em relação com o amido nativo. Seguidamente, foi estudada a incidência do tempo de moagem sobre o grau de substituição (GS) alcançado na esterificação. Com a moagem, foram observadas mudanças na morfologia e tamanho dos grânulos, propriedades de absorção de água, cristalinidade e propriedades térmicas do amido, assim como na banda de absorção no infravermelho característica dos grupos éster ( $1740\text{cm}^{-1}$ ) e no GS dos ésteres de amido produzidos, que variou entre 0,39-1,15 em função do tempo de ativação mecânica. Portanto, a modificação dupla do amido demonstrou ser eficaz para aumentar o GS dos ésteres de amido de mandioca. Numa segunda fase da pesquisa, foi otimizado o GS dos ésteres de amido em função do tempo de síntese e a razão molar do ácido esteárico. Dois ésteres produzidos com  $\text{GS}_1=0,11$  e  $\text{GS}_2=0,14$ , além do amido termoplástico nativo (AN) foram reforçados com 5% e 10% de celulose microfibrilada (MFC), para obtenção de seis biocompósitos termoplásticos que foram processados por extrusão e moldados na forma de filmes por termo compressão. Os filmes foram caracterizados mediante análise estrutural, térmica, mecânica, da hidrofobicidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) em função do GS dos ésteres e o teor de MFC. Encontrou-se que a esterificação do amido reduz a fase cristalina dos filmes e a temperatura de degradação como confirmado nos difratogramas e termogramas, contudo a adição da MFC favoreceu a estabilidade térmica. Observou-se nos biocompósitos com  $\text{GS}_2$  a aparição da transição vítrea em  $41^\circ\text{C}$  e  $49^\circ\text{C}$ , um aumento da hidrofobicidade ( $\theta > 90^\circ$ ), e estes filmes foram mais rígidos e menos resistentes como consequência do aumento no GS. O módulo de elasticidade aumentou e o alongamento foi reduzido proporcionalmente com o teor de MFC. A resistência à tração foi reduzida nos tratamentos com ésteres de amido. A PVA não mudou significativamente entre os tratamentos. Assim, a modificação dupla do amido e a dispersão de MFC durante o processamento, observada na microscopia da fratura, foram determinantes no desempenho mecânico dos biocompósitos. Os filmes produzidos podem ser úteis na composição de embalagens celulósicas laminadas para favorecer as propriedades de barreira à umidade.

**Palavras-chave:** Moagem fina. Esterificação. Biopolímeros. Bioplásticos. Extrusão.

## ABSTRACT

The development of starch-based bioplastics is a technology that has presented many scientific and industrial advances to overcome the functional limitations that make them less competitive than fossil-based plastics. Among the alternatives, the chemical modification in starch and the reinforcement of thermoplastic matrices with cellulosic micro and nanofibers stand out. This research was divided into two phases. Initially, the objective was to evaluate the dual modification of cassava starch, through mechanical activation by ball-milling and heterogeneous esterification by *in situ* activation of stearic acid with p-toluenesulfonyl chloride. The physicochemical changes of the starch with the ball-milling carried out for 3 hours and 6 hours in relation to the native starch were analyzed. Then, the impact of ball-milling time on the degree of substitution (DS) achieved in the esterification was studied. With ball-milling, changes were observed in the morphology and size of the granules, water absorption properties, crystallinity, and thermal properties of the starch, as well as in the infrared absorption band characteristic of the ester groups ( $1740\text{cm}^{-1}$ ) and in the DS of the starch esters produced, which varied between 0.39-1.15 as a function of mechanical activation time. Therefore, double starch modification showed to be effective in increasing the DS of cassava starch esters. In a second phase of the research, the DS of the starch esters was optimized as a function of the reaction time and the molar ratio of stearic acid. Two esters produced with  $\text{DS}_1=0.11$  and  $\text{DS}_2=0.14$ , in addition to native thermoplastic starch (AN) were reinforced with 5% and 10% micro fibrillated cellulose (MFC), to obtain six thermoplastic bio-composites that were processed by extrusion and molded into films by thermos-compression. Films were characterized by structural, thermal, mechanical, hydrophobicity and water vapor permeability (WVP) analysis as a function of the DS of the esters and the MFC content. Starch esterification was found to reduce the crystalline phase of the films and the degradation temperature as confirmed in the diffractograms and thermograms, however the addition of MFC favored thermal stability. It was observed in the bio-composites with  $\text{GS}_2$  the appearance of the glass transition at  $41^\circ\text{C}$  and  $49^\circ\text{C}$ , an increase in hydrophobicity ( $\theta > 90^\circ$ ), and these films were more rigid and less resistant because of the increase in GS. The modulus of elasticity increased, and the elongation was reduced proportionally with the MFC content. Tensile strength was reduced in biocomposites with starch esters. PVA did not change significantly between treatments. Thus, the double modification of starch and the dispersion of MFC during processing, observed in fracture microscopy, were decisive in the mechanical performance of bio-composites. The films produced can be useful in the composition of laminated cellulosic packaging to promote moisture barrier properties.

**Keywords:** Ball-milling. Esterification. Biopolymers. Bioplastics. Extrusion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos bioplásticos.....	19
Figura 2 – Conformação estrutural de um grânulo de amido.....	21
Figura 3 – Mecanismo da reação de esterificação do amido na posição C-6.....	28
Figura 4 – Esterificação de amido pela ativação in situ de ácidos carboxílicos com TosCl. ....	32
Figura 5 – Estrutura das fibras celulósicas .....	37
Figura 1 – Morfologia superficial dos grânulos de amido de mandioca ativado mecanicamente. .....	70
Figura 2 – Distribuição de tamanho de partículas do amido de mandioca ativado mecanicamente. ....	72
Figura 3 – Padrões de cristalinidade do amido de mandioca ativado mecanicamente.....	74
Figura 4 – Índice de absorção de água (A), índice de solubilidade em água (B) e poder de inchamento (C) do amido de mandioca ativado mecanicamente. ....	76
Figura 5 – Termogramas de amido de mandioca ativado mecanicamente.....	77
Figura 6 – Espectros de FTIR-ATR dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico. ....	79
Figura 7 – Grau de substituição e rendimento dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico. ....	81
Figura 8 – Curvas de TG e DTG dos amidos de mandioca modificados. ....	85
Figura 1 – Espectros de infravermelho dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico obtidos com razão molar e tempo variáveis. ....	107
Figura 2 – Superfície de resposta para o grau de substituição dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico em função do tempo de síntese e a razão molar (RM). ....	108
Figura 3 – Espectros de infravermelho dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE).....	110
Figura 4 – Padrões de cristalinidade dos biocompósitos.....	112
Figura 5 – Propriedades mecânicas dos filmes biocompósitos num ensaio de tração. ....	114
Figura 6 – Microscopia eletrônica da fratura dos filmes biocompósitos.....	117
Figura 7 – Ângulo de contato e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biocompósitos.....	119
Figura 8 – Curvas de TG e DTG dos biocompósitos .....	123
Figura 9 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial dos biocompósitos.....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos diâmetros da distribuição de tamanho das partículas do amido ativado mecanicamente. ....	72
Tabela 1 - Fatores do experimento para otimização do grau de substituição (GS). ....	101
Tabela 2 - Delineamento experimental central composto rotacional para otimização grau de substituição (GS). ....	101
Tabela 3 - Parâmetros de ajuste do grau de substituição (GS) dos ésteres de amido de mandioca ao modelo quadrático da superfície de resposta. ....	108
Tabela 4 – Otimização do grau de substituição dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE). ....	109

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>AN</b>	Amido nativo
<b>ANM</b>	Amido nativo de mandioca
<b>ANMe</b>	Amido esterificado sem ativação mecânica
<b>BM3</b>	Amido mecanicamente ativado por 3 horas
<b>BM3e</b>	Amido esterificado ativado por 3 horas
<b>BM6</b>	Amido mecanicamente ativado por 6 horas
<b>BM6e</b>	Amido esterificado ativado por 6 horas
<b>CNC</b>	Nanocristais de celulose
<b>CNF</b>	Nanofibra de celulose
<b>Dv0,1</b>	Diâmetro partículas 0,1
<b>Dv0,5</b>	Diâmetro partículas 0,5
<b>Dv0,9</b>	Diâmetro partículas 0,9
<b>DMSO</b>	Dimetilsufóxido
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>DSC</b>	Calorimetria exploratória diferencial
<b>DTG</b>	Derivada da curva termogravimétrica
<b>EAE</b>	Ésteres de amido do ácido esteárico
<b>EAG</b>	Ésteres de amido de ácidos graxos
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
<b>GC</b>	Grau de Cristalinidade
<b>GS</b>	Grau de substituição
<b>HCl</b>	Ácido clorídrico
<b>IAA</b>	Índice de absorção de água
<b>ISA</b>	Índice de solubilidade em água
<b>MCC</b>	Celulose microcristalina
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>MFC</b>	Celulose microfibrilada
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sódio
<b>OH</b>	Hidroxila
<b>PS</b>	Poder de inchamento
<b>Py</b>	Piridina
<b>PVA</b>	Permeabilidade ao vapor de água
<b>RMN</b>	Ressonância magnética nuclear
<b>RPM</b>	Revoluções por minuto
<b>RT</b>	Resistencia à tração
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>TosCl</b>	Cloreto de p-toluenossulfonila
<b>TPS</b>	Amido termoplástico
<b>RM</b>	Razão molar
<b>UAG</b>	Unidade de glicose anidra

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>A</b>	Amperios
<b>E</b>	Módulo de elasticidade ou Módulo de Young
<b>g</b>	Gramas
<b>h</b>	Horas
<b>J</b>	Joules
<b>m</b>	Metros
<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura final da gelatinização do amido
<b>T<sub>d</sub></b>	Temperatura de degradação
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>T<sub>o</sub></b>	Temperatura de início da gelatinização
<b>T<sub>p</sub></b>	Temperatura de gelatinização
<b>V</b>	Voltagem
<b>W</b>	Watts
<b><math>\alpha</math></b>	Significância
<b><math>\theta</math></b>	Ângulo de contato
<b><math>\Delta H</math></b>	Entalpia
<b><math>\Delta H</math></b>	Entalpia de gelatinização do amido
<b><math>\epsilon</math></b>	Alongamento
<b><math>2\theta</math></b>	Ângulo de difração

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE.....</b>	<b>16</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Bioplásticos.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Tecnologia do amido .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2.1</b>	<b>O amido .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2.2</b>	<b>O amido de mandioca.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.3</b>	<b>O amido termoplástico (TPS).....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Processamento de TPS: Extrusão .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Modificação química do amido .....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.6</b>	<b>Modificação dupla do amido .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.7</b>	<b>Modificação de amido por moagem fina (<i>Ball-milling</i>) .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.8</b>	<b>Modificação dupla: moagem fina com modificação química .....</b>	<b>35</b>
<b>2.3</b>	<b>Fibras celulósicas.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.1</b>	<b>A celulose.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Celulose microfibrilada (MFC).....</b>	<b>38</b>
<b>2.4</b>	<b>Biocompósitos .....</b>	<b>39</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Compósitos.....</b>	<b>39</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Compósitos poliméricos .....</b>	<b>40</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Biocompósitos baseados em amido e microfibra de celulose.....</b>	<b>41</b>
<b>2.5</b>	<b>Conclusões da revisão .....</b>	<b>42</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>44</b>
	<b>SEGUNDA PARTE - ARTIGOS .....</b>	<b>59</b>
	<b>ARTIGO 1 - EFEITO DO TRATAMENTO MECÂNICO NA ESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA DO AMIDO DE MANDIOCA POR ATIVAÇÃO <i>IN SITU</i> DO ACIDO ESTEÁRICO.....</b>	<b>60</b>
	<b>EFFECT OF BALL-MILLING ON THE HETEROGENEOUS ESTERIFICATION OF CASSAVA STARCH BY <i>IN SITU</i> STEARIC ACID ACTIVATION.....</b>	<b>60</b>
	<b>RESUMO .....</b>	<b>60</b>
	<b>ABSTRACT .....</b>	<b>61</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>62</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>64</b>
<b>2.1</b>	<b>Material .....</b>	<b>64</b>

2.2	Métodos .....	64
2.2.1	Modificação do amido por ativação mecânica ( <i>ball-milling</i> ).....	64
2.2.2	Esterificação do amido pela ativação <i>in situ</i> do ácido esteárico.....	65
2.2.3	Caracterização físico-química do amido ativado mecanicamente.....	65
2.2.4	Caracterização do amido após a modificação dupla.....	67
2.2.5	Análise estatística .....	69
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
3.1	Caracterização do amido de mandioca ativado mecanicamente .....	69
3.1.1	Análise morfológica.....	69
3.1.2	Distribuição de tamanho de partículas.....	71
3.1.3	Cristalinidade por difração de raios X (DRX).....	73
3.1.4	Índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e poder de inchamento (PS).....	75
3.1.5	Temperatura e entalpia de gelatinização .....	77
3.2	Caracterização do amido de mandioca com modificação dupla.....	78
3.2.1	Espectroscopia não infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) .....	78
3.2.2	Grau de substituição (GS) e rendimento (RY) .....	81
3.2.3	Análise termogravimétrica (TG).....	84
4	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>87</b>
	<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>88</b>
	<b>ARTIGO 2 - BIOCOMPÓSITOS DE ÉSTERES DE AMIDO DE MANDIOCA DO ÁCIDO ESTEÁRICO E CELULOSE MICROFIBRILADA PROCESSADOS POR EXTRUSÃO .....</b>	<b>95</b>
	<b>BIOCOMPOSITES OF STEARIC ACID CASSAVA STARCH ESTERS AND MICROFIBRILLATED CELLULOSE PROCESSED BY EXTRUSION .....</b>	<b>95</b>
	<b>RESUMO .....</b>	<b>95</b>
	<b>ABSTRACT .....</b>	<b>96</b>
1	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>97</b>
2	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>99</b>
2.1	Material .....	99
2.2	Métodos .....	100
2.2.1	Modificação dupla do amido de mandioca por moagem fina ( <i>ball-milling</i> ) e esterificação.....	100
2.2.2	Avaliação do GS dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE).....	102
2.2.3	Obtenção de biocompósitos termoplásticos .....	103

2.2.4	Caracterização dos biocompósitos .....	104
2.2.5	Análise estatística .....	106
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>106</b>
3.1	Grau de substituição dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE) .....	106
3.2	Caraterização estrutural dos compósitos (FTIR-ATR) .....	109
3.3	Padrões de cristalinidade (DRX).....	111
3.4	Propriedades mecânicas.....	113
3.5	Análise microestrutural da fratura (MEV).....	115
3.6	Hidrofobicidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	118
3.7	Comportamento térmico (TG e DSC) .....	121
	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>125</b>
	<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>126</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>127</b>

## **PRIMEIRA PARTE**

## 1 INTRODUÇÃO

Há várias décadas existe grande dependência da economia global pelos plásticos, sendo imprescindíveis em diversas aplicações da vida diária, como o uso em embalagens, sistemas de construção, transporte, aeronáutica, eletrônica, agricultura, energia, esporte e lazer. São obtidos convencionalmente da indústria petroquímica e a sua durabilidade tornou-se uma grande preocupação ambiental devido ao consumo e descarte não controlado que gera um grande fluxo de resíduos e a acumulação persistente em diversos ecossistemas, o que faz com que a poluição por plástico seja considerada atualmente um dos maiores desafios que o mundo enfrenta.

A principal alternativa considerada nos últimos anos pela comunidade científica para mitigar esses impactos é o desenvolvimento de plásticos mais sustentáveis, como os plásticos bio-baseados ou bioplásticos, que são derivados de matérias-primas renováveis. A biomassa vegetal é uma fonte importante de polímeros naturais úteis na obtenção deste tipo de materiais. Entre eles os polissacarídeos, como o amido e a celulose, são opções interessantes por serem amplamente disponíveis, relativamente baratos, atóxicos, biocompatíveis e versáteis para sua adaptação a diversas aplicações. O amido termoplástico é um bioplástico que tem se mostrado um candidato potencial para ser empregado como substituto de polímeros sintéticos tradicionalmente utilizados em embalagens, portanto tem sido o alvo de pesquisas e desenvolvimentos comerciais. Contudo, os termoplásticos derivados de amido na forma nativa possuem algumas desvantagens no que concerne à baixa resistência mecânica, térmica e à umidade, em relação às embalagens de plásticas de origem fóssil. Assim, para melhorar o desempenho e a competitividade dos bioplásticos, suas limitações podem ser superadas mediante melhoras na formulação.

Nos últimos anos a funcionalização química do amido destaca-se como um dos principais interesses de pesquisa para modificar as propriedades finais dos bioplásticos derivados de amido. A esterificação com ácidos carboxílicos é uma das modificações químicas mais estudadas. O amido possui na sua estrutura uma grande quantidade de grupos hidroxila livres, os quais conferem reatividade às cadeias poliméricas, portanto podem ser substituídos por grupos laterais maiores que forneçam efeito plastificante no polímero. A esterificação com ácidos graxos como cadeias substituintes, permite a síntese de derivados potenciais na obtenção de materiais termoplásticos mais hidrofóbicos e com processabilidade melhorada em relação ao amido termoplástico natural.

Apesar das inúmeras alternativas de modificação química do amido, a conformação granular e natureza semicristalina da estrutura do amido confere alta resistência para o acesso

de reagentes, por isso alguns processos de síntese são desenvolvidos em meios homogêneos após a dissolução completa do polímero em solventes específicos, que podem se tornar inviáveis e custosos em grande escala. Por outro lado, a esterificação heterogênea possui uma menor eficiência e baixa seletividade devido à complexidade estrutural do polímero não dissolvido. Para superar essas dificuldades, novas vias de síntese têm sido pesquisadas, entre elas as modificações duplas de amido e a esterificação por ativação *in situ* de ácidos carboxílicos puros. Em primeiro lugar, a esterificação pode ser acompanhada com outro tipo de tratamentos físicos que favoreçam a síntese química, obtendo-se assim uma modificação dupla do polímero natural. Em segundo lugar, a esterificação por ativação *in situ* de ácidos carboxílicos puros é uma via sintética interessante que aplica temperaturas menores e permite o uso de uma maior variedade de reagentes comercialmente disponíveis e mais econômicos.

Outra forte tendência nas pesquisas que têm como alvo melhorar o desempenho dos bioplásticos de amido, é a incorporação de fibras ou partículas em matrizes de amido termoplástico para formar biocompósitos. A celulose em diferentes escalas tem sido estudada para este fim em virtude da sua baixa densidade e alta resistência à tração, melhorando assim o desempenho da matriz de amido termoplástico e conservando o caráter sustentável do material. Dentre os diferentes tipos de fibras celulósicas, a celulose microfibrilada (MFC) destaca-se como reforço pela formação de estruturas de rede que fornecem alta resistência mecânica às matrizes biopoliméricas.

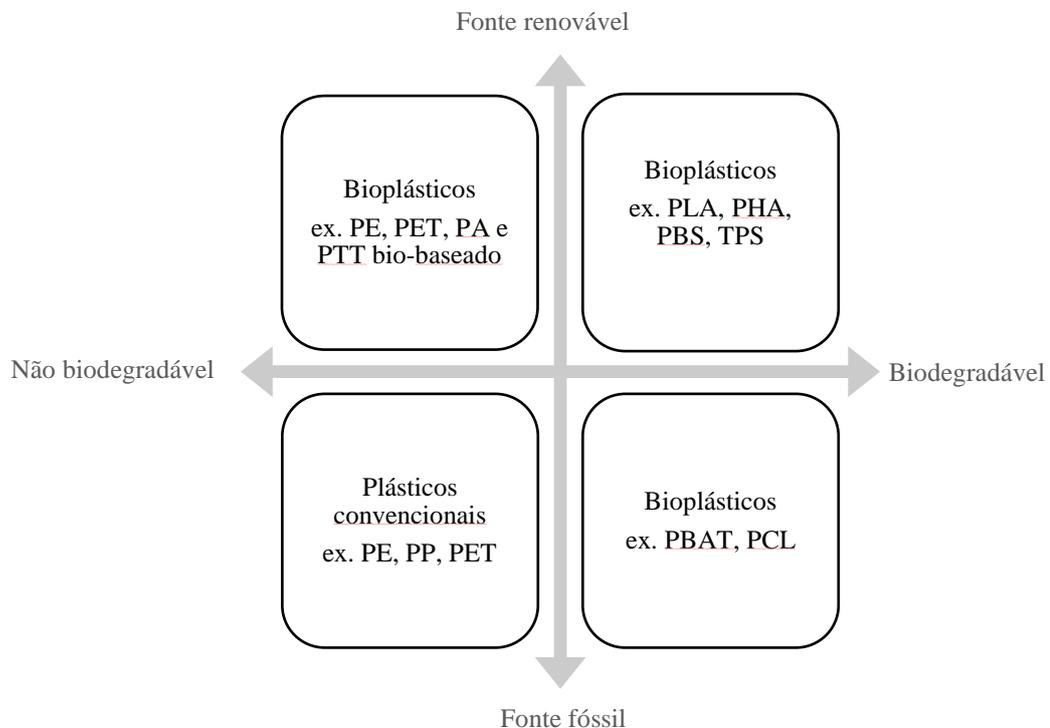
Neste trabalho dois processamentos foram aplicados para melhorar as propriedades dos termoplásticos a base de amido de mandioca. Inicialmente foi estudada a modificação dupla do amido, aplicando a técnica de ativação mecânica por moagem fina previamente à esterificação com ácido esteárico, por ativação *in situ* em um processo de síntese heterogênea. Posteriormente foram desenvolvidos biocompósitos termoplásticos aplicando os ésteres de amido como matrizes termoplásticas, as quais foram incorporadas com celulose microfibrilada num processo de extrusão. Foi analisado o efeito que tem a modificação do amido e o teor de reforço nas propriedades estruturais, térmicas, mecânicas, a permeabilidade ao vapor de água e a hidrofobicidade dos filmes desenvolvidos por termo compressão do material extrudado, com o objetivo de definir seu potencial de aplicação de acordo com o desempenho final destes materiais.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Bioplásticos

O termo bioplástico foi introduzido pela primeira vez pela associação global *European Bioplastics*, que atua como fornecedora desta família de materiais. Refere-se a polímeros que são biodegradáveis, biobaseados ou podem ser ambos. Ele se enquadra principalmente em três categorias (FIGURA 1): plásticos que são baseados em recursos fósseis convencionais e que são biodegradáveis, como policaprolactona (PCL); plásticos parcialmente biobaseados ou biobaseados e não biodegradáveis, como tereftalato de polietileno biobaseados (Bio-PET); e plásticos biodegradáveis biobaseados, como o ácido polilático (PLA). Os plásticos biobaseados, o terceiro subgrupo de materiais bioplástico, são feitos usando biomassa e produtos químicos derivados de biomassa que passam por tratamentos químicos, físicos ou biológicos para convertê-los em plásticos e são considerados seguros para descarte (SID *et al.*, 2021).

Figura 1 – Classificação dos bioplásticos.



PA: poliamidas, PTT: politrimetileno tereftalato, PHA: polihidroxialcanoatos, PBS: polibutilenosuccinato, PBAT: Polibutirato, PCL: Policaprolactona.

Fonte: KOCH (2017).

Os plásticos biobaseados são fabricados parcial ou totalmente a partir de biomassa renovável, como microrganismos, plantas, animais etc. Assim, estes podem ser extraídos diretamente da biomassa vegetal (p. ex. celulose, amido) ou sintetizados por microrganismos naturais ou melhorados em processos fermentativos com o auxílio de fontes de carbono adequadas (p. ex. PHA). Tais biomassas também podem ser modificadas biocataliticamente ou quimicamente em blocos de construção para gerar um ou mais polímeros (p. ex. PLA) (AESCHELMANN; CARUS, 2015; HELANTO, K., MATIKAINEN, L., TALJA, R., ROJAS, 2019).

Os biopolímeros naturais são comumente usados em escala industrial na produção de plásticos devido à sua ampla disponibilidade e facilidade de síntese por simples modificação. Dentre estes, destacam-se a celulose, o amido, a lignina e a quitina, que são os mais utilizados industrialmente no mundo (GADHAVE *et al.*, 2018). Progressos significativos estão sendo atingidos na área de química sustentável para transformar biomassa em polímeros. A biomassa molecular pode ser usada na fabricação de polímeros de base biológica de maneira semelhante à engenharia bem-sucedida de polímeros petroquímicos. No entanto, um desafio fundamental é a realização de materiais com propriedades comparáveis ou ainda melhores em termos de sustentabilidade e economia (WANG; GANEWATTA; TANG, 2020).

Em 2020, os plásticos biobaseados representaram cerca de 1% dos mais de 368 milhões de toneladas de plásticos produzidos anualmente. Devido ao ajuste ideal dos plásticos de base biológica no mercado de embalagens plásticas convencionais, prevê-se um aumento dos volumes globais de produção de plástico biobaseado de cerca de 2,42 milhões de toneladas em 2021 para aproximadamente 7,59 milhões de toneladas em 2026. O desenvolvimento é impulsionado pela crescente demanda combinada com o surgimento de aplicativos e produtos mais sofisticados. Portanto, a participação dos bioplásticos na produção global de plástico ultrapassará a marca de 2% pela primeira vez (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020).

## **2.2 Tecnologia do amido**

### **2.2.1 O amido**

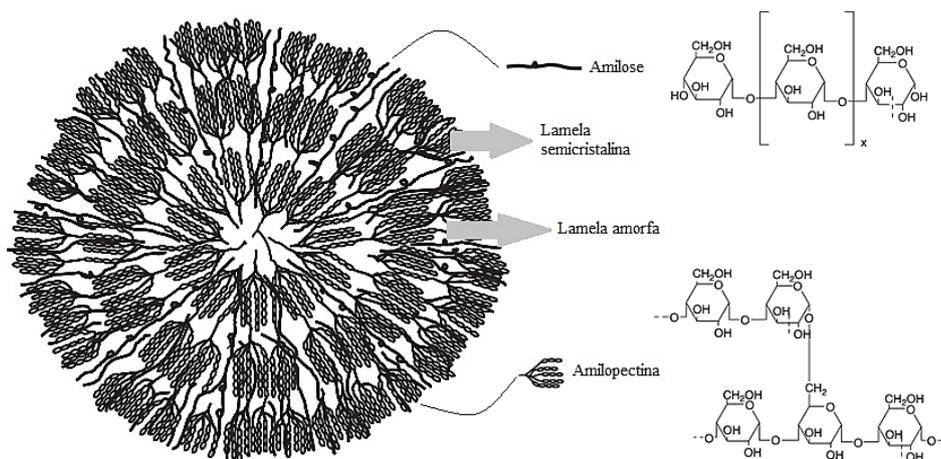
O amido é um dos carboidratos mais abundantes na natureza. Encontra-se armazenado nas plantas, seja nas raízes, caules, sementes ou frutos, na forma de grânulos, que são corpos intracelulares parcialmente cristalinos. Variações no tamanho, forma, composição e associações com outros componentes são dependentes da origem botânica. As principais fontes

comerciais de amido são o milho, a batata, o trigo, a mandioca e o arroz (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

Estruturalmente o amido é um homo polissacarídeo composto por blocos de carboidratos do tipo  $\alpha$ -D glicose, que contêm seis átomos de carbono na forma de piranose (FIGURA 2), constituindo duas macromoléculas, amilose (18%-33%) e amilopectina como componente majoritário do grânulo (72%-82%). A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4), originando uma cadeia linear de estrutura cristalina. Sua massa molar é da ordem de 10<sup>5</sup> g/mol e o seu grau de polimerização médio de até 600. Já a amilopectina consiste em uma estrutura amorfa formada por unidades de glicose unidas em  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) e aproximadamente 5% de ramificações com ligações  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) que, quando comparada com a amilose, conferem importantes diferenças biológicas e físico-químicas. Tendo uma massa molar aproximada de 50 – 500.106, é um dos maiores polímeros naturais conhecidos (BULÉON *et al.*, 1998).

A amilose e a amilopectina são arranjadas na forma de lamelas desenvolvendo anéis de crescimento até formar o grânulo (FIGURA 2), assim as duas contribuem à cristalinidade parcial do amido que varia entre 15 e 45%, apresentando um padrão de difração de raios-X tipo A, B ou C (combinação das anteriores) dependendo da fonte botânica.

Figura 2 – Conformação estrutural de um grânulo de amido.



Fonte: Adaptado de Bemiller e Whistler (2009).

No padrão tipo A as cadeias poliméricas estão arranjadas em uma rede monoclinica formando uma célula unitária, onde estão localizadas doze unidades de D-glicopiranosose na

forma de hélices duplas empacotadas de maneira paralela, e quatro moléculas de água entre as hélices. No tipo B as cadeias estão cristalizadas em uma configuração hexagonal na forma de hélices duplas para formar a célula unitária, contendo 36 moléculas de água, a metade delas fortemente ligadas às duplas hélices e o restante em uma rede complexa centrada em torno do eixo formado entre seis células unitárias. Essa cristalinidade parcial é evidenciada na forma de uma cruz de malta sob microscopia de luz polarizada devido à birrefringência do grânulo. Este padrão de birrefringência mostra que as moléculas, ou uma grande parte das moléculas, estão dispostas de forma radial e sugere alto grau de ordem molecular dentro dos grânulos (BEMILLER; WHISTLER, 2009; BERTOFT, 2017; BULÉON *et al.*, 1998; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

### 2.2.2 O amido de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta*) é um arbusto lenhoso perene com raízes tuberosas da família Euphorbiaceae. As raízes maduras típicas têm uma composição média de 30-40% matéria seca e 30 a 35% de carboidratos. A mandioca é considerada uma cultura confiável para segurança alimentar e aplicações industriais, devido à sua admirável produção em condições naturais adversas (WANG; GUO, 2020). É uma cultura originada e popular em países tropicais. Na América Latina, o principal produtor é o Brasil, seguido da Paraguai e da Colômbia (FAO 2020). O Brasil possui um dos parques industriais mais modernos para o processamento de mandioca desde os anos 2000 e atende às indústrias de amido ou fécula no centro-sul, sendo sua produção realizada em grande escala (FELIPE, 2019).

Entre as fontes botânicas comercialmente cultivadas para produção de amido, a mandioca é muito competitiva, pois a raiz contém mais amido em peso seco que quase qualquer outra cultura alimentar e é fácil de extrair com tecnologias simples. O rendimento de amido pode chegar a até 80% do peso seco da raiz de mandioca (ARISTIZÁBAL; SÁNCHEZ; LORÍO MEJÍA, 2007; MOORTHY; SAJEEV; ANISH, 2018). O processamento industrial de extração do amido de mandioca é mais simples do que o processo aplicado a alguns cereais e até mesmo a outros tubérculos. Envolve processos de desintegração mecânica, eliminação de açúcares solúveis em presença de água, e separação das fibras, resultando em um amido purificado e um resíduo sólido denominado bagaço constituído basicamente por fibras de celulose (CONTRERAS; SALCEDO, 2016; PATERNINA *et al.*, 2017; TEIXEIRA, ELIANGELA *et al.*, 2005).

O amido de mandioca é um produto utilizado em diversas indústrias como a de alimentos, papel, têxtil e farmacêutica (CANALES; TRUJILLO, 2021). Destaca-se por seu comportamento físico-químico particular quando cozido em dispersão aquosa, formando géis de alta claridade e viscosidade, além de apresentar baixa temperatura de gelatinização e baixa tendência à retrogradação quando comparados aos amidos de cereais, requerendo menor tempo de cozimento e processamento (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011; SRICHUWONG *et al.*, 2005). O amido de mandioca tem também uma solubilidade maior em comparação com outros amidos de tubérculos, o que pode ser atribuído parcialmente ao alto poder de inchamento (WANG, SHUJUN; GUO, 2020).

A indústria dos bioplásticos é uma das principais tendências de mercado que podem aumentar a demanda de biomassa de mandioca, pois o amido de mandioca pode ser utilizado na obtenção de novos plásticos sustentáveis (CANALES; TRUJILLO, 2021). Os filmes feitos de amido de mandioca têm mostrado melhores propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do que amidos nativos de milho, batata e trigo para conservação de alimentos. Adicionalmente, o amido de mandioca se sugere como um polímero adequado para uso em materiais de revestimento de alta transparência (DAI; ZHANG; CHENG, 2019). Esse comportamento é atribuído à proporção amilose/amilopectina na estrutura que desempenha um papel importante nas propriedades físico-químicas dos filmes produzidos a partir do amido. O conteúdo de amilose em amido de mandioca é relativamente baixo quando comparado com outras fontes e tem sido reportado em torno de 17-19% (HERNÁNDEZ-MEDINA *et al.*, 2008; OLADUNMOYE *et al.*, 2014; SALCEDO *et al.*, 2017). Essas diferenças estruturais e funcionais observadas no amido de mandioca impulsaram nos últimos anos o desenvolvimento de muitas pesquisas focadas na obtenção de novos bioplásticos tendo como base o amido termoplástico (CHOTIPRAYON; CHAISAWAD; YOKSAN, 2020; COLIVET; CARVALHO, 2017; EDHIREJ *et al.*, 2017; FERREIRA, L. *et al.*, 2021; HUANG, L. *et al.*, 2020; LIU, YUXIN *et al.*, 2022; MENDES *et al.*, 2016; TEIXEIRA, E. *et al.*, 2009).

### **2.2.3 O amido termoplástico (TPS)**

O amido nativo na forma granular não possui propriedades termoplásticas, pelo que necessariamente a estrutura original dos grânulos precisa se desfazer. O amido natural possui baixa processabilidade térmica devido ao seu alto ponto de fusão e baixa temperatura de decomposição térmica. Contudo, pode ser convertido em termoplástico usando plastificantes pelo efeito combinado de temperatura e cisalhamento num processamento térmico que envolve

várias reações físico-químicas, como difusão de água, expansão de grânulos, gelatinização, fusão e cristalização, obtendo neste processo um material polimérico homogêneo conhecido como amido termoplástico (TPS) (KHAN *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2013).

O TPS é quebradiço devido a fortes ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares nas cadeias macromoleculares de amilose e amilopectina, e requer plastificação para torná-lo flexível. Os plastificantes superam a fragilidade dos termoplásticos de amido suavizando a estrutura e aumentando a mobilidade das cadeias macromoleculares. Estes devem atender a algumas propriedades específicas, por exemplo, que sejam polares, hidrofílicos e compatíveis com o polímero básico, e que seu ponto de ebulição seja suficientemente alto para evitar que evapore do material durante o processamento. Portanto, alguns plastificantes funcionam de forma mais eficaz do que outros devido a diferenças em sua estrutura (PUSHPADASS; MARX; HANNA, 2008). Vários tipos de plastificantes têm sido aplicados na produção de TPS, dentre os mais comuns estão água, glicerol, açúcares (glicose, frutose e sacarose), ureia e etanolamina, e incomumente os líquidos iônicos (DECAEN *et al.*, 2017; MA; YU; WAN, 2006; PUSHPADASS; MARX; HANNA, 2008; ROZ *et al.*, 2006; SANKRI *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2007). Contudo, a água e o glicerol são reportados como os plastificantes mais eficientes para o amido (BANGAR *et al.*, 2021).

O TPS apresenta grandes vantagens como bioplástico, sendo o amido um polímero natural de origem vegetal, abundante na natureza, de alta disponibilidade comercial, baixo custo, biocompatível, compostável sem resíduos tóxicos, e biodegradável. Por conseguinte, há vários anos este polissacarídeo tem sido uma tendência em pesquisas para esse tipo de desenvolvimentos (FABRA *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2020; KHAN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2020; MENDES *et al.*, 2016; OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018; VEDOVE; MANIGLIA; TADINI, 2021). Contudo, o TPS derivado do amido nativo têm duas grandes desvantagens, a alta sensibilidade à água e propriedades mecânicas deficientes. Também, quando adicionado glicerol como plastificante, este recristaliza durante o armazenamento, além de que pode migrar à superfície do material, alterando o comportamento mecânico (FOLLAIN *et al.*, 2005; KOCH, 2017; LÓPEZ *et al.*, 2013; NAFCHI *et al.*, 2013; ZHANG; REMPEL; MCLAREN, 2013). Por isso, as suas propriedades ainda são inferiores aos filmes à base de petróleo, surgindo a necessidade de substituir as estratégias atuais por outras mais viáveis que permitam melhorar essas características (BANGAR *et al.*, 2021).

Apesar de alguns produtos derivados do TPS estarem disponíveis comercialmente, ainda é um desafio o aprimoramento das propriedades fundamentais e fatores de processamento dos bioplásticos de amido para conseguir que esses materiais sejam verdadeiramente

competitivos com os plásticos tradicionais em uma ampla gama de aplicações (JIANG *et al.*, 2020; THAKUR *et al.*, 2019; XIE *et al.*, 2013). Essas limitações poderiam ser superadas com alguns desenvolvimentos nas formulações que têm sido muito pesquisadas até hoje, além da adição de plastificantes e lubrificantes apropriados. Entre as alternativas surgiram as modificações estruturais do polímero (CARVALHO, 2016; DA RÓZ *et al.*, 2011; KAEWTATIP; THONGMEE, 2013; OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020; THIRÉ *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2013); a mistura de amido com polímeros hidrofóbicos para o desenvolvimento de blendas poliméricas (CHOTIPRAYON; CHAISAWAD; YOKSAN, 2020; CORRADINI *et al.*, 2007; DEBIAGI; MELLO; MALI, 2017; MENDES *et al.*, 2016; RODRIGUEZ LLANOS; TADINI; GASTALDI, 2021; SARAZIN *et al.*, 2008); a obtenção de copolímeros com materiais hidrofóbicos enxertados no amido (BUNKERD *et al.*, 2018; LU; XIAO; SUN, 2012; QIAO *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2017); e o reforço de matrizes de amido com cargas para formar materiais compósitos (ALI *et al.*, 2018; CHEN, J. *et al.*, 2020; GHANBARI *et al.*, 2018; KARIMI *et al.*, 2014; OJOGBO; JARDIN; MEKONNEN, 2021).

#### **2.2.4 Processamento de TPS: Extrusão**

O amido termoplástico pode ser produzido e moldado aplicando as técnicas de processamento convencionais para polímeros sintéticos, como a extrusão, moldagem por injeção, moldagem por compressão, moldagem por sopro ou aquecimento e vazamento em solução com o auxílio de plastificantes. O método de fundição é comumente utilizado em laboratórios para estudar a plastificação e propriedades termomecânicas dos filmes de TPS, mas não é prático para produção em escala industrial. Nesse caso é mais viável o processo de extrusão acompanhado de uma técnica de moldagem (NAFCHI *et al.*, 2013; ZHANG; REMPEL; MCLAREN, 2013)

Durante o processo de extrusão, o processo térmico e a tensão de cisalhamento destroem a cristalinidade do amido, levando à formação de uma massa amorfa contínua. A água contida no amido e outros plastificantes interagem com o amido por meio de ligações de hidrogênio. O amido se fragmenta, derrete e flui como polímeros sintéticos. Os extrudados de TPS podem ser moldados nas formas desejadas (ZHANG; REMPEL; MCLAREN, 2013).

A transformação do amido granular por extrusão é influenciada pelas condições do processo, como temperatura e teor de plastificante. As temperaturas de fusão e decomposição do amido diminuem com o aumento do teor de plastificante. (NAFCHI *et al.*, 2013). A técnica de processamento usada também pode influir nas propriedades finais do material. Melo *et al.*,

(2011) compararam o efeito do método de fundição e do processo de extrusão nas propriedades de filmes de TPS. Concluíram que os filmes fundidos eram transparentes, homogêneos e lisos, enquanto os filmes extrudados eram opacos. Além disso, os filmes fundidos apresentaram valores significativamente menores de permeabilidade ao vapor de água (WVP) e maiores valores de tensão na ruptura do que os filmes extrudados. Mościcki *et al.* (2012) concluíram que o melhor efeito nas propriedades mecânicas dos filmes de TPS foi obtido na extrusão com 22% de glicerol e na faixa de temperatura de 110 °C a 140 °C. A velocidade da rosca da extrusora também demonstrou ser um fator determinante na estrutura e propriedades físico-químicas do TPS. As misturas amido-glicerol-água foram extrudadas a 40, 80 e 120 rpm, mantendo o perfil de temperatura e todas as demais condições do processo, e a condição mais lenta levou a um material com alta densidade de grãos quebrados não gelatinizados e heterogeneidade na distribuição de glicerol, resultando numa alta cristalinidade e fragilidade dos filmes de TPS (GONZÁLEZ-SELIGRA *et al.*, 2017).

### **2.2.5 Modificação química do amido**

O amido nativo apresenta algumas limitações funcionais, como baixa resistência ao cisalhamento, menor barreira térmica e alta hidrofobicidade, o que o torna inviável para aplicações industriais específicas. Essas propriedades naturais podem ser aprimoradas através de processos de modificação, que são divididos em físicos (tratamento hidrotérmico, tratamento de campo físico, moagem e extrusão), químicos (reticulação, eterificação, esterificação, hidrólise e oxidação) e modificações enzimáticas e genéticas. (WANG; REN; WANG, 2020).

O amido apresenta um alto potencial de modificação química pela presença de três grupos -OH por unidade de repetição na estrutura, que podem reagir com reagentes específicos para produzir vários tipos de amido modificado. A modificação química envolve a introdução de vários grupos funcionais na estrutura do amido. As propriedades funcionais dos produtos dependem de vários fatores, incluindo a origem botânica do amido nativo, tipos de reagentes utilizados, concentração de reagentes, tempo de reação, presença de catalisadores, grau de substituição (GS) e distribuição de grupos substituintes nas moléculas do amido modificado. Os amidos quimicamente modificados têm principalmente aplicações não alimentícias (CHEN *et al.*, 2015; CHEN; KAUR; SINGH, 2018; WANG; REN; WANG, 2020).

A fabricação de amidos modificados quimicamente mostra sua utilidade para reduzir o comportamento hidrofílico do TPS e melhorar sua compatibilidade com outros polímeros. Os

amidos são tipicamente modificados quimicamente para aumentar as características hidrofóbicas, térmicas e mecânicas para expandir as aplicações do TPS (BANGAR *et al.*, 2021).

As modificações químicas mais comuns para melhorar o desempenho de bioplásticos baseados em amido são a esterificação, entrecruzamento ou reticulação, enxerto e oxidação (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020). Estas têm demonstrado ser efetivas na redução da sensibilidade do TPS à água e aprimoramento das propriedades mecânicas e de barreira, além de favorecer a plastificação e formação de filmes (BLOHM; HEINZE, 2019; KAEWTATIP; THONGMEE, 2013; MEHBOOB *et al.*, 2020; QIAO *et al.*, 2018; RAQUEZ *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2013).

### 2.2.5.1 Esterificação

A esterificação é uma reação que introduz grupos funcionais éster (-COO) nas cadeias poliméricas do amido pela substituição de hidroxilas (-OH). Os ésteres de amido podem ser sintetizados pela reação de polímeros com uma ampla gama de derivados de ácidos orgânicos e inorgânicos. Entre os ácidos orgânicos mais comuns estão os anidridos ou cloretos de acila e as reações normalmente são realizadas em solventes orgânicos (CHEN *et al.*, 2015; OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020).

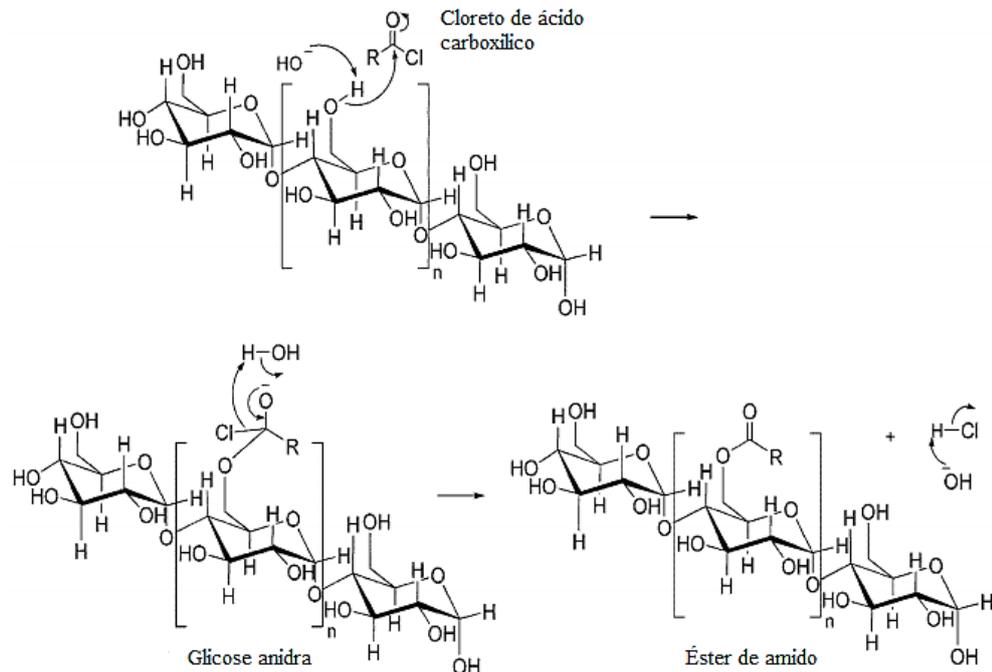
Os procedimentos de esterificações convencionais de polissacarídeos com ácidos carboxílicos inicialmente foram desenvolvidos como processos heterogêneos, ou seja, sem dissolução do polímero, mas posteriormente misturas homogêneas durante a esterificação foram obtidas dissolvendo o produto esterificado em alguns solventes orgânicos para aumentar a eficiência da síntese. Uma variedade de solventes e mistura deles têm sido estudadas em escala laboratorial. Destacam-se entre eles o dimetilsulfóxido (DMSO) (WINKLER; VORWERG; WETZEL, 2013), dimetilacetamida (DMAc) (GROTE; HEINZE, 2005b), dioxano (SAGAR; MERRILL, 1995), imidazóis (LIEBERT *et al.*, 2011), líquidos iônicos (GAO; LUO; LUO, 2012), fluidos supercríticos (MULJANA *et al.*, 2010) e água (THITISOMBOON; BOONYARATTANAKALIN, 2017).

As condições de reação homogêneas são indispensáveis para a introdução de porções de éster complexas e sensíveis porque fornecem seletividade e alta eficiência. Além disso, garantem um excelente controle dos valores de GS. No entanto, as limitações da aplicação de solventes decorrem de sua alta toxicidade e reatividade, levando a reações colaterais indesejadas e perda de solubilidade durante as reações, assim como formação de géis e pastas difíceis de misturar e formação de partículas que precipitam no meio de reação. Por isso, a

conversão heterogênea de polissacarídeos em uma suspensão consistindo em total ou parcialmente de uma base terciária, geralmente piridina ou trietanolamina, ainda é uma prática amplamente utilizada para a preparação de ésteres de polissacarídeos úteis como materiais termoplásticos (HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, 2006d).

A acetilação é a esterificação mais amplamente estudada em amido (COLIVET; CARVALHO, 2017; GOLACHOWSKI *et al.*, 2015; GONZÁLEZ-SOTO; NÚÑEZ-SANTIAGO; BELLO-PÉREZ, 2019; HAQ *et al.*, 2019; MEHBOOB *et al.*, 2020). A Figura 3 ilustra uma reação típica de esterificação de amido com cloretos derivados do ácido carboxílico substituinte.

Figura 3 – Mecanismo da reação de esterificação do amido na posição C-6.



A substituição também pode ocorrer nas posições C-2 e C-3 da glicose anidra.

Fonte: THITISOMBOON; BOONYARATTANAKALIN (2017).

Os ésteres de amido são excelentes termoplásticos e as suas propriedades finais estão determinadas pelo grau de modificação descrito em termos do grau de substituição (GS). O GS descreve o número médio de grupos hidroxila substituídos por unidade de glicose anidra (AGU) e varia de zero a três (0,0-3,0). Técnicas como a titulação, titulação *back*, análise elementar, FT-IR e <sup>1</sup>H-NMR, têm sido aplicadas para avaliar e calcular o GS dos ésteres (ABDUL, HADI *et al.*, 2020; GROTE; HEINZE, 2005b; PEYDECASTAING; VACA-GARCIA; BORREDON, 2009).

### 2.2.5.2 Esterificação com ácidos graxos

Ésteres de amido de ácidos graxos (EAG) podem ser sintetizados pela modificação do polímero com ácidos graxos como agentes de esterificação com diferentes comprimentos de cadeia. Os derivados produzem materiais hidrofóbicos, altamente flexíveis, e com baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), como resultado do efeito plastificante interno causado pelas longas cadeias laterais substituintes, eliminando a necessidade de adição de plastificantes sintéticos. Esta modificação facilita o processamento do amido. As propriedades dos EAG podem ser ajustadas de acordo com comprimento da cadeia do ácido graxo e/ou o grau de substituição (GS) do éster (SAGAR; MERRILL, 1995; WANG; TAO, 1999; WINKLER; VORWERG; WETZEL, 2013).

A modificação do amido com ácidos graxos tem recebido atenção entre os estudos de esterificação devido à hidrofobicidade dos ácidos graxos e a capacidade de incorporar essas propriedades desejadas quando enxertados no amido. Geralmente, os EAG são anfifílicos, o que significa que seu esqueleto é hidrofílico com grupos laterais hidrofóbicos (NAMAZI; FATHI; DADKHAH, 2011). Ácidos graxos de cadeia curta, média e longa são usados para a esterificação de amido. Ainda que os ácidos graxos de cadeia mais longa induzem melhor hidrofobicidade do amido, o impedimento estérico associado ao comprimento da cadeia de LCFA geralmente limita o nível de modificação (WINKLER; VORWERG; WETZEL, 2013).

Uma série de EAG com diferentes graus de substituição e comprimento de cadeia lateral foram preparados e estudados anteriormente a partir dos ácidos octanóico ( $C_8$ ), dodecanóico ( $C_{12}$ ), hexadecanóico ( $C_{16}$ ) e octadecanóico ( $C_{18}$ ), e alguns foram descritos como candidatos potenciais na obtenção de novos plásticos biodegradáveis (ABURTO, J. *et al.*, 1999; OJOGBO; BLANCHARD; MEKONNEN, 2018; THITISOMBOON *et al.*, 2018; WINKLER; VORWERG; RIHM, 2014; WINKLER; VORWERG; WETZEL, 2013). As propriedades dos filmes bioplásticos desenvolvidos a partir de EAG são favorecidas com grau de substituição médio (~1,5) ou alto (2,0-3,0) (WINKLER; VORWERG; RIHM, 2014). A hidrofobicidade, a absorção de água, o grau de cristalinidade, as propriedades mecânicas, o comportamento térmico e a biodegradabilidade variam significativamente com o grau de substituição (GS) e o comprimento da cadeia lateral (ABURTO, J. *et al.*, 1999; ABURTO; ALRIC; BORREDON, 1999; JUNISTIA *et al.*, 2008; MULJANA *et al.*, 2010, 2018). Os filmes fundidos obtidos a partir de EAG foram hidrofóbicos, apresentaram maior estabilidade térmica, alta rigidez e resistência mecânica (JUNISTIA *et al.*, 2008; SAGAR; MERRILL, 1995; THITISOMBOON *et al.*, 2018). Os EAG obtidos com cloretos de octanoilo ( $C_8$ ), lauroilo ( $C_{12}$ ) e palmitoilo ( $C_{16}$ )

foram investigados por Namazi, Fathi e Dadkhah (2011). Os autores verificaram que o nível de hidrofobicidade varia dependendo do GS, aumentando proporcionalmente.

Os estudos também revelaram que a otimização das condições de reação, como concentração do catalizador alcalino, tempo de reação e temperatura, permitem a síntese bem-sucedida de EAG (NMAZI; FATHI; DADKHAH, 2011; THITISOMBOON; BOONYARATTANAKALIN, 2017). Winkler, Vorweg e Wetzel (2013) sintetizaram EAG com éster vinílico de ácido láurico em DMSO e piridina, descrevendo a importância dos parâmetros de reação (razão molar do ácido, temperatura, tipo de catalisador, tempo de reação e tipo de solvente) no GS de ésteres. Outro estudo destacou que a esterificação do amido em meio alcalino é mais adequada com ácidos graxos de cadeia média (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), pois outros fora dessa faixa podem ser hidrolisados (FANG, 2004). Foi descrito também que altos valores de GS são resultado do aumento na razão molar do ácido graxo (GROTE; HEINZE, 2005a). Contudo, o GS poderia apresentar um decremento com um maior comprimento da cadeia do ácido graxo (ABURTO, Jorge *et al.*, 1999; JUNISTIA *et al.*, 2008; WINKLER; VORWEG; RIHM, 2014).

Ojogbo, Blanchard e Mekonnen (2018) produziram ésteres do ácido láurico (C<sub>12</sub>) com vários graus de substituição e elucidaram o efeito do grau de modificação na estrutura e propriedades do amido. Eles concluíram que a incorporação do ácido láurico na cadeia do amido alterou a estabilidade térmica, a polaridade e, portanto, a afinidade pela água em vários graus, dependendo do nível de modificação.

Um estudo comparativo da evolução estrutural entre o amido nativo e os correspondentes ésteres de laurato de amido (C<sub>12</sub>) foi monitorado por espectroscopia de FTIR e RMN. Esta espectroscopia mostrou a substituição quase completa dos grupos –OH do amido pelo laurato, resultando na ruptura completa da estrutura cristalina do amido sem comportamento de recristalização. Ou seja, quanto maior o GS, a cristalinidade é reduzida (OJOGBO; BLANCHARD; MEKONNEN, 2018).

Em relação à biodegradabilidade dos EAG, esta parece ser mais baixa em comparação com o amido puro, especialmente para aqueles com um alto GS (ABURTO, J. *et al.*, 1999).

### **2.2.5.3 Esterificação de amido por ativação *in situ* de ácidos carboxílicos**

Nos últimos anos, algumas novas vias sintéticas foram desenvolvidas para uma esterificação mais eficaz do amido, a fim de introduzir novos grupos funcionais com estruturas

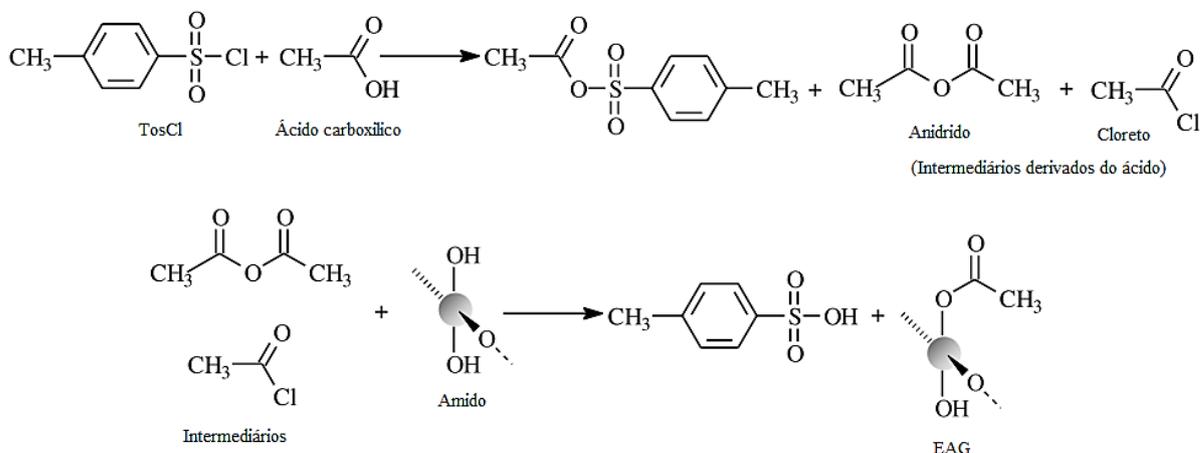
químicas mais complexas (WANG *et al.*, 2018). Os ácidos graxos são um exemplo deste tipo de estruturas pelos altos comprimentos de cadeia que possuem.

A esterificação por ativação *in situ* de ácidos carboxílicos é uma alternativa mais eficiente à esterificação convencional do amido com derivados de acila, que se caracteriza pela utilização dos ácidos carboxílicos puros em lugar dos reativos derivados. Na síntese, os ácidos carboxílicos reagem com um reagente ativador que leva à formação de um intermediário altamente reativo que esterifica o amido. O uso de ácidos carboxílicos puros como em vez de derivados químicos é uma alternativa interessante, pois são mais baratos, mais acessíveis comercialmente e mais solúveis em solventes polares (CUMPSTEY, 2013). O derivado de ácido carboxílico pode ser formado antes da reação com o polissacarídeo ou convertido diretamente na mesma reação. Geralmente, a síntese se realiza sob condições completamente homogêneas, ou seja, com dissolução completa do polímero, e as temperatura aplicadas são leves, podendo ser realizadas à temperatura ambiente, evitando assim reações colaterais comuns como hidrólise e oxidação. Essa técnica tornou uma grande variedade de novos ésteres acessíveis porque, para numerosos ácidos, ex. derivados reativos insaturados ou hidroliticamente instáveis, como anidridos ou cloretos, não podem ser simplesmente sintetizados (HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, 2006b).

Dentre os reagentes de ativação ou acoplamento, os de tipo dialquilcarbodiimida são os mais frequentemente utilizados para a esterificação de polissacarídeos com ácidos carboxílicos complexos como são os ácidos graxos. A mais utilizada é a N,N'-dicioexilcarbodiimida (DCC). Estes reagentes têm várias desvantagens, como a toxicidade em contato com a pele (DL50 = 71 mg/kg). Além disso, alguns subprodutos formados durante a reação são difíceis de remover do polímero modificado (HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, 2006b). O N,N'-carbonildiimidazol (CDI) é ativador não-tóxico mais utilizado (WANG *et al.*, 2018). O cloreto de tolueno-p-sulfonila (TosCl) pode ser facilmente usado como ativador, é barato e acessível, sendo utilizado em diversos processos industriais (HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, 2006b).

Um possível mecanismo para a esterificação por ativação *in situ* de ácidos carboxílicos na presença de TosCl é mostrado na Figura 4. O anidrido misto TosOH como intermediário é favorecido durante a ativação (BREWSTER; CIOTTI, 1955).

Figura 4 – Esterificação de amido pela ativação *in situ* de ácidos carboxílicos com TosCl.



Fonte: Adaptado de Heinze, Liebert e Koschella (2006c).

Ésteres de amido e celulose já foram obtidos por este método, usando ácidos graxos na faixa de C<sub>12</sub> (ácido láurico) a C<sub>20</sub> (ácido eicosanóico), em um tempo máximo de 24 horas a 50°C, com funcionalização quase completa dos grupos OH (valores de GS 2.6-2.9) (DICKE *et al.*, 2001; GROTE; HEINZE, 2005a; HEINZE *et al.*, 2003; HEINZE; TALABA; HEINZE, 2000a; HUSSAIN; LIEBERT; HEINZE, 2004; NEUMANN; WIEGE; WARWEL, 2002; SEALEY *et al.*, 2000).

Grote, Heinze (2005a) realizaram a esterificação homogênea do amido aplicando ácido esteárico ativado *in situ* com cloreto de tolueno-4-sulfonil em DMA/LiCl, comparando-a com o método convencional com cloretos, concluindo que o ácido esteárico ativado *in situ* com TosCl em DMA/LiCl pode esterificar o amido a baixa temperatura de reação com 57% de conversão e GS de 1,72. No entanto, a questão da degradação do polímero precisa ser estudada, pois durante a reação o ácido clorídrico é formado como subproduto.

Dicke (2001) sintetizou acetatos de amido por tosilação prévia do polímero com TosCl, como uma reação prévia à esterificação homogênea em DMA/LiCl. Os resultados indicaram que o amido dissolvido no sistema solvente DMA/LiCl é reativo, e que derivados de amido com alto GS (1,86-3,0) podem ser obtidos de forma muito eficaz mesmo com uma distribuição regioseletiva de grupos funcionais no C-2 durante a tosilação.

### 2.2.6 Modificação dupla do amido

Às vezes, uma única modificação do amido não atende aos requisitos industriais de funcionalidade, portanto, o desenvolvimento de modificações duplas é indispensável. A combinação de métodos de modificação física e química e enzimática para melhoria das propriedades e aplicação de amidos é chamada de modificação dupla (HAQ *et al.*, 2019).

Existem diferentes maneiras de combinar os diferentes métodos de modificação simples para otimizar suas funcionalidades na modificação dupla. Em termos gerais, a modificação dupla pode ser classificada em quatro, ou seja, dupla química, dupla física, dupla enzimática e dupla heterogênea. A modificação dupla heterogênea envolve a combinação de diferentes processos de modificação, por exemplo, química/física, química/enzimática, física/enzimática ou vice-versa (OMODUNBI ASHOGBON, 2021).

Alguns exemplos de modificações heterogêneas duplas que incluem modificações físicas e químicas podem ser: tratamento hidrotérmico/esterificação com ácido cítrico (LI, M.-N. *et al.*, 2019), sonicação/acetilação (ABEDI; POURMOHAMMADI; ABBASI, 2019); moagem fina/hidrólise ácida (DAI *et al.*, 2018); moagem fina/carboximetilação (ZHOU *et al.*, 2018).

Na modificação dupla do amido, a função da primeira modificação é preparar as superfícies granulares e outros componentes das moléculas de amido, incluindo a força de ligação nas cadeias de amido, para a segunda modificação. As propriedades dos amidos duplamente modificados dependem muito da segunda modificação, a qual é potencializada pela primeira (OMODUNBI ASHOGBON, 2021). Alterações nas propriedades térmicas dos amidos de milho e pinhão foram verificadas após modificações químicas e físicas realizadas separadamente. No entanto, os amidos duplamente modificados apresentaram resultados mais significativos na estabilidade térmica e entalpia de gelatinização (BENINCA *et al.*, 2020).

### 2.2.7 Modificação de amido por moagem fina (*Ball-milling*)

O uso de força mecânica é outro método para alterar as características dos amidos. O amido danificado por moagem (MDS), também chamado de amido ativado mecanicamente, é gerado através do processo de moagem, durante o qual os grânulos de amido são submetidos a várias forças (por exemplo, cisalhamento, impacto, colisão e atrito), fazendo com que se quebrem em partículas menores (WANG; LI; ZHENG, 2020). Quando os grânulos de amido são moídos, podem aparecer rachaduras na superfície do grânulo, os grânulos podem se deformar (assim como fraturar) e eventualmente os fragmentos podem se aglomerar. Nos

últimos anos, a moagem do amido é muitas vezes referida como micronização, o que significa redução do tamanho das partículas (esmagamento) (BEMILLER, 2017).

A moagem fina do amido, amplamente conhecida na literatura científica como *ball-milling*, é feita em um moinho rotativo que utiliza esferas esféricas para reduzir os materiais dentro de uma carcaça cilíndrica rotativa. O tamanho do material diminui por impacto e compressão quando as bolas caem sobre ele em um cilindro giratório (LIU *et al.*, 2018).

Resultados recentes descrevem os efeitos da moagem fina na estrutura do amido, que resulta em uma fragmentação parcial dos grânulos (dependente do tempo) (MARTÍNEZ-BUSTOS *et al.*, 2007), sendo que as partículas menores produzidas tendem a se aglomerar (REN *et al.*, 2010), e há uma perda gradual de cristalinidade até a formação de partículas amorfas (HUANG *et al.*, 2008; REN *et al.*, 2010; ZHANG; ZHAO; XIONG, 2010) e os tamanhos das moléculas de polímero de amido, em particular a amilopectina, são reduzidos (ZHANG; ZHAO; XIONG, 2010). As análises de microscopia (MEV e MET) indicaram que as superfícies dos grânulos de amido mudaram significativamente com a moagem fina feita em moinho planetário. Foram observadas cavidades na região central dos grânulos distorcidos acompanhado com o desaparecimento dos anéis de crescimento alternados (LIU *et al.*, 2011).

Como resultado das mudanças estruturais do amido em diferentes níveis causadas pela moagem, as propriedades físico-químicas e a funcionalidade do amido também são alteradas. A moagem superfina aumentou os valores de transmissão de luz, poder de inchamento, solubilidade e capacidade de retenção de água do amido de trigo, enquanto diminuiu os valores de pico de viscosidade máxima e final durante o processo de gelatinização Huang *et al.* (2021) e Huang *et al.* (2007) mostraram que quanto maior o tempo de ativação mecânica, maior a solubilidade em água fria. Esse fenômeno é consistente com a degradação das regiões cristalinas do amido que permite que mais água entre no interior do grânulo.

Ren *et al.* (2010) estudaram as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do amido de mandioca micronizado, e mostraram que as temperaturas de gelatinização inicial ( $T_0$ ), pico ( $T_p$ ) e final ( $T_c$ ) tendem a diminuir com a redução do tamanho dos grânulos. Nas condições do experimento, quando o  $d_{50} \geq 9,31 \mu\text{m}$  ocorre a transição vítrea, diminuindo a  $T_g$  junto com a redução do tamanho de grânulo.

A moagem fina do amido tem sido aplicada de cinco maneiras: 1) como um processo único de modificação física (GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018; HE *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2021); 2) como pós-tratamento da hidrólise parcial do grânulo de amido, melhorando a eficiência da moagem (SANGUANPONG *et al.*, 2003); 3) como pré-tratamento para modificações químicas do amido para melhorar a eficiência da reação (BENINCA *et al.*,

2020; LI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2015); 4) para auxiliar a modificação química (LI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2018); e 5) para obtenção de nanopartículas de amido (AHMAD *et al.*, 2020).

### **2.2.8 Modificação dupla: moagem fina com modificação química**

A modificação dupla de amido também tem se destacado por ser um método eficaz para aumentar a eficiência de modificações químicas, pois favorece a acessibilidade dos reagentes ao interior da estrutura, reduz os tempos de síntese e a quantidade de reagentes aplicados (DEVI *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2019; PARK *et al.*, 2018; TANETRUNGROJ; PRACHAYAWARAKORN, 2018). Especificamente a ativação mecânica tem sido amplamente relatada em química orgânica sintética, em consonância com o desenvolvimento de metodologias verdes. De fato, o processo mecânico-químico parece ser um método de ativação bom e seguro para tornar o processo químico mais ecologicamente correto, pois pode ser uma alternativa ao uso de solventes perigosos e reduzir o uso de energia. É usado principalmente para diminuir a cristalinidade dos grânulos de amido e obter amido amorfo, alterando suas propriedades (GILET *et al.*, 2018). A ativação mecânica tem se destacado pela produção de amidos modificados mais facilmente dispersos em solventes orgânicos, favorecendo a modificação química (CHE *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2020, 2017; ZHOU *et al.*, 2018).

Reações de esterificação foram testadas para avaliar a influência da ativação mecânica em comparação com os métodos tradicionais. A influência do tempo de reação, concentração de catalisador e razão de reagentes foi analisada, constatando que não podem ser geradas tendências gerais para o grau de substituição ou a eficiência da reação, pois a variação depende do tipo de ativação mecânica, do catalisador e da razão molar de reagentes usados (HU *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2017). Ou seja, as variações nas propriedades dos produtos residem no efeito combinado das duas modificações. Em ambos os casos, os autores observaram alterações no amido modificado devido a danos na estrutura cristalina em relação ao amido modificado nativo.

A esterificação de amido com ácido cloroacético e ácido dicloroacético, assistida por moinho de bolas, provou ser bem-sucedida em síntese química com quantidade limitada de solvente. Os resultados mostraram que a cristalinidade do produto diminuiu com o aumento do tempo de moagem e grau de substituição (ZHOU *et al.*, 2018).

O amido de milho foi modificado por Zhang *et al.* (2015) mediante uma trituração em um moinho de bolas com etanol, analisando eventualmente o efeito do tratamento físico no desempenho da reticulação (*cross-linking*). As amostras de amido mostraram melhoria no processo de reticulação após o tratamento com moagem em moinho de bolas, conforme indicado pelo aumento do teor de fósforo. Os autores concluíram que o melhor desempenho de reação do amido moído pode ser devido à estrutura cristalina danificada, que promoveu a penetração dos reagentes utilizados na síntese.

## 2.3 Fibras celulósicas

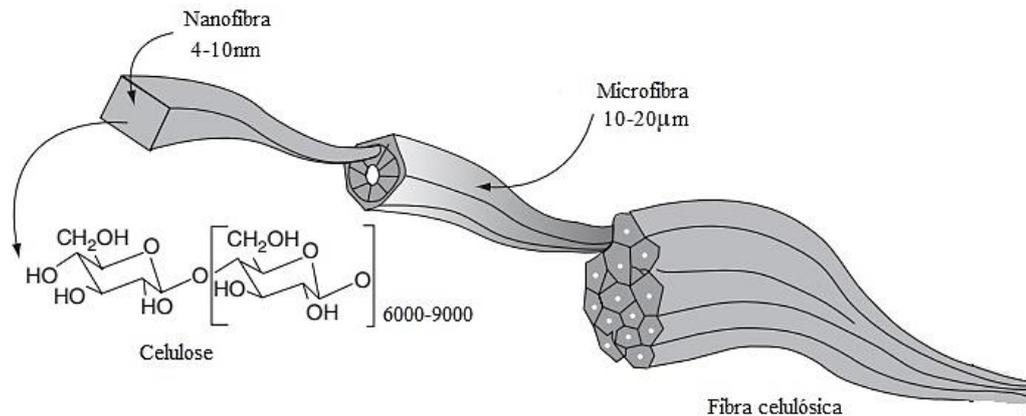
### 2.3.1 A celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, sendo o componente estrutural da parede celular das plantas, que representa em torno de 33% de toda a biomassa vegetal. Encontra-se como o principal constituinte, com altas porcentagens, no algodão (~90%) e na madeira (40%-50%), que são os recursos básicos para o desenvolvimento de produtos industriais baseados em celulose (THOMAS; VISAKH; MATHEW, 2013-). É considerada um recurso quase inesgotável como fonte de matéria-prima para a demanda crescente de produtos ecológicos e biocompatíveis (KLEMM *et al.*, 2005; PROCHOŃ; MARZEC; SZADKOWSKI, 2019; SANANDIYA *et al.*, 2018).

Quanto à natureza química, a celulose é um polissacarídeo de estrutura linear com vários milhares de unidades D-glicose (UAG), similarmente à amilose, com a simples exceção do arranjo espacial das ligações entre os carbonos 1 e 4, adotando a forma de  $\beta$ -glicose e que resulta em uma molécula rígida com fortes ligações intermoleculares. Tal como o amido, a UAG da celulose possui grupos hidroxila nas posições C2, C3 e C6. Pela mesma razão a molécula é altamente hidrofílica, tendo um ângulo de contato entre 20° - 30°. O polímero é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, quiral e biodegradável. Quando comparada ao amido, a celulose apresenta maior cristalinidade. Como primeira aproximação, a estrutura cristalina da celulose nativa (celulose I) determinada por difração de raios X, é descrita como uma célula unitária monoclínica que contém duas cadeias de celulose em uma orientação paralela com um eixo de hélice dupla. A celulose nativa está presente em duas diferentes modificações de celulose cristalina I ( $I\alpha$  e  $I\beta$ ), que podem ser encontradas lado a lado, e sua relação ( $I\alpha$  /  $I\beta$ ) depende da origem da celulose (KLEMM, B. PHILIPP, T. HEINZE, U. HEINZE, 1998; THOMAS; VISAKH; MATHEW, 2013).

Graças à conformação química e espacial, as cadeias lineares de celulose tendem a se agregar formando estruturas altamente ordenadas (VAN DAM; GORSHKOVA, 2003). Os múltiplos grupos hidroxila na D-glicose de uma cadeia formam ligações de hidrogênio intramoleculares, mantendo as cadeias firmemente juntas e formando micro fibrilas (FIGURA 5).

Figura 5 – Estrutura das fibras celulósicas



Fonte: Adaptado de Van Dam e Gorshkova (2003).

As fibras de celulose são compostas por milhões de microfibrilas. A microfibrila individual é composta por duas regiões, a região amorfa flexível e a região cristalina, que é composta por feixes apertados de cadeias de celulose em um arranjo linear rígido. Isso significa que a celulose nativa possui segmentos de cadeia cristalina e amorfa. Ao longo de toda a molécula, existem ligações sensíveis a ácidos e álcalis, não acessíveis nas regiões cristalinas, porém susceptíveis de remoção hidrolítica nas regiões amorfas. Como resultado da hidrólise nessas regiões amorfas a celulose microcristalina (MCC) é produzida, contendo uma proporção muito alta de zonas cristalinas (WÜSTENBERG, 2014).

De acordo com Habibi, Lucia e Rojas (2010), cerca de 36 moléculas individuais de celulose são reunidas por biomassa em unidades maiores conhecidas como fibrilas elementares ou microfibrilas, que são empacotadas em unidades maiores chamadas celulose microfibrilada (MFC).

### 2.3.2 Celulose microfibrilada (MFC)

O termo MFC é usado para designar um tipo de celulose com alta relação de aspecto e estrutura de rede, que consiste em regiões cristalinas e amorfas (CHENG *et al.*, 2019; GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017; KLEMM *et al.*, 2011; LINDSTRÖM *et al.*, 2014).

A MFC pode ser extraídas por um processo de desintegração mecânica (que consiste em refino e homogeneização a alta pressão) com ou sem pré-tratamento químico/enzimático da fibra da polpa celulósica. Além disso, existem também vários tipos de tratamento mecânico, como microfluidização, supertrituração, criotrituração, explosão a vapor e ultrassonicação de alta intensidade, que podem ser usados para reduzir o tamanho das partículas das fibras para micro ou nano escala. As microfibrilas são longas, flexíveis e mais ou menos individualizadas, com uma largura entre 10nm e 100 nm, e comprimento variável na escala micrométrica e até milimétrica (ABDUL KHALIL *et al.*, 2018; LINDSTRÖM *et al.*, 2014).

Embora a elucidação da estrutura da MFC usando vários métodos de microscopia em conjunto com a análise de imagem possa permitir a determinação das distribuições de largura e comprimento, isso é muito difícil com muitos tipos de MFC devido ao emaranhamento de fibras, feixes de fibrilas não separados e a amplitude da distribuição de tamanho (LINDSTRÖM *et al.*, 2014).

O interesse nestes materiais decorre principalmente do módulo de elasticidade muito alto. O módulo de elasticidade de MFC foi determinado em aproximadamente 150 GPa usando um cantilever de microscópio de força atômica em microfibrilas liberadas (IWAMOTO *et al.*, 2009). A resistência à tração (TS) da MFC foi estimada em aproximadamente 2 GPa. Em decorrência, as fibrilas de celulose têm sido o reforço orgânico mais estudado em compósitos à base de amido devido às suas notáveis propriedades mecânicas (DRAKOPOULOS *et al.*, 2017; FERREIRA; CARVALHO, 2014a; GUIMARÃES *et al.*, 2016; LENDVAI *et al.*, 2016a; PÉREZ-PACHECO *et al.*, 2016; TIAN *et al.*, 2022). A afinidade entre amido e celulose devido à sua semelhança estrutural pode ser explorada para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos (DASAN; SONIA, 2014; GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2017; LENDVAI *et al.*, 2016b).

## 2.4 Biocompósitos

### 2.4.1 Compósitos

Os compósitos são materiais formados pela associação de uma matriz contínua e um material disperso que atua como reforço. A origem da matriz pode ser metálica, polimérica ou cerâmica. A maior parte da tensão estrutural é suportada pelo reforço, dando rigidez e resistência macroscópicas. Estes materiais podem alcançar propriedades mecânicas e físicas superiores porque incorpora as propriedades mais desejáveis de seus constituintes enquanto remove suas propriedades menos desejáveis, resultando em propriedades únicas que são difíceis de serem alcançadas com um único material (RAHMAN; ZHAFER FIRDAUS; PUTRA, 2019; RANGAPPA; RAJAK; SIENGCHIN, 2022)

As interações que ocorrem entre os componentes são fundamentais para a formação da interface que determina o bom desempenho mecânico destes materiais. A interface pode ser descrita como o limite entre duas camadas com diferença química e/ou microestrutural. Essa interação pode ocorrer por meio de três mecanismos: acoplamento mecânico ou intertravamento micromecânico dos dois materiais; acoplamento físico, como van der Waals ou interação eletrostática; e ligação covalente (por meio de um agente de acoplamento) entre a fibra e a matriz (PARK; SEO, 2011). Entre os mecanismos físicos, a formação de interações doador-aceptor, como ligações de hidrogênio, desempenha um papel importante na formação da interface. No caso de um compósito de matriz polimérica os polímeros de cadeia longa da matriz são perturbados pela interação com o reforço em grupos funcionais ao longo das cadeias (JESSON; WATTS, 2012).

Os compósitos são geralmente classificados pelo tipo de reforço que utilizam. Os tipos comuns de compósitos incluem reforço de fibra aleatória ou de fibra curta, reforço de fibra contínua ou de fibra longa e reforço de partículas. Os reforços particulados têm dimensões aproximadamente iguais em todas as direções e uma geometria regular ou irregular. Um reforço fibroso é caracterizado por seu comprimento ser muito maior que sua dimensão transversal, propriedade conhecida como razão de aspecto, que pode variar consideravelmente dependendo do tipo de fibra (PARK; SEO, 2011). De acordo com o tamanho do reforço no compósito, existem três formas básicas: macrocompósitos, microcompósitos e nanocompósitos. Quanto menor a escala a razão superfície-volume é maior, favorecendo a interação entre a matriz e o reforço (ATES *et al.*, 2020).

### 2.4.2 Compósitos poliméricos

Os compósitos poliméricos são conhecidos como materiais de alto desempenho e versatilidade. Eles são projetados empregando uma combinação de materiais contendo diferentes fases, das quais pelo menos uma, normalmente a matriz, é um polímero (HASNAIN; NAYAK; ALKAHTANI, 2022).

Os compósitos resultantes possuem características mecânicas e térmicas vantajosas, que são insuficientes para serem realizadas por um único polímero. Geralmente, a resistência e a rigidez das fibras são muito maiores do que as da matriz e, portanto, tornam a fibra o principal componente de suporte de carga em compósitos poliméricos. Por outro lado, a matriz serve como um distribuidor de carga, transferindo uniformemente a força aplicada para a fibra. Portanto, a matriz precisa aderir à fibra com firmeza para estabelecer uma transferência de carga eficiente para aumentar as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos. O desempenho dos compósitos poliméricos é geralmente determinado por: 1) as propriedades da fibra; 2) as propriedades da matriz polimérica; 3) a razão entre a fibra e a matriz polimérica no compósito (fração volumétrica de fibra); e 4) a geometria e orientação da fibra no compósito (RAHMAN; ZHAFFER FIRDAUS; PUTRA, 2019).

Os compósitos poliméricos geraram um grande interesse tanto na academia quanto na indústria, pois possuem grande versatilidade na indústria, precisando a melhora nas propriedades mecânicas para aplicações específicas, as quais foram consideravelmente melhoradas com o surgimento dos compósitos poliméricos com reforço em menor escala (ISMAIL *et al.*, 2019). Este tipo de compósitos demonstra propriedades significativamente diferentes do que a maior escala devido à sua morfologia e às variações na interação com as matrizes (BUTRON *et al.*, 2019; CHENG *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2013; ZDIRI *et al.*, 2018).

Os reforços de compósitos poliméricos são geralmente de fibras que contribuem com a alta resistência à tração, melhoria da rigidez, resistência ao calor e à corrosão química e física, minimizando a densidade. Dois tipos de fibras são utilizados, sintéticas e naturais (RAHMAN; ZHAFFER FIRDAUS; PUTRA, 2019). Diversos tipos de compósitos poliméricos estão sendo desenvolvidos com matrizes e fibras de base natural ou sintética. O reforço de matrizes sintéticas com fibras naturais tem o alvo de fornecer um caráter mais sustentável aos polímeros de origem petroquímica (BUTRON *et al.*, 2019; MOHD ISHAK; MAT TAIB, 2015; NAYAK; MOHANTY; SAMAL, 2009; RAMOS *et al.*, 2019). Trabalhos realizados com compósitos de fibra natural revelam que as propriedades mecânicas específicas dos compósitos de fibra natural

são comparáveis às dos compósitos reforçados com fibra de vidro (ALVES *et al.*, 2010; JOHN; THOMAS, 2008).

### **2.4.3 Biocompósitos baseados em amido e microfibras de celulose**

O termo “biocompósito” foi atribuído aos compósitos formados pela dispersão de fibras naturais em matrizes poliméricas. Recebem essa denominação os compósitos desenvolvidos com matrizes de resinas sintéticas, matrizes de plástico reciclado e matrizes biopoliméricas. Os últimos são completamente de origem vegetal e, portanto, são compósitos biodegradáveis que têm mostrado grande potencial para usos em embalagens sustentáveis (MOHANTY *et al.*, 2018).

A incorporação de fibras em matrizes bioplásticas de amido, e é um dos avanços mais pesquisados para melhorar o desempenho do TPS (XIE *et al.*, 2013). Entre as cargas testadas estão os silicatos (MANSOUR *et al.*, 2020) polissacarídeos (celulose, amido, quitina e quitosana) (ABDULLAH *et al.*, 2020; FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018; NESSI *et al.*, 2019; RODRIGUEZ LLANOS; TADINI; GASTALDI, 2021; TIAN *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2020) nano cargas carbônicas (CHENG *et al.*, 2013), e outras (GHOZALI *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2018).

O uso de fibras celulósicas, por exemplo whiskers e MFC, como reforço em compósitos é uma área de interesse crescente. Além do baixo custo da matéria-prima, o uso de partículas celulósicas tem inúmeras vantagens bem conhecidas, por exemplo, baixa densidade; natureza renovável; grande variedade de cargas disponíveis em todo o mundo; altas propriedades específicas; pouca abrasividade durante o processamento; biodegradabilidade, superfície relativamente reativa e disponibilidade quase ilimitada (ABDUL KHALIL *et al.*, 2018; AHANKARI *et al.*, 2021; CLARKSON *et al.*, 2021; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

No estudo realizado por Lendvai *et al.* (2016) a MFC funcionou efetivamente como reforço do TPS. Sua incorporação melhorou a rigidez (módulo de Young) e resistência ao escoamento, porém, ao custo do alongamento na ruptura. As alterações relacionadas foram amplificadas com o aumento da quantidade de MFC e um conteúdo de 5 a 15% de reforço foi suficiente para causar mudanças mecânicas significativas. Ferreira, Medeiros e Carvalho (2014) observaram um aumento na resistência à tração do TPS pela obtenção de nanocompósitos com 10% de MFC. O aprimoramento das propriedades mecânicas do TPS com MFC também foi comprovado por Kmetty, Karger-Kocsis e Czigány (2015). O aumento da resistência à tração está diretamente relacionado às ligações de hidrogênio formadas entre as estruturas de amido e

celulose. Uma boa interação interfacial entre celulose e matriz de amido deve-se muito provavelmente à sua semelhança química que os torna compatíveis para a obtenção de biocompósitos (ABDUL KHALIL *et al.*, 2018). No entanto, verificou-se uma rápida deterioração nas propriedades mecânicas dos compósitos de TPS devido à biodegradação (IBRAHIM *et al.*, 2018).

Em relação às propriedades de barreira, a incorporação de MFC em filmes de TPS aumenta a permeabilidade em toda a matriz polimérica, reduzindo a difusividade e resultando em uma melhor barreira ao vapor de água (GUIMARÃES *et al.*, 2016). Quando comparado ao amido termoplástico, os nano compósitos de amido reforçados com nano fibras de celulose apresentam menor taxa de permeabilidade ao vapor de água, com uma redução de aproximadamente 86%, e taxa de transmissão de oxigênio consideravelmente reduzida em 94% (FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018).

Por outro lado, foi demonstrado que a MFC é uma carga altamente eficiente para reforçar o amido termoplástico em comparação com nano cristais de celulose (CNC) e nano fibras de celulose (CNF). A resistência à tração e o módulo incrementaram notavelmente (3,1 Mpa e 146,7 MPa para amido, 10,6 MPa e 757,4 MPa para composto amido/MFC). Além disso, os nanocompósitos apresentaram excelente transparência e estabilidade térmica (CHENG *et al.*, 2019).

## 2.5 Conclusões da revisão

Os polímeros naturais apresentam um grande potencial para gerar novos desenvolvimentos na área de bioplásticos. No caso dos bioplásticos à base de amido, existem muitas oportunidades tecnológicas para melhorar o desempenho desses materiais para torná-los mais competitivos e viáveis para sua aplicação. No entanto, cada uma das alternativas altera e/ou fornece propriedades específicas no polímero, sendo difícil a obtenção de todas as características desejadas pela aplicação de uma única técnica. Já que a esterificação do amido e a obtenção de compósitos encontram-se entre as opções mais relevantes, é necessário verificar a compatibilidade destes processos na formulação de termoplásticos de amido reforçados. O presente trabalho pretende contribuir na compreensão da interação destes dois processos a nível estrutural e funcional, com o objetivo de determinar a pertinência da aplicação neste tipo de materiais, e da qual até agora não existem muitas bases científicas na literatura relatada. A principal hipótese considerada é que o grau de substituição (GS) dos ésteres de amido afeta as interações das matrizes termoplásticas derivadas deles com as fibras celulósicas aplicadas como

reforço num compósito, e em efeito às propriedades do material. Outro aporte importante da pesquisa será na compreensão de novas rotas de síntese nos processos de esterificação de amido com ácidos graxos e seus materiais derivados, que superem as limitações dos processos convencionais, uma vez que as investigações são escassas e limitadas à caracterização do polímero granular e alguns filmes produzidos por evaporação de solvente.

## REFERÊNCIAS

ABDUL HADI, N. *et al.* Comparison of Three Methods to Determine the Degree of Substitution of Quinoa and Rice Starch Acetates, Propionates, and Butyrates: Direct Stoichiometry, FTIR, and <sup>1</sup>H-NMR. **Foods**, v. 9, n. 1, p. 83, 2020.

ABDUL KHALIL, H. P. S. *et al.* Cellulose Reinforced Biodegradable Polymer Composite Film for Packaging Applications. *In: BIONANOCOMPOSITES FOR PACKAGING APPLICATIONS*. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 49–69.

ABDULLAH, A. H. D. *et al.* Effect of microcrystalline cellulose on characteristics of cassava starch-based bioplastic. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 59, n. 12, p. 1250–1258, 2020. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/25740881.2020.1738465>.

ABEDI, E.; POURMOHAMMADI, K.; ABBASI, S. Dual-frequency ultrasound for ultrasonic-assisted esterification. **Food Science & Nutrition**, v. 7, n. 8, p. 2613–2624, 2019.

ABURTO, Jorge *et al.* Free-solvent Synthesis and Properties of Higher Fatty Esters of Starch — Part 2. **Starch - Stärke**, v. 51, n. 8–9, p. 302–307, 1999.

ABURTO, J. *et al.* Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 6, p. 1440–1451, 1999.

ABURTO, J.; ALRIC, I.; BORREDON, E. Preparation of Long-chain Esters of Starch Using Fatty Acid Chlorides in the Absence of an Organic Solvent. **Starch - Stärke**, v. 51, n. 4, p. 132–135, 1999.

AESCHELMANN, F.; CARUS, M. Biobased Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production, and Applications—Status Quo and Trends Towards 2020. **Industrial Biotechnology**, v. 11, n. 3, p. 154–159, 2015.

AHANKARI, S. S. *et al.* Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117479, 2021.

AHMAD, M. *et al.* AHMAD, Mudasir *et al.* Influence of ball milling on the production of starch nanoparticles and its effect on structural, thermal and functional properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 151, p. 85–91, maio 2020. Influence of ball mi. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 85–91, 2020.

ALI, A. *et al.* Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by polysaccharide-based crystals. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 122–128, 2018.

ALVES, C. *et al.* Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 4, p. 313–327, 2010.

ARISTIZÁBAL, J.; SÁNCHEZ, T.; LORÍO MEJÍA, D. **Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca**. Roma: FAO, 2007.

ATES, B. *et al.* Chemistry, Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites from Biorenewable Resources. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 17, p. 9304–9362, 2020.

BANGAR, S. P. *et al.* Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 30, p. 1–14, 2021.

BEMILLER, J. N. **Physical Modification of Starch**. *In*: [s.n.]. STARCH IN FOOD. [S.l.]: Elsevier Ltd, 2017, cap. 5, p. 223–253.

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: Chemistry and Technology**. 3a. ed. Academic Press Inc., 2009. 879p.

BENINCA, C. *et al.* Effect of Ball Milling Treatment on Thermal, Structural, and Morphological Properties of Phosphated Starches from Corn and Pinhão. **Starch - Stärke**, v. 72, n. 3–4, p. 1900233, 2020.

BERTOFT, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 56, 2017.

BLOHM, S.; HEINZE, T. Synthesis and properties of thermoplastic starch laurates. **Carbohydrate Research**, v. 486, p. 107833, 2019.

BREWSTER, J. H.; CIOTTI, C. J. Dehydrations with Aromatic Sulfonyl Halides in Pyridine. 1 A Convenient Method for the Preparation of Esters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 23, p. 6214–6215, 1955.

BULÉON, A. *et al.* Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85–112, 1998.

BUNKERD, R. *et al.* Synthesis and Characterization of Chemically-Modified Cassava Starch Grafted with Poly(2-Ethylhexyl Acrylate) for Blending with Poly(Lactic Acid). **Starch - Stärke**, v. 70, n. 11–12, p. 1800093, 2018.

BUTRON, A. *et al.* Morphology and mechanical properties of poly(ethylene brassylate)/cellulose nanocrystal composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 221, p. 137–145, 2019.

CANALES, N.; TRUJILLO, M. **La red de valor de la yuca y su potencial en la bioeconomía de Colombia**. Estocolmo: [s. n.], 2021.

CARVALHO, A. J. F. Chapter 6: Chemical Modification of Thermoplastic Starch. *In*: RSC GREEN CHEMISTRY. 2016. Cap. 6, p. 217–235.

CHE, L. M. *et al.* Micronization and Hydrophobic Modification of Cassava Starch. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 3, p. 527–536, 2007.

CHEN, J. *et al.* Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: Extrusion and hot pressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 2295–2302, 2020.

CHEN, Q. *et al.* Recent progress in chemical modification of starch and its applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 67459–67474, 2015.

CHEN, Y.-F.; KAUR, L.; SINGH, J. Chemical Modification of Starch. *In: STARCH IN FOOD*. Elsevier, 2018. p. 283–321.

CHENG, G. *et al.* Comparison of mechanical reinforcement effects of cellulose nanocrystal, cellulose nanofiber, and microfibrillated cellulose in starch composites. **Polymer Composites**, v. 40, n. S1, 2019.

CHENG, J. *et al.* The composites based on plasticized starch and carbon nanotubes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 13–19, 2013.

CHOTIPRAYON, P.; CHAISAWAD, B.; YOKSAN, R. Thermoplastic cassava starch/poly(lactic acid) blend reinforced with coir fibres. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 960–968, 2020.

CLARKSON, C. M. *et al.* Recent Developments in Cellulose Nanomaterial Composites. **Advanced Materials**, v. 33, n. 28, p. 2000718, 2021.

COLIVET, J.; CARVALHO, R. A. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 599–607, 2017.

CONTRERAS-LOZANO, K.; SALCEDO-MENDOZA, J. **Agroindustria de productos amiláceos I: Yuca y ñame**. 1. ed. Sincelejo (Colombia): Editorial Universidad de Sucre, 2016.

CORRADINI, E. *et al.* Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/Zein Blends. **Materials Research**, v. 10, n. 3, p. 227–231, 2007.

CUMPSTEY, I. Chemical Modification of Polysaccharides. **ISRN Organic Chemistry**, v. 2013, p. 1–27, 2013.

DA RÓZ, A. L. *et al.* Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 152–157, 2011.

DAI, L. *et al.* Preparation and characterization of starch nanocrystals combining ball milling with acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 122–127, 2018.

DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 897–905, 2019.

DASAN, K. P.; SONIA, A. Cellulose Nano/Microfibers-Reinforced Polymer Composites: Processing Aspects. *In: NANOCELLULOSE POLYMER NANOCOMPOSITES*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. p. 255–271.

DEBIAGI, F.; MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. **Thermoplastic Starch-Based Blends: Processing, Structural, and Final Properties**. Elsevier Inc., 2017.

DECAEN, P. *et al.* Choline chloride vs choline ionic liquids for starch thermoplasticization. **Carbohydrate Polymers**, v. 177, n. May, p. 424–432, 2017.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 388–397, 2011.

DEVI, A. F. *et al.* Physical properties of cryomilled rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 49, n. 2, p. 278–284, 2009.

DICKE, R. *et al.* Starch derivatives of high degree of functionalization. Part 2. Determination of the functionalization pattern of p-toluenesulfonyl starch by peracylation and NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 1, p. 43–51, 2001.

DICKE, R. Starch derivatives of high degree of functionalization. Part 2. Determination of the functionalization pattern of p-toluenesulfonyl starch by peracylation and NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 1, p. 43–51, 2001.

DRAKOPOULOS, S. X. *et al.* Thermoplastic starch modified with microfibrillated cellulose and natural rubber latex: A broadband dielectric spectroscopy study. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 711–718, 2017.

EDHIREJ, A. *et al.* Preparation and characterization of cassava bagasse reinforced thermoplastic cassava starch. **Fibers and Polymers** v. 18, n. 1, p. 162–171, 2017.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/market/>. Acesso em: 7 Jan. 2022.

FABRA, M. J. *et al.* Structural and physicochemical characterization of thermoplastic corn starch films containing microalgae. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, n. January, p. 184–191, 2018.

FANG, J. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, n. 3, p. 283–289, 2004.

FAZELI, M.; KELEY, M.; BIAZAR, E. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules** v. 116, p. 272–280, 2018.

FELIPE, F. I. **Production and consumption of cassava starch in Brazil**. [S. l.], 2019.

FERREIRA, L. F. *et al.* Characterization of cassava starch/soy protein isolate blends obtained by extrusion and thermocompression. **Industrial Crops and Products** v. 160, p. 113092, 2021.

FERREIRA, A. M.; CARVALHO, A. J. F. TPS Nanocomposite reinforced with MFC by melting process. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 807–810, 2014a.

FERREIRA, A. M.; CARVALHO, A. J. F. TPS Nanocomposite reinforced with MFC by melting process. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 807–810, 2014b.

FOLLAIN, N. *et al.* Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 5, p. 1783–1794, 2005.

GADHAVE, R. V. *et al.* Starch Based Bio-Plastics: The Future of Sustainable Packaging. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 08, n. 02, p. 21–33, 2018.

GAO, J.; LUO, Z.-G.; LUO, F.-X. Ionic liquids as solvents for dissolution of corn starch and homogeneous synthesis of fatty-acid starch esters without catalysts. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 4, p. 1215–1221, 2012.

GHANBARI, A. *et al.* Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 442–447, 2018.

GHOZALI, M. *et al.* Effect of metal oxide as antibacterial agent on thermoplastic starch/metal oxide biocomposites properties. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 59, n. 12, p. 1317–1325, 2020.

GILET, A. *et al.* Unconventional media and technologies for starch etherification and esterification. **Green Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 1152–1168, 2018.

GOLACHOWSKI, A. *et al.* Current research addressing starch acetylation. **Food Chemistry**, v. 176, p. 350–356, 2015.

GONZÁLEZ, L. C.; LOUBES, M. A.; TOLABA, M. P. Incidence of milling energy on dry-milling attributes of rice starch modified by planetary ball milling. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 155–163, 2018.

GONZÁLEZ-SELIGRA, P. *et al.* Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. **LWT**, v. 84, p. 520–528, 2017.

GONZÁLEZ-SOTO, R. A.; NÚÑEZ-SANTIAGO, M. C.; BELLO-PÉREZ, L. A. Preparation and partial characterization of films made with dual-modified (acetylation and crosslinking) potato starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 6, p. 3134–3141, 2019.

GROTE, C.; HEINZE, T. Starch derivatives of high degree of functionalization 11: Studies on alternative acylation of starch with long-chain fatty acids homogeneously in N,N-dimethyl acetamide/LiCl. **Cellulose**, v. 12, n. 4, p. 435–444, 2005a.

GROTE, C.; HEINZE, T. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization 11: Studies on Alternative Acylation of Starch with Long-chain Fatty Acids Homogeneously in N,N-dimethyl acetamide/LiCl. **Cellulose**, v. 12, n. 4, p. 435–444, 2005b.

GUIMARÃES, I. C. *et al.* Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 285–294, 2016.

GUTIÉRREZ, T. J.; ALVAREZ, V. A. Cellulosic materials as natural fillers in starch-containing matrix-based films: a review. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 6, p. 2401–2430, 2017.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HAQ, F. *et al.* Advances in chemical modifications of starches and their applications. **Carbohydrate Research**, v. 476, n. November 2018, p. 12–35, 2019.

HASNAIN, M. S.; NAYAK, A. K.; ALKAHTANI, S. **Polymeric and Natural Composites**. [S. l.]: Springer International Publishing, 2022.

HE, S. *et al.* Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch. **Biotechnology Reports**, v. 3, p. 54–59, 2014.

HEINZE, T. *et al.* Unconventional Cellulose Esters: Synthesis, Characterization and Structure–Property Relations. **Cellulose**, v. 10, n. 3, p. 283–296, 2003.

HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, A. 5 New Paths for the Introduction of Organic Ester Moieties. *In*: ESTERIFICACION OF POLISACCHARIDES. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006a. p. 53–112.

HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, A. **Esterification of polisacharides**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006b.

HEINZE, T.; TALABA, P.; HEINZE, U. Starch derivatives of high degree of functionalization. 1. Effective, homogeneous synthesis of p-toluenesulfonyl (tosyl) starch with a new functionalization pattern. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 4, p. 411–420, 2000.

HELANTO, K., MATIKAINEN, L., TALJA, R., AND ROJAS, O. J. Bio-based polymers for sustainable packaging and biobarriers: A critical review. **BioResources**, v. 14, n. 2, p. 4902–4951, 2019.

HERNÁNDEZ-MEDINA, M. *et al.* Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 718–726, 2008.

HU, X. *et al.* Improving properties of normal maize starch films using dual-modification: Combination treatment of debranching and hydroxypropylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 197–202, 2019.

HU, H. *et al.* Structure and functional properties of octenyl succinic anhydride modified starch prepared by a non-conventional technology. **Starch - Stärke**, v. 68, n. 1–2, p. 151–159, 2016.

HUANG, Z. Q. *et al.* Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 1–2, p. 73–79, 2008.

HUANG, Y. *et al.* Changes in the thermal, pasting, morphological and structural characteristic of common buckwheat starch after ultrafine milling. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 56, n. 6, p. 2696–2707, 2021.

HUANG, Z. *et al.* Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 128–135, 2007.

HUANG, L. *et al.* Preparation and Properties of Cassava Residue Cellulose Nanofibril/Cassava Starch Composite Films. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 755, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/4/755>.

HUSSAIN, M. A.; LIEBERT, T.; HEINZE, T. Acylation of cellulose with N,N'-carbonyldiimidazole-activated acids in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammomniun fluoride. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 9, p. 916–920, 2004.

IBRAHIM, H. *et al.* A Comparative Study on the Mechanical and Biodegradation Characteristics of Starch-Based Composites Reinforced with Different Lignocellulosic Fibers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 6, p. 2434–2447, 2018.

ISMAIL, Y. A. *et al.* Advances in Applications of Polymer Nanocomposites. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, p. 1–2, 2019.

IWAMOTO, S. *et al.* Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 9, p. 2571–2576, 2009.

JESSON, D. A.; WATTS, J. F. The interface and interphase in polymer matrix composites: Effect on mechanical properties and methods for identification. **Polymer Reviews**, v. 52, n. 3-4, p. 321-354, 2012.

JIANG, T. *et al.* Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 8–18, 2020.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

JUNISTIA, L. *et al.* Synthesis of Higher Fatty Acid Starch Esters using Vinyl Laurate and Stearate as Reactants. **Starch - Stärke**, v. 60, n. 12, p. 667–675, 2008.

KAEWATIP, K.; THONGMEE, J. The effects of cross-linked starch on the properties of thermoplastic starch. **Materials and Design**, v. 45, p. 586–589, 2013.

KARIMI, S. *et al.* Biodegradable starch-based composites: effect of micro and nanoreinforcements on composite properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 13, p. 4513–4521, 2014.

KHAN, B. *et al.* Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material-A Review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, p. e12447, 2017.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KLEMM, D. *et al.* Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KLEMM, B. PHILIPP, T. HEINZE, U. HEINZE, and W. W. **Comprehensive Cellulose Chemistry. Volume 1. Fundamentals and Analytical Methods** By D. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998. 260 p

KMETTY, Á.; KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T. Production and properties of micro-cellulose reinforced thermoplastic starch. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 74, p. 012008, 2015.

KOCH, K. **Starch-Based Films**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017.

LENDVAI, L. *et al.* Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 133, n. 2, p. 1-8, 2016.

LI, N. *et al.* Effects of concurrent ball milling and octenyl succinylation on structure and physicochemical properties of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 109–116, 2017.

LI, M.-N. *et al.* Effects of heat-moisture treatment after citric acid esterification on structural properties and digestibility of wheat starch, A- and B-type starch granules. **Food Chemistry**, v. 272, p. 523–529, 2019.

LI, J. *et al.* Preparation of oxidized corn starch with high degree of oxidation by fenton-like oxidation assisted with ball milling. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 1–7, 2020.

LIEBERT, T. *et al.* Pure, Transparent-Melting Starch Esters: Synthesis and Characterization. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, n. 17, p. 1312–1318, 2011.

LINDSTRÖM, T. *et al.* Microfibrillated Cellulose. *In: ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. p. 1–34.

LIU, Y. *et al.* Effect of sisal fiber on retrogradation and structural characteristics of thermoplastic cassava starch. **Polymers and Polymer Composites**, v. 30, p. 096739112210803, 2022.

LIU, X. *et al.* Milling Process of Starch. *In: PHYSICAL MODIFICATIONS OF STARCH*. Singapore: Springer Singapore, 2018. p. 155–174.

LIU, W. *et al.* Preparation, reinforcement and properties of thermoplastic starch film by film blowing. **Food Hydrocolloids**, v. 108, 2020.

LIU, T. Y. *et al.* The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 12, n. 4, p. 586–593, 2011.

LÓPEZ, O. V. *et al.* Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 286–297, 2013.

LU, D.; XIAO, C.; SUN, F. Controlled grafting of poly(vinyl acetate) onto starch via RAFT polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 4, p. 3450–3455, 2012.

MA, X. F.; YU, J. G.; WAN, J. J. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 2, p. 267–273, 2006.

MANSOUR, G. *et al.* Characterization and properties of non-granular thermoplastic starch—Clay biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 245, 2020.

MARTÍNEZ-BUSTOS, F. *et al.* Effects of high energy milling on some functional properties of jicama starch (*Pachyrrhizus erosus* L. Urban) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 4, p. 1212–1220, 2007.

MEHBOOB, S. *et al.* Effects of cross linking and/or acetylation on sorghum starch and film characteristics. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 786–794, 2020.

MELO, C. P. B. *et al.* Effect of Manufacturing Process and Xanthan Gum Addition on the Properties of Cassava Starch Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 739–749, 2011.

MENDES, J. F. *et al.* Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452–458, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>.

MOHANTY, A. K. *et al.* Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. **Science**, v. 362, n. 6414, p. 536–542, 2018.

MOHD ISHAK, Z. A.; MAT TAIB, R. **Multifunctional polymer composites using natural fiber reinforcements**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2015.

MOORTHY, S. N.; SAJEEV, M. S.; ANISH, R. J. Functionality of Tuber Starches. *In: STARCH IN FOOD*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 421–508.

MOŚCICKI, L. *et al.* Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). **Food Research International**, v. 47, n. 2, p. 291–299, 2012.

MULJANA, H. *et al.* Synthesis of fatty acid starch esters in supercritical carbon dioxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 346–354, 2010.

MULJANA, H. *et al.* Synthesis of sago starch laurate in densified carbon dioxide. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. 3, p. 291–299, 2018.

NAFCHI, A. M. *et al.* Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch/Staerke**, v. 65, n. 1–2, p. 61–72, 2013.

NAMAZI, H.; FATHI, F.; DADKHAH, A. Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles. **Scientia Iranica**, v. 18, n. 3, p. 439–445, 2011.

NAYAK, S. K.; MOHANTY, S.; SAMAL, S. K. Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 523, n. 1–2, p. 32–38, 2009.

NESSI, V. *et al.* Cellulose nanocrystals-starch nanocomposites produced by extrusion: Structure and behavior in physiological conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, p. 115123, 2019.

NEUMANN, U.; WIEGE, B.; WARWEL, S. Synthesis of hydrophobic starch esters by reaction of starch with various carboxylic acid imidazolides. **Starch/Staerke**, v. 54, n. 10, p. 449–453, 2002.

OGUNSONA, E.; OJOGBO, E.; MEKONNEN, T. Advanced material applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**, v. 108, p. 570–581, 2018.

OJOGBO, E.; BLANCHARD, R.; MEKONNEN, T. Hydrophobic and Melt Processable Starch-Laurate Esters: Synthesis, Structure-Property Correlations. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 56, n. 23, p. 2611–2622, 2018.

OJOGBO, E.; JARDIN, J.; MEKONNEN, T. H. Robust and sustainable starch ester nanocomposite films for packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 160, p. 113–153, 2021.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, 2020.

OLADUNMOYE, O. O. *et al.* Chemical and functional properties of cassava starch, durum wheat semolina flour, and their blends. **Food Science & Nutrition**, v. 2, n. 2, p. 132–138, 2014.

OMODUNBI ASHOGBON, A. Dual modification of various starches: Synthesis, properties and applications. **Food Chemistry**, v. 342, p. 128325, 2021.

PARK, E. Y. *et al.* Effect of dual modification of HMT and crosslinking on physicochemical properties and digestibility of waxy maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 33–40, 2018.

PARK, S.-J.; SEO, M.-K. Types of Composites. *In: [S. l., s. n.]*, 2011. p. 501–629.

PATERNINA-CONTRERAS, A. *et al.* Characterization and desorption isotherm modeling of cassava bagasse ( *Manihot esculenta* Crantz ). **Starch - Stärke**, v. 69, n. 3–4, p. 1600020, 2017.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 2010.

PÉREZ-PACHECO, E. *et al.* Thermoplastic Starch (TPS)-Cellulosic Fibers Composites: Mechanical Properties and Water Vapor Barrier: A Review. *In: COMPOSITES FROM RENEWABLE AND SUSTAINABLE MATERIALS. [S. l.]*: InTech, 2016. *E-book*. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/composites-from-renewable-and-sustainable-materials/thermoplastic-starch-tps-cellulosic-fibers-composites-mechanical-properties-and-water-vapor-barrier->.

PEYDECASTAING, J.; VACA-GARCIA, C.; BORREDON, E. Accurate determination of the degree of substitution of long chain cellulose esters. **Cellulose**, v. 16, n. 2, p. 289–297, 2009.

PROCHOŃ, M.; MARZEC, A.; SZADKOWSKI, B. Preparation and Characterization of New Environmentally Friendly Starch-Cellulose Materials Modified with Casein or Gelatin for Agricultural Applications. **Materials**, v. 12, n. 10, p. 1684, 2019.

PUSHPADASS, H. A.; MARX, D. B.; HANNA, M. A. Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films. **Starch - Stärke**, v. 60, n. 10, p. 527–538, 2008.

QIAO, D. *et al.* Effect of alkanol surface grafting on the hydrophobicity of starch-based films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 761–766, 2018.

RAHMAN, R.; ZHAFER FIRDAUS, S.; PUTRA, S. Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites. *In: MECHANICAL AND PHYSICAL TESTING OF BIOCOMPOSITES, FIBRE-REINFORCED COMPOSITES AND HYBRID COMPOSITES. [S. l.]*: Elsevier Ltd, 2019. p. 81–102.

RAMOS, R. R. F. *et al.* Development of Green Composites Based on Polypropylene and Corncob Agricultural Residue. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 8, p. 1677–1685, 2019.

RANGAPPA, S. M.; RAJAK, D. K.; SIENGCHIN, S. (org.). **Natural and Synthetic Fiber Reinforced Composites: Synthesis, Properties and Applications**. Hoboken: Wiley-VCH, 2022.

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

REN, G. yue *et al.* Morphological properties and thermoanalysis of micronized cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 1, p. 101–105, 2010.

REN, J. *et al.* Preparation and Characterization of Thermoplastic Potato Starch/Halloysite Nano-Biocomposites: Effect of Plasticizer Nature and Nanoclay Content. **Polymers**, v. 10, n. 8, p. 808, 2018.

RODRIGUEZ LLANOS, J. H.; TADINI, C. C.; GASTALDI, E. New strategies to fabricate starch/chitosan-based composites by extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 290, p. 110224, 2021.

ROZ, A. *et al.* The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 417–424, 2006.

SAGAR, A. D.; MERRILL, E. W. Properties of fatty-acid esters of starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 9, p. 1647–1656, 1995.

SALCEDO, J. *et al.* Capítulo III. Análisis morfológico y estructural. *In*: CONTRERAS LOZANO, K. (org.). **Agroindustria de productos amiláceos II: Métodos y técnicas de caracterización**. Sincelejo (Colombia): Editorial Universidad de Sucre, 2017. p. 43–60.

SANANDIYA, N. D. *et al.* Large-scale additive manufacturing with bioinspired cellulosic materials. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 8642, 2018.

SANGUANPONG, V. *et al.* Preparation and structural properties of small-particle cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, n. 8, p. 760–768, 2003.

SANKRI, A. *et al.* Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 256–263, 2010.

SARAZIN, P. *et al.* Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, v. 49, n. 2, p. 599–609, 2008.

SEALEY, A. E. *et al.* Novel Cellulose Derivatives. V. Synthesis and Thermal Properties of Esters with Trifluoroethoxy Acetic Acid. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 38, p. 486–494, 2000.

SID, S. *et al.* Bio-sourced polymers as alternatives to conventional food packaging materials: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 115, p. 87–104, 2021.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.

SRICHUWONG, S. *et al.* Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 25–34, 2005.

TANETRUNGROJ, Y.; PRACHAYAWARAKORN, J. Effect of dual modification on properties of biodegradable crosslinked-oxidized starch and oxidized-crosslinked starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1240–1246, 2018.

TEIXEIRA, E. de M. *et al.* Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, 2009.

TEIXEIRA, E. *et al.* Preparation and Characterisation of Thermoplastic Starches from Cassava Starch, Cassava Root and Cassava Bagasse. **Macromolecular Symposia**, v. 229, n. 1, p. 266–275, 2005.

TEIXEIRA, E. M. *et al.* The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 619–624, 2007.

THAKUR, R. *et al.* **Starch-based films: Major factors affecting their properties.** [S. l.], 2019.

THIRÉ, R. M. S. M. *et al.* Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido por meio de Polimerização por Plasma. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 57–62, 2004.

THITISOMBOON, W. *et al.* Characterizations of modified cassava starch with long chain fatty acid chlorides obtained from esterification under low reaction temperature and its PLA blending. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, Chichester, UK, v. 55, p. 253–259, 2018.

THITISOMBOON, W.; BOONYARATTANAKALIN, S. Determining significant reaction parameters for cassava starch ( *Manihot esculenta* ) esterification with long-chain fatty acid chlorides in an aqueous solution. **Starch - Stärke**, v. 69, n. 9–10, p. 1600336, 2017.

THOMAS, S.; VISAKH, P. M.; MATHEW, Aji. P. (org.). **Advances in Natural Polymers: composites and nanocomposites.** New York: Springer, 2013-. ISSN 18698433.v. 18

TIAN, Y. *et al.* A comparative investigation of gelatinized and regenerated starch composites reinforced by microfibrillated cellulose. **Food Chemistry**, v. 373, p. 131470, 2022.

VAN DAM, J. E. G.; GORSHKOVA, T. A. Cell walls and fibers - Fiber Formation. *In: ENCYCLOPEDIA OF APPLIED PLANT SCIENCES.* [S. l.]: Elsevier, 2003. p. 87–96.

VEDOVE, T. M. A. R. D.; MANIGLIA, B. C.; TADINI, C. C. Production of sustainable smart packaging based on cassava starch and anthocyanin by an extrusion process. **Journal of Food Engineering**, v. 289, p. 1–9, 2021.

WANG, Y. *et al.* Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. **Cellulose**, v. 25, n. 7, p. 3703–3731, 2018.

WANG, X. *et al.* Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 240, p. 116292, 2020.

WANG, Z.; GANEWATTA, M. S.; TANG, C. Sustainable polymers from biomass: Bridging chemistry with materials and processing. **Progress in Polymer Science**, v. 101, p. 101197, 2020.

WANG, S.; GUO, P. Botanical Sources of Starch. *In: STARCH STRUCTURE, FUNCTIONALITY AND APPLICATION IN FOODS*. Singapore: Springer Singapore, 2020. p. 9–27.

WANG, Q.; LI, L.; ZHENG, X. A review of milling damaged starch: Generation, measurement, functionality and its effect on starch-based food systems. **Food Chemistry**, v. 315, n. October 2019, p. 126267, 2020.

WANG, S.; REN, F.; WANG, J. Starch, Treatment, and Modification. *In: KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2020. p. 1–26.

WANG, P.; TAO, B. Y. Characterization of Plasticized and Mixed Long-Chain Fatty Cellulose Esters. *In: [S. l.]*, 1999. p. 77–87.

WINKLER, H.; VORWERG, W.; RIHM, R. Thermal and mechanical properties of fatty acid starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 941–949, 2014.

WINKLER, H.; VORWERG, W.; WETZEL, H. Synthesis and properties of fatty acid starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 208–216, 2013.

WÜSTENBERG, T. (org.). **Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.

XIE, F. *et al.* Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1590–1628, 2013.

XU, X. *et al.* Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 8, p. 2999–3009, 2013.

XU, P. *et al.* Interfacial modification on polyhydroxyalkanoates/starch blend by grafting in-situ. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 716–722, 2017.

ZDIRI, K. *et al.* Reinforcement of recycled pp polymers by nanoparticles incorporation. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 3, p. 296–311, 2018.

ZHANG, Y. *et al.* A Green Technology for the Preparation of High Fatty Acid Starch Esters: Solid-Phase Synthesis of Starch Laurate Assisted by Mechanical Activation with Stirring Ball Mill as Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 6, p. 2114–2120, 2014.

ZHANG, W. *et al.* Effect of wet ball milling on physicochemical properties and crosslinking reaction performance of corn starch. **Starch - Stärke**, v. 67, n. 11–12, p. 958–963, 2015.

ZHANG, Y. R. *et al.* Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 358–364, 2013.

ZHANG, Y.; REMPEL, C.; MCLAREN, D. Thermoplastic Starch. *In*: INNOVATIONS IN FOOD PACKAGING: SECOND EDITION. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2013. p. 391–412.

ZHANG, Z.; ZHAO, S.; XIONG, S. Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 341–348, 2010.

ZHOU, M. *et al.* High-Efficient Preparation of Carboxymethyl Starch via Ball Milling With Limited Solvent Content. **Starch/Staerke**, v. 70, n. 5–6, p. 1–7, 2018.

ZHOU, W. *et al.* Ordered long polyvinyl alcohol fiber-reinforced thermoplastic starch composite having comparable mechanical properties with polyethylene and polypropylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 116913, 2020.

## **SEGUNDA PARTE - ARTIGOS**

**ARTIGO 1 - EFEITO DO TRATAMENTO MECÂNICO NA ESTERIFICAÇÃO  
HETEROGÊNEA DO AMIDO DE MANDIOCA POR ATIVAÇÃO *IN SITU* DO  
ACIDO ESTEÁRICO**

**EFFECT OF BALL-MILLING ON THE HETEROGENEOUS ESTERIFICATION OF  
CASSAVA STARCH BY *IN SITU* STEARIC ACID ACTIVATION**

Karen Contreras Lozano<sup>1</sup>; Greisy Suarez Castillo<sup>2</sup>; Veronica Ramos Villacob<sup>3</sup>; Maria Rodriguez Lora<sup>4</sup>; Juliana Farinassi Mendes<sup>5</sup>; Maria Alice Martins<sup>4</sup>; Jairo Salcedo Mendoza<sup>5</sup>; Rafael Farinassi Mendes<sup>6\*</sup>.

<sup>1, 6</sup> Universidade Federal de Lavras (Lavras, Brasil) <sup>2, 3, 5</sup>Universidad de Sucre (Sincelejo, Colômbia) <sup>4</sup>Universidad Nacional de Colômbia (Medellín, Colômbia) <sup>5, 6</sup>Embrapa Instrumentação (São Carlos, Brasil) \*Autor para correspondência. rafael.mendes@ufla.br

**RESUMO**

A esterificação do amido é uma modificação química capaz de produzir polímeros com boas propriedades termoplásticas. A modificação dupla do amido, com tratamentos físicos antes da modificação química, tem sido relatada como um método eficaz para aumentar a eficiência dessas reações, que geralmente são favorecidas pela dissolução do amido e altas temperaturas. Neste estudo foi avaliado o efeito do tempo de ativação mecânica sobre as propriedades físico-químicas e na esterificação heterogênea do amido com ácido esteárico. Foi realizada uma moagem fina com tratamentos de três horas (BM3) e seis horas (BM6), e foram corroboradas as mudanças na morfologia, tamanho de partícula, cristalinidade, propriedades de absorção e comportamento térmico, em relação ao amido nativo (ANM). Posteriormente, o amido foi esterificado por ativação *in situ* do ácido esteárico com cloreto de p-toluenosulfonila catalisada com piridina. Os ésteres (ANMe, BM3e e BM6e) foram analisados por espectroscopia de infravermelho e o grau de substituição (GS) foi calculado por saponificação. Os resultados mostram que o tamanho das partículas, e as propriedades de absorção de água, mudam significativamente com três horas de moagem. O diâmetro médio de partícula  $Dv(0,5)$  diminuiu significativamente de 14,00  $\mu\text{m}$  para 12,50  $\mu\text{m}$ . O índice de absorção de água (IAA) aumentou 130% e o poder de inchamento (PS) aumentou 160%, enquanto a solubilidade foi incrementada apenas com seis horas de moagem. A temperatura (67,1°C a 65,1°C) e a entalpia de gelatinização do amido (11,8 a 7,1 J/g) foram reduzidas após a moagem. Um maior tempo de ativação permitiu aumentar o pico de absorção no infravermelho em 1740 $\text{cm}^{-1}$  característico

dos grupos éster ( $C = O$ ) e o grau de substituição, que variou entre 0,39-1,15. Conclui-se que a modificação física prévia à esterificação em condições heterogêneas e com baixa temperatura de síntese por ativação *in situ* do ácido esteárico, é um método eficaz para aumentar o GS nos ésteres de amido.

**Palavras-chave:** Amido modificado. Ácido graxo. Grau de substituição. Cristalinidade.

## ABSTRACT

The esterification of starch is a chemical modification capable of producing polymers with good thermoplastic properties. Dual modification of starch with physical treatments before chemical modification has been reported to be an effective method for increasing the efficiency of these reactions, which are usually favoured by starch dissolution and high temperatures. In this study, the effect of the mechanical activation time on the physicochemical properties and the solvent-free esterification of starch with stearic acid was evaluated. Ball milling was performed with three-hour (BM3) and six-hour (BM6) treatments and was analyzed in terms of changes in morphology, particle size, crystallinity, absorption properties, and thermal behavior compared to those of native starch (NSM). Subsequently, the starch was esterified by *in situ* activation of stearic acid with p-toluenesulfonyl chloride catalysed by pyridine. The esters (NSMe, BM3e, and BM6e) were analyzed by infrared spectroscopy, and the degree of substitution (DS) was calculated by saponification. The results show that the particle size and water absorption properties changed significantly up to 3 h of milling. The mean particle diameter  $D_v(0.5)$  decreased significantly from 14.00  $\mu\text{m}$  to 12.50  $\mu\text{m}$ . The water absorption index (WAI) increased by 130% and the swelling power (PS) increased by 160%, while the solubility was increased only after six hours of milling. The temperature (67.1°C to 65.1°C) and starch gelatinization enthalpy (11.8 to 7.1 J/g) were reduced after milling. A longer activation time allowed increasing the infrared absorption peak at 1740 $\text{cm}^{-1}$  characteristic of the ester groups ( $C = O$ ) and the degree of substitution, which varied between 0.39-1.15. The study concluded that physical modification prior to esterification under heterogeneous conditions and with low synthesis temperature by *in situ* activation of stearic acid is an effective method to increase DS in starch esters.

**Keywords:** Modified starch. Fatty acid. Degree of substitution. Crystallinity.

## 1 INTRODUÇÃO

O amido é um polissacarídeo de origem vegetal armazenado como reserva de energia de diversos produtos agrícolas, destacando-se milho, trigo, batata-doce, mandioca e arroz como principais fontes comerciais. Apresenta vantagens notáveis para diversas aplicações industriais, sendo de natureza abundante, renovável, com alta disponibilidade comercial, baixo custo, biocompatível, biodegradável e biocompostável sem resíduos tóxicos no seu estado natural. Como consequência dessas características, sua aplicabilidade expandiu-se além da indústria de alimentos, havendo grande tendência para a obtenção de materiais de base sustentáveis, como os bioplásticos (JIANG *et al.*, 2020; NAFCHI *et al.*, 2013; NEVORALOVÁ *et al.*, 2019; OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018; XIE *et al.*, 2013).

O desempenho de materiais baseados em amido depende das propriedades físicas e químicas intrínsecas do polímero natural. O amido natural é altamente hidrofílico e degrada a temperaturas relativamente baixas em processos térmicos quando plastificado (FOLLAIN *et al.*, 2005). Essas limitações podem ser superadas através de várias modificações, conferindo-lhe novas propriedades funcionais, como estabilidade térmica, hidrofobicidade e maior clareza das pastas (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020).

A esterificação é uma das principais modificações químicas de amido pesquisadas e aplicadas em escala industrial (HONG *et al.*, 2016). Caracteriza-se pela substituição (GS) dos grupos hidroxila (-OH) da estrutura por grupos hidrofóbicos, resultando na redução da sensibilidade à água melhorando as propriedades plastificantes (CARVALHO, 2016). Vários tipos de ésteres de amido foram sintetizados por esterificação com ácidos graxos de diferentes comprimentos de cadeia, e alguns provaram ser candidatos potenciais na obtenção de termoplásticos hidrofóbicos, processáveis, dúcteis e altamente flexíveis (ABURTO *et al.*, 1999; SAGAR; MERRILL, 1995; THITISOMBOON *et al.*, 2018; VANMARCKE *et al.*, 2017; WINKLER, H.; VORWERG; RIHM, 2014; WINKLER, HENNING; VORWERG; WETZEL, 2013; ZHANG, YANJUAN *et al.*, 2014). A esterificação por ativação *in situ* de ácidos carboxílicos é uma abordagem muito promissora para a síntese de ésteres de amido a temperaturas relativamente baixas, incluso à temperatura ambiente (HEINZE, LIEBERT, T., KOSCHELLA, 2006b).

A esterificação convencional do amido no laboratório é realizada em meios homogêneos, ou seja, com solubilização completa do polímero, para obter grupos -OH livres na estrutura e alcançar alto grau de substituição (GS). Para este fim, uma grande variedade de solventes altamente eficientes e seletivos foi investigada, entre eles o DMSO (WINKLER;

VORWERG; WETZEL, 2013), DMAc (GROTE; HEINZE, 2005b), dioxano (SAGAR; MERRILL, 1995), imidazóis (LIEBERT *et al.*, 2011), líquidos iônicos (GAO; LUO; LUO, 2012), fluidos supercríticos (MULJANA *et al.*, 2010) e água (THITISOMBOON; BOONYARATTANAKALIN, 2017). No entanto, algumas das inconveniências residem no custo, toxicidade, reatividade para causar reações secundárias, e formação de géis difíceis de manusear (HEINZE, LIEBERT, T., KOSCHELLA, 2006a). Por outro lado, a esterificação industrial geralmente é heterogênea com solventes não específicos para o polímero, sendo que estes, embora mais baratos e às vezes capazes de atuar como catalisadores, não favorecem a reatividade do polímero em suspensão. A reatividade do amido é limitada pela organização compacta das regiões cristalinas, sendo um arranjo semi-cristalino de dois polímeros, amilose e amilopectina, com um grau de cristalinidade entre 15% e 45%, essas regiões altamente ordenadas inibem o contato com a água e reagentes, resultando em baixa reatividade química (HUANG *et al.*, 2008).

A modificação dupla de amido tem sido relatada como um método eficaz para aumentar a eficiência de modificações químicas no amido, favorecendo a acessibilidade dos reagentes ao interior da estrutura, com redução nos tempos de síntese e na quantidade de reagentes aplicados (DEVI *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2019; PARK *et al.*, 2018; TANETRUNGROJ; PRACHAYAWARAKORN, 2018). Consiste na combinação de um método de modificação química e outros tipos de técnicas, como as modificações físicas, para melhorar as propriedades dos ésteres de amido (HONG *et al.*, 2016). Entre estas técnicas, a ativação mecânica através da moagem fina (*Ball-milling*), tem sido caracterizada pela produção de amidos modificados mais facilmente dispersos em solventes orgânicos, favorecendo a modificação química (CHE *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2018). Este processo tem sido considerado um método complementar bom e seguro para tornar os processos químicos mais ecológicos, pois são uma alternativa ao uso de solventes (GILET *et al.*, 2018). Nessa modificação os grânulos são submetidos a várias forças (por exemplo, cisalhamento, choque, colisão e atrito), causando danos à sua integridade para obter partículas menores, e esse produto é conhecido como amido danificado por moagem (MDS) ou amido mecanicamente ativado (WANG; LI; ZHENG, 2020). Como resultado, ocorrem alterações na cristalinidade, morfologia e diâmetro dos grânulos, propriedades de hidratação, gelatinização e comportamento reológico nos processos hidrotérmicos (BARRERA *et al.*, 2013; GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018; HE *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2008; ZHANG; ZHAO; XIONG, 2010).

A moagem fina como pré-tratamento na esterificação de amido por ativação *in situ* de ácidos graxos é uma rota de modificação dupla do amido, e na literatura consultada não foram

encontrados trabalhos que relatem os resultados da combinação destas duas modificações em amido. A ativação mecânica seria favorável para a síntese a temperaturas mais baixas e livre de solventes, pois promoveria mudanças na morfologia e na estrutura cristalina que normalmente são atingidas com o aumento da energia térmica durante a esterificação ou após a dissolução do polímero. Adicionalmente, pode vir a contribuir à redução de reagentes aplicados e com isso os custos que limitam sua aplicação na indústria. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a modificação dupla do amido por moagem fina e esterificação *in situ* com ácido esteárico em um processo heterogêneo, analisando as alterações nas propriedades físico-químicas do amido após a ativação mecânica realizada com diferentes tempos, e consequentemente o grau de substituição dos ésteres de amido obtidos na modificação química.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

O amido nativo de mandioca (ANM) de grau alimentício foi fornecido pela empresa Cassava S/A em Maripá (PR, Brasil), com 98% de pureza e 18% de amilose. Os reagentes usados na síntese e análise dos ésteres foram: cloreto de tolueno 4-sulfonila (TosCl, grau reagente  $\geq 98\%$ ) da Sigma Aldrich; ácido octadecanoico (ácido esteárico,  $C_{18}H_{36}O_2$ , P.A/ACS,  $\geq 98\%$ ); álcool etílico (P.A,  $\geq 96\%$ ); NaOH (P.A/ACS) e fenolftaleína (sol. Et. 1%) da Êxodo Científica; ácido clorídrico (P.A/ACS, 37%) e piridina anidra (P.A.  $\geq 99,5\%$ ) da Neon Comercial.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Modificação do amido por ativação mecânica (*ball-milling*)

Dois tratamentos com diferente tempo de moagem, três (BM3) e seis horas (BM6), foram aplicados no amido nativo de mandioca (ANM) para a obtenção de amido ativado mecanicamente. O processo foi realizado em um moinho de bolas de cerâmica horizontal modelo CFW300 (Eco Educacional, Brasil) com cilindro (diâmetro: 25 cm) e esferas de óxido de alumínio (diâmetro: 25,8 mm, 20,4 mm e 13,1mm; densidade: 2,24 g/ml), com uma velocidade de rotação constante de 100 rpm; aplicando um processo por ciclos com pausas de 30 minutos a cada 60 minutos de moagem para evitar mudanças na temperatura do amido. 502g de ANM (umidade  $\sim 10\%$ ) foram adicionados em um cilindro de 5L de capacidade, carregado

com as esferas, numa proporção do volume de 2:1, e uma porcentagem de ocupação total de 45%, de acordo com o manual de operação do equipamento.

### **2.2.2 Esterificação do amido pela ativação *in situ* do ácido esteárico**

Três tratamentos foram aplicados, a esterificação do amido nativo de mandioca sem ativação mecânica (ANMe) e dos amidos ativados com três (BM3e) e seis (BM6e) horas de moagem. O procedimento para a modificação foi baseado em metodologias descritas anteriormente para esterificação de polissacarídeos pela ativação *in situ* de ácidos carboxílicos com TosCl (GROTE; HEINZE, 2005a; USCHANOV *et al.*, 2011), aplicando condições heterogêneas de reação e com mudanças na razão molar (RM) dos reagentes aplicados, como segue na descrição. As amostras de amido de mandioca foram secas a 102°C por duas horas até a umidade  $\leq 2\%$  para prosseguir à esterificação. Uma suspensão de 5g amido em piridina (10 mol Py/mol UAG) foi formada a 30 °C por 30 min sob agitação contínua. O ácido octadecanoico (3 mol C<sub>18</sub>/mol AGU) foi ativado com o TosCl (1 mol/mol C<sub>18</sub>) em piridina (5 mol Py/mol C<sub>18</sub>) mantendo a 50°C sob agitação contínua. Seguidamente a suspensão do amido foi adicionada. A temperatura foi mantida durante a reação a 50°C por três horas. Após esse tempo, os ésteres foram precipitados em etanol e coletados por filtragem. O produto foi lavado com etanol, depois com metanol e finalmente seco em estufa a 50°C por 24 horas.

### **2.2.3 Caracterização físico-química do amido ativado mecanicamente**

Foram caracterizadas amostras de amido de mandioca ativado mecanicamente (BM3 e BM6) e comparadas com o amido de mandioca nativo sem ativação (ANM) como tratamento controle para avaliar a modificação física mediante as mudanças nas propriedades físico-químicas, como segue:

#### **2.2.3.1 Análise morfológica**

Para a análise morfológica e superficial dos grânulos, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO EVO 40 XVP (Carl Zeiss) com voltagem de aceleração de 20KV. As amostras foram colocadas em uma peça de alumínio com fita adesiva dupla, seguida de revestimento com ouro no vácuo antes da análise (XIE; WANG, 2011).

### 2.2.3.2 Distribuição de tamanho de partículas

O tamanho dos grânulos de amido de mandioca foi determinado por análise de espalhamento de luz laser dinâmica em um analisador de partículas Mastersizer 3000 com um sistema de dispersão a seco, Aero S (Malvern Instruments). As medições foram realizadas a 25°C. O tamanho das partículas foi analisado a partir dos parâmetros da distribuição  $Dv(0,1)$ ,  $Dv(0,5)$  e  $Dv(0,9)$ , que indicam o diâmetro médio das partículas incluídas nos volumes acumulativos 10%, 50% e 90%, respectivamente. O span, calculado a partir dos diâmetros (equação 1) foi usado para avaliar o tamanho da distribuição.

$$Span = \frac{Dv0,9 - Dv0,1}{Dv0,5} \quad (1)$$

### 2.2.3.3 Análise da cristalinidade por difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X dos amidos foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X operando com tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. Os padrões foram coletados em um ângulo de difração de  $2\theta$  na faixa de 4 a 40° com uma varredura de 1,0/min (AHMAD *et al.*, 2020). O grau de cristalinidade (GC) foi calculado a partir da cristalinidade relativa dos picos em relação à área amorfa, conforme descrito por Rabek (1980) mediante a equação 2.

$$GC(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (2)$$

Onde  $A_c$  e  $A_a$  são as áreas cristalinas e amorfas no difratograma.

### 2.2.3.4 Índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade na água (ISA) e poder de inchamento (PS)

1,0 g de amido de mandioca em base seca foi colocado em um tubo de centrifuga, adicionando seguidamente 25 ml de água destilada pré-aquecida a 60°C. Os tubos foram colocados em banho-maria a 60°C por 30 minutos, agitando a suspensão 10 minutos após o aquecimento. Finalizado o tempo as amostras foram centrifugadas a 710g por 15 minutos, removendo posteriormente o sobrenadante com o amido solúvel. O sobrenadante foi colocado em uma placa de Petri, previamente seca e pesada, e levado à estufa a 70°C por 12 horas. O peso da placa de Petri com a parte solúvel ( $P_s$ ) e o tubo de centrífuga que continha o gel com amido

insolúvel ( $P_g$ ), foram pesados para os cálculos correspondentes a partir das equações 3 a 5 (ANDERSON; CONWAY; PEPLINSKI, 1970; GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018).

$$IAA = \frac{P_g}{P_a} \quad (3)$$

$$ISA = \frac{P_s}{P_a} 100 \quad (4)$$

$$PS = \frac{P_g}{P_a - P_s} \quad (5)$$

Onde,  $P_a$  é o peso seco da amostra inicial (g),  $P_g$  é o peso do gel no tubo após a remoção do sobrenadante (g), e  $P_s$  a quantidade (g) de sólidos secos recuperada por evaporação do sobrenadante.

#### 2.2.3.5 Temperatura e entalpia de gelatinização

Para estudar a gelatinização do amido foi usado um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) Q600-STD (TA Instruments). As amostras secas de amido foram pesadas no porta-amostras, adicionando água destilada com ajuda de uma micropipeta até formar uma suspensão com 70% (p/p). O porta-amostras foi selado para equilibrar a amostra de 2 a 4 horas à temperatura ambiente antes do aquecimento de 25 °C a 180 °C, a uma taxa de 10 °C/min. As temperaturas características, registradas como a temperatura de início ( $T_0$ ), temperatura de pico ( $T_p$ ) e temperatura de finalização da gelatinização ( $T_c$ ), assim como a entalpia ( $H$ ) das transições de fase, foram medidas a partir dos picos endotérmicos dos termogramas (LIU *et al.*, 2009). Foi utilizado o software TA Instruments Universal Analysis 2000 para a análise gráfica.

#### 2.2.4 Caracterização do amido após a modificação dupla

Para avaliar a modificação química de forma qualitativa e quantitativa, os amidos de mandioca esterificados com diferente tempo de ativação mecânica (BM3e e BM6e), o amido de mandioca esterificado sem ativação (ANMe) e o amido nativo de mandioca sem nenhuma modificação (ANM) foram analisados pelas seguintes técnicas.

### 2.2.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros no infravermelho foram coletados no modo refletância total atenuada na região de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . 32 varreduras da leitura foram realizadas com uma resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.4.2 Determinação do grau de substituição (GS) e Rendimento (RY)

O grau de substituição do amido de mandioca esterificado foi determinado de acordo com o método de saponificação descrito por Heinze, Liebert e Koschella (2006a). Uma amostra de 0,5g ( $\pm 0,1$  mg) de éster de amido (base seca) foi pesada e dispersa em 25 ml de uma mistura de acetona/água (1:1 v/v) por 24 horas a temperatura ambiente. 12,5 ml de uma solução 1 mol/L de NaOH em etanol foi adicionada à mistura e mantida sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente o excesso de álcali foi titulado com uma solução aquosa 0,5 mol/L de HCl usando fenolftaleína como indicador. Um excesso de 2 ml da solução de HCl foi adicionada e titulada de volta após 24h com NaOH 0,5 mol/L em solução aquosa. Da titulação foi obtida a quantidade total (moles) de álcali consumida pela saponificação dos grupos éster, e o GS foi calculado usando a equação 6.

$$GS = \frac{nKOH \cdot Mr(RU)}{m_s - Mr(RCO) \cdot nKOH} \quad (6)$$

Onde  $nKOH$  é a quantidade de base consumida (mol);  $Mr(RU)$  é a massa molar da glicose anidra (162g/mol);  $m_s$  o peso da amostra em base seca (g); e  $Mr(RCO)$  a massa molar do grupo éster introduzido (g/mol).

O rendimento após a modificação química e recuperação dos ésteres foi calculado com a equação 7 proposta por (ABURTO, Jorge *et al.*, 1999).

$$RY(\%) = \frac{m_e \cdot 162}{m_s [GS(M_n - 1) + 162]} 100 \quad (7)$$

Onde,  $m_s$  é o peso da amostra inicial em base seca (g),  $m_e$  a massa seca do éster recuperado ao final da reação, GS o grau de substituição do éster,  $M_n$  a massa molar do ácido graxo e 162 a massa molar da unidade de glicose anidra.

### 2.2.4.3 Análise termogravimétrica (TG e DTG)

A estabilidade térmica do amido antes e após as modificações foi avaliada por análise termogravimétrica em um equipamento Shimadzu DTG-60AH TGA (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão). As amostras foram colocadas em porta amostras de alumina e aquecidas de 30 a 500°C a uma taxa de 5°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

### 2.2.5 Análise estatística

As mudanças nas propriedades físico-químicas após a ativação mecânica foram avaliadas em três tratamentos: o amido de mandioca ativado por moagem de três horas (BM3), o amido de mandioca ativado por moagem de seis horas (BM6) e o amido de mandioca nativo sem ativação mecânica (ANM) estabelecido como controle. O GS e rendimento dos ésteres de amido de mandioca após a modificação dupla também foram analisados em função do tempo de ativação mecânica, com três tratamentos: o éster de amido de mandioca sem ativação mecânica (ANMe), o éster de amido de mandioca ativado por moagem de três horas (BM3e) e o éster de amido de mandioca ativado por moagem de seis horas (BM6e), e o amido de mandioca nativo ou sem modificação como controle (ANM). Cada tratamento foi realizado em triplicata.

As respostas da caracterização dos amidos de mandioca modificados foram avaliadas mediante uma ANOVA a um nível de significância  $\alpha=0,05$ , e os tratamentos foram comparados aplicando teste de Tukey ( $\alpha=0,05$ ).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

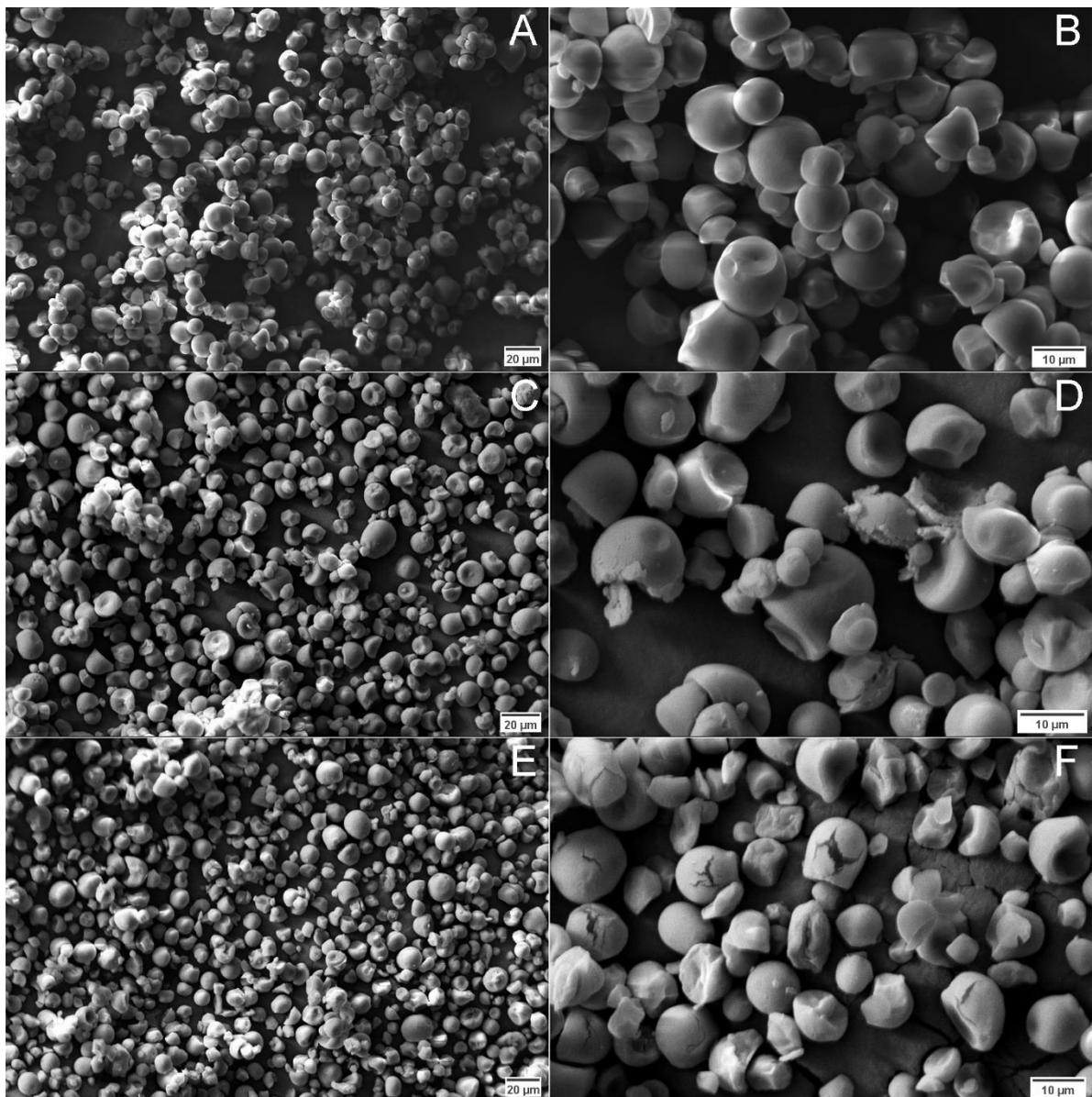
### 3.1 Caracterização do amido de mandioca ativado mecanicamente

#### 3.1.1 Análise morfológica

A morfologia da superfície do amido nativo de mandioca e do amido tratado mecanicamente por moagem fina é observada na Figura 1. A geometria dos grânulos do amido nativo de mandioca foi semelhante em toda a amostra, sua forma é esférica e alguns grânulos naturalmente truncados (FIGURA 1a e 1b). A superfície dos grânulos se apresentou lisa e uniforme, exceto pelas bordas das partes achatadas. Em relação ao tamanho, os grânulos se mostraram heterogêneos e alguns se aderem entre si formando aglomerações assimétricas.

Após tratamento mecânico foi possível alterar a estrutura da superfície e a integridade do amido de mandioca. Isso é evidente em alguns grânulos, com a fratura da superfície em direção ao interior, apresentando em vários casos a desintegração e conseqüente formação de fragmentos menores. Os resultados são percebidos em menor grau no tratamento BM3 (FIGURA 1d), onde alguns grânulos mantiveram grande parte de sua estrutura inicial. Observou-se maior dano às partículas com seis horas de moagem (BM6) como evidenciado na Figura 1f, pois, embora alguns grânulos não tenham sido completamente quebrados, apresentam fraturas notáveis, perda da forma inicial e da homogeneidade superficial.

Figura 1 – Morfologia superficial dos grânulos de amido de mandioca ativado mecanicamente.



Amido nativo de mandioca ANM (A) 800X e (B) 2300X; amido ativado por três horas (BM3) (C) 800X e (D) 2900X; e amido ativado por seis horas (BM6) (E) 800X e (F) 2500X.

Fonte: Do autor (2022).

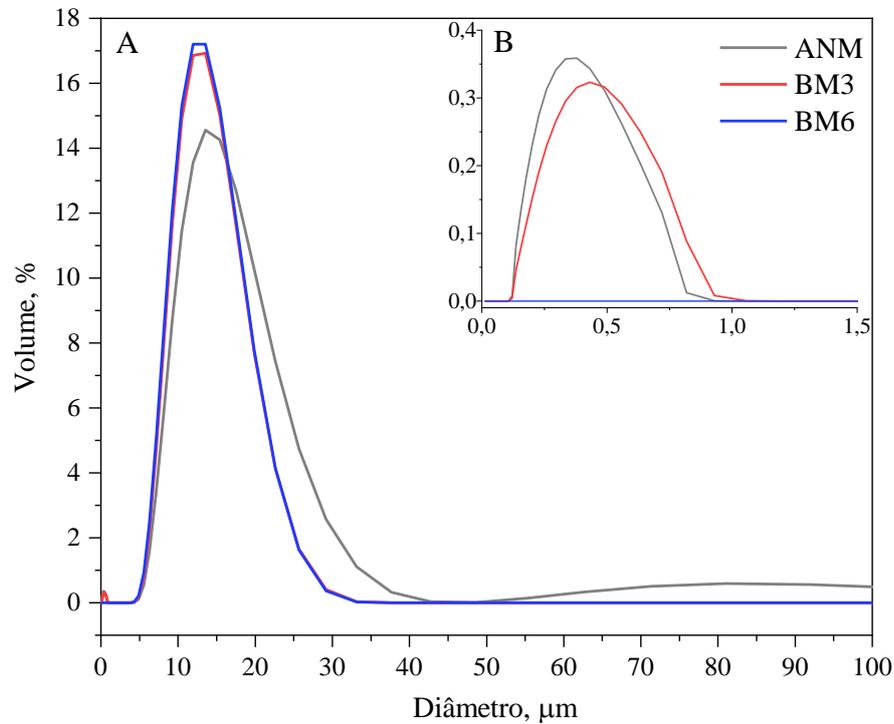
Os amidos tratados (FIGURA 1c e FIGURA 1e) também mostraram uma redução no tamanho dos grânulos pela formação de muitos fragmentos pequenos resultantes da quebra dos grânulos originais e, conseqüentemente, aumento na área superficial. Essas alterações na estrutura granular do amido após a ativação mecânica na moagem fina foram semelhantes em estudos anteriores (AHMAD *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2014; REN *et al.*, 2010; ZHANG; ZHAO; XIONG, 2010). A aplicação de forças de colisão, atrito e cisalhamento entre o amido e as superfícies do moinho de bolas produz o amido danificado por moagem, cujos grânulos são distorcidos e deformados. Em um nível maior de dano, maior grau de irregularidade e rugosidade foi observado, bem como o excesso de frações separadas dos grânulos, indicando uma mudança significativa na estrutura granular interna do amido (WANG; LI; ZHENG, 2020; ZHANG *et al.*, 2015).

### 3.1.2 Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição granulométrica do amido de mandioca foi unimodal antes e após o tratamento mecânico (FIGURA 2A). Nas amostras tratadas a distribuição apresentou uma leve tendência à esquerda, indicando que a moagem reduziu o tamanho das partículas, como apontam os valores dos diâmetros  $D_v(0,1)$ ,  $D_v(0,5)$  e  $D_v(0,9)$  mostrados na Tabela 1. Este tipo de distribuição e comportamento também foi observado por (CHE *et al.*, 2007).

Evidenciou-se uma redução significativa ( $p < 0,05$ ) no diâmetro dos grânulos de amido ativado em relação ao controle, como consequência da moagem fina que destruiu a estrutura granular, corroborando os resultados observados na análise microestrutural. Porém, em relação ao tempo de tratamento, não foram encontradas diferenças significativas no diâmetro médio  $D_v(0,5)$  e  $D_v(0,9)$  do amido ativado com os tratamentos de três e seis horas de moagem. Outros autores também relatam que a redução no diâmetro das partículas é favorecida com o aumento no tempo do processo, mas não obtiveram alterações significativas depois de um tempo, que variou de três a seis horas (CHE *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2014; REN *et al.*, 2010). Uma explicação possível é que, no início da moagem, a redução dos grânulos é mais rápida devido ao aumento da energia interna do grânulo, espalhando o estresse para as áreas desfiguradas e frágeis do grânulo, separando essas porções. Entretanto, após um longo período a fragmentação depende da destruição da estrutura cristalina que é mais difícil de quebrar (REN *et al.*, 2010).

Figura 2 – Distribuição de tamanho de partículas do amido de mandioca ativado mecanicamente.



Amido de mandioca nativo (ANM) e amido ativado por três horas (BM3) e amido ativado por seis horas (BM6).

Fonte: Do autor (2022).

Tabela 1 - Valores dos diâmetros da distribuição de tamanho das partículas do amido ativado mecanicamente.

Tratamento	Dv0,1 (µm)	Dv0,5 (µm)	Dv0,9 (µm)	Span
ANM	8,15 ± 0,05 <sup>a</sup>	14,00 ± 0,09 <sup>a</sup>	24,00 ± 0,49 <sup>a</sup>	1,13 ± 0,03 <sup>a</sup>
BM3	7,79 ± 0,13 <sup>b</sup>	12,50 ± 0,09 <sup>b</sup>	19,10 ± 0,25 <sup>b</sup>	0,91 ± 0,01 <sup>b</sup>
BM6	7,96 ± 0,14 <sup>c</sup>	12,52 ± 0,08 <sup>b</sup>	19,33 ± 0,20 <sup>b</sup>	0,91 ± 0,03 <sup>b</sup>

Amido de mandioca nativo (ANM), amido ativado por três horas (BM3) e amido ativado por seis horas (BM6). Valores médios seguidos com letras diferentes na coluna, diferem significativamente entre si ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

Fonte: Do autor (2022).

Por outro lado, o diâmetro Dv (0,1) foi diferente em todos os tratamentos e entre eles o BM6 apresentou um leve aumento de tamanho em relação ao BM3, conforme observado na Figura 2B onde o tratamento BM6 não mostrou fração volumétrica de tamanhos menores de

1 $\mu$ m. Como esse diâmetro está relacionado às menores partículas da distribuição, esse resultado pode estar relacionado à atração e subsequente aglomeração de partículas muito pequenas favorecidas pelas grandes energias de superfície fornecidas na moagem e através das interações nas regiões amorfas formadas na estrutura como foi também observado por Huang *et al.* (2007). Esse fenômeno revela o efeito da ativação mecânica que leva à formação de partículas maiores, uma vez que os efeitos da redução do tamanho e da ativação mecânica atingem um equilíbrio dinâmico que depende do tamanho do grânulo durante a transição (CHE *et al.*, 2007).

O tamanho da dispersão também foi avaliado e verificou-se que, ao aplicar a moagem, o span foi significativamente reduzido em 20% em relação ao controle, ou seja, a distribuição se torna mais estreita, indicando que a granulometria foi mais homogênea. Resultados semelhantes também foram relatados anteriormente (GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018; REN *et al.*, 2010). Esse resultado mostra que a moagem fina é um processo adequado para garantir a semelhança dimensional dos grânulos de amido de mandioca para o seu processamento, permitindo a obtenção de um material homogêneo o que contribui para tornar o sistema mais facilmente escalonável.

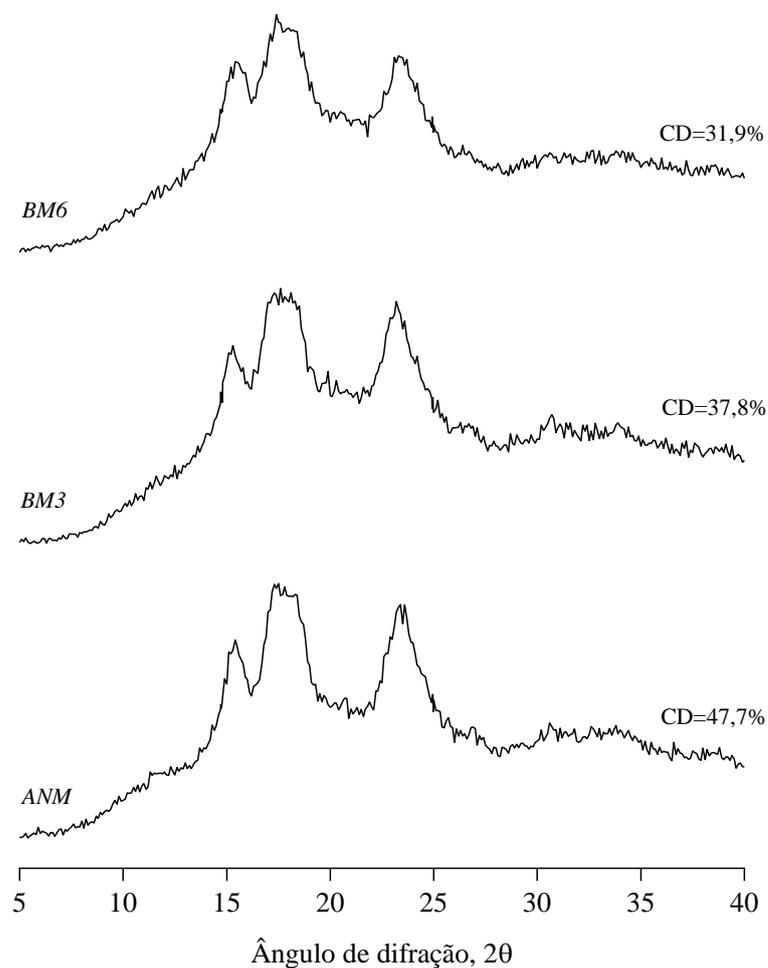
### 3.1.3 Cristalinidade por difração de raios X (DRX)

Os difratogramas da Figura 3 mostram as mudanças na estrutura cristalina do amido de mandioca devido ao tratamento mecânico. Observou-se em geral um padrão de difração tipo-A associado com dois picos de difração tênues em  $2\theta = 11.27^\circ$  e  $26.33^\circ$ , e quatro picos de maior intensidade em torno de  $2\theta = 15.05^\circ$ ,  $17.09^\circ$ ,  $17.92^\circ$  e  $23.00^\circ$  (POZO *et al.*, 2018). Esses picos representam a fração cristalina dos grânulos referentes às duplas hélices empacotadas em uma célula unitária monoclinica contendo oito moléculas de água (BERTOFT, 2017; POPOV *et al.*, 2009). Embora os amidos derivados de fontes tuberosas geralmente apresentem um padrão de difração tipo-B, estudo prévios também reportaram um padrão característico do tipo-A em amidos de mandioca (CHEN *et al.*, 2011; MARTÍNEZ-BUSTOS *et al.*, 2007; PATERNINA-CONTRERAS *et al.*, 2017).

As alterações na fração cristalina do amido de mandioca devido à moagem foram analisadas segundo o grau de cristalinidade (GC), calculando as áreas dos picos cristalinos em relação à área total do difratograma. A cristalinidade decresceu de 47,7% no amido nativo de mandioca (ANM) para 37,8% após três horas de moagem (BM3), e atingiu 31,7% com seis horas de tratamento (BM6). Foi demonstrado previamente que o aumento do tempo de moagem induz à perda da intensidade nos picos de difração, o que se reflete na diminuição do grau de

cristalinidade (HUANG *et al.*, 2021; LIU; HONG; ZHENG, 2017; LIU *et al.*, 2011). Esse resultado revela que a moagem fina alterou parcialmente a ordem estrutural de longo alcance nos grânulos, já que os amidos danificados conservaram parte da sua estrutura cristalina posteriormente à modificação. Resultados similares foram obtidos por Liu *et al.* (2011) e Palavecino, Penci e Ribotta (2019) quem observaram uma perda da cristalinidade do amido conservando ainda uma parte do padrão de difração.

Figura 3 – Padrões de cristalinidade do amido de mandioca ativado mecanicamente.



Amido de mandioca nativo (ANM), amido ativado por três horas (BM3) e amido ativado por seis horas (BM6).

Fonte: Do autor (2022).

A cristalinidade dos grânulos de amido está associada principalmente com a estrutura tridimensional ordenada da amilopectina (BAYER; CAGIAO; CALLEJA, 2006; JANE; WONG; MCPHERSON, 1997). A disposição espacial da amilose e da amilopectina é alterada

durante a moagem fina. Além disso, as regiões cristalinas do amido tipo-A poderiam conter pontos de ramificação  $\alpha$ -1,6 dispersos dentro da estrutura que se tornam defeitos nos cristalitos ou pontos fracos suscetíveis ao dano causado pelas forças mecânicas fornecidas durante a moagem, tais como compressão, cisalhamento, entre outras (HUANG *et al.*, 2021; TAN *et al.*, 2015). Além das regiões cristalinas, a quebra dos grânulos durante a moagem ocorre nas hélices duplas das regiões menos ordenadas (DHITAL *et al.*, 2011).

Uma redução na extensão das regiões cristalinas na estrutura do amido pode causar mudanças desejáveis nas suas propriedades físico-químicas, alterando a sua funcionalidade e aumentando assim a faixa de aplicações (HE *et al.*, 2014). Portanto, o objetivo do tratamento mecânico neste estudo é precisamente a desestruturação dos grânulos com o fim de aumentar as frações amorfas da estrutura do amido facilitando o tratamento químico posterior para a funcionalização, que seria mais difícil se tivesse um arranjo molecular mais ordenado. Essas implicações já foram corroboradas em processos de dupla modificação de amidos tendo a moagem fina como pré-tratamento ou técnica para modificação assistida em processos de esterificação convencional e outras modificações químicas como oxidação, modificação com anidrido octenilsuccínico (OSA), entrecruzamento e carboximetilação (CHE *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2020, 2017; ZHANG *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2018).

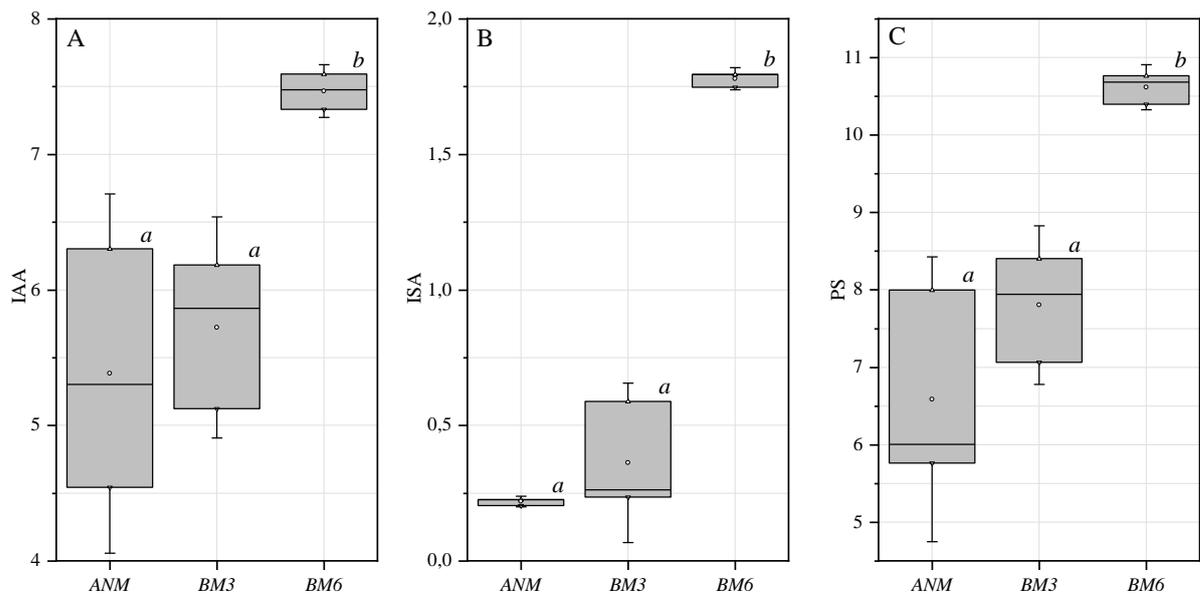
### **3.1.4 Índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e poder de inchamento (PS)**

As propriedades de hidratação do amido de mandioca antes e após o tratamento mecânico são mostradas na Figura 4. O tratamento BM6 diferiu significativamente do BM3 e do controle, o que significa que a moagem fina aumenta o IAA, o ISA e o PS do amido de mandioca, mas as alterações ocorrem apenas com um tempo maior no processo. De acordo com alguns relatos apresentados na literatura, existe uma estreita relação entre as propriedades de hidratação do amido e a integridade e cristalinidade dos grânulos (DEVI *et al.*, 2009; HE *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2008).

Após seis horas de tratamento mecânico (BM6), o IAA (FIGURA 4A) aumentou de 5,42 para 7,47 e o PS (FIGURA 4C) passou de 8,18 para 10,58; o que se traduz em um incremento de 130% e 160%, respectivamente, em relação ao valor inicial na amostra nativa. Em outros estudos também foi constatado que a moagem fina favorece a absorção de água e o inchamento do amido (AHMAD *et al.*, 2020; GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018; MARTÍNEZ-BUSTOS *et al.*, 2007). O aumento na quantidade de amido quebrado geralmente

aumenta esses índices, uma vez que as rachaduras e aberturas formadas no grânulo, anteriormente observadas nas micrografias (FIGURA 1), facilitam a entrada de água. Além disso, no nível estrutural, a modificação física pode causar o colapso das duplas-hélices na região cristalina, expandindo as regiões amorfas, como foi comprovado nos difratogramas de raios X (FIGURA 3). Isso facilita a entrada de água e sua interação com as cadeias poliméricas, proporcionando maior solubilidade e capacidade de inchamento (BERTOFT, 2017; GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018). Portanto, é possível que, com o tratamento BM3, não tenha sido possível alterar significativamente a fração cristalina dos grânulos, de modo que essas propriedades sofressem alterações notáveis.

Figura 4 – Índice de absorção de água (A), índice de solubilidade em água (B) e poder de inchamento (C) do amido de mandioca ativado mecanicamente.



Amido de mandioca nativo (ANM), amido ativado por três horas (BM3) e amido ativado por seis horas (BM6). Letras diferentes em cada figura indicam diferenças significativas de Tukey ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos.

Fonte: Do autor (2022).

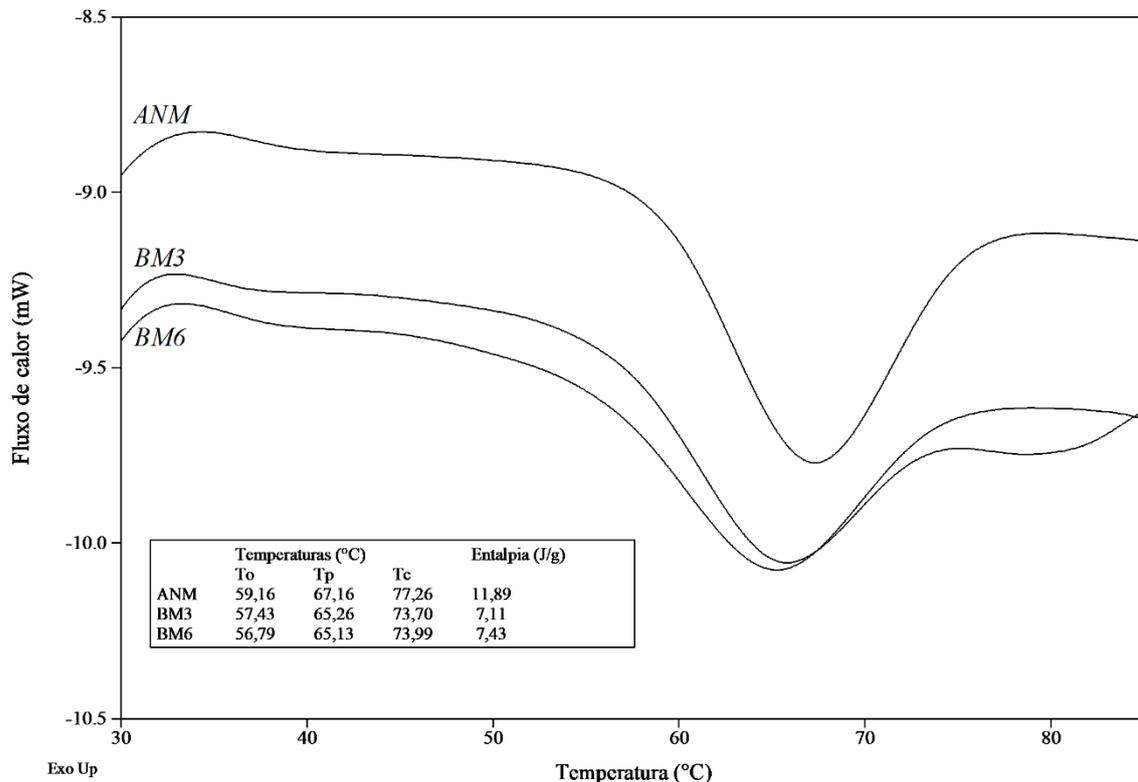
Do mesmo modo aconteceu com o ISA (FIGURA 4B), que mostrou aumento significativo apenas com o tratamento BM6 (1,79), oito vezes maior em relação ao amido de mandioca sem tratamento (0,22). Outros estudos também verificaram, em diferentes temperaturas, que a solubilidade está correlacionada positivamente com a quantidade de amido danificado por moagem, acentuando-se proporcionalmente ao tempo e energia utilizados no

processo (DEVI *et al.*, 2009; GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018; HE *et al.*, 2014; MARTÍNEZ-BUSTOS *et al.*, 2007; ZHANG; ZHAO; XIONG, 2010). Esse efeito pode depender de dois aspectos; o primeiro é a degradação molecular das cadeias na estrutura, formando partículas menores e mais solúveis; e o segundo, a expansão da região amorfa que também contribui para o aumento da solubilidade (WANG; LI; ZHENG, 2020).

### 3.1.5 Temperatura e entalpia de gelatinização

A Figura 5 apresenta as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do ANM BM3 e BM6, além dos valores da transição de fase que ocorreu durante o processo de gelatinização. Observou-se um pico endotérmico em todas as curvas aproximadamente de 60 °C a 70 °C, da mesma forma como foi observado anteriormente em análises térmicas de amido de mandioca (HUANG *et al.*, 2008; MARTÍNEZ-BUSTOS *et al.*, 2007; REN *et al.*, 2010).

Figura 5 – Termogramas de amido de mandioca ativado mecanicamente.



Amido de mandioca nativo (ANM), amido ativado por três horas (BM3) e amido ativado por seis horas (BM6). Temperatura de início (T<sub>0</sub>), temperatura de pico (T<sub>p</sub>), temperatura finalização (T<sub>c</sub>) e entalpia de gelatinização do amido.

Fonte: Do autor (2022).

O efeito do tratamento mecânico na alteração do comportamento térmico durante a transição foi evidente. Os termogramas sugerem uma tendência à diminuição na temperatura de início ( $T_0$ ), temperatura de pico ( $T_p$ ) e temperatura de finalização da gelatinização ( $T_c$ ) das amostras tratadas em relação ao controle, mas com pouca diferença entre os dois tempos de tratamento BM3 e BM6. De acordo com (DEVI *et al.*, 2009), nos estágios iniciais da ativação mecânica, é possível que as temperaturas de gelatinização não variem com o tempo de moagem. Por outro lado, quanto maior o grau de ativação, a redução das temperaturas de transição foi acentuada (HUANG *et al.*, 2008; LIU; HONG; ZHENG, 2017). O grau de cristalinidade do polímero influencia diretamente a temperatura de gelatinização (GONZÁLEZ; LOUBES; TOLABA, 2018). Assim, as diferenças encontradas nas temperaturas de transição entre as amostras tratadas e o controle podem estar associadas ao grau de cristalinidade do amido de mandioca e sua alteração ao longo do processo de modificação física (FIGURA 3).

A entalpia de gelatinização ( $\Delta H_G$ ) diminuiu significativamente após a moagem nos dois tratamentos, BM3 e BM6. Esse mesmo comportamento foi exposto por González, Loubes e Tolaba (2018), Palavecino, Penci e Ribotta (2019) e Ren *et al.* (2010) mais uma vez confirmando a diminuição da cristalinidade do amido de mandioca ativado por moagem.  $\Delta H_G$  é outra medida da cristalinidade do polímero e pode revelar a perda de ordem molecular dentro do grânulo, uma vez que, dependendo da amplitude da faixa de temperatura inicial e final ( $T_c - T_0$ ), é uma medida comparativa da modificação das regiões amorfas e cristalinas dos grânulos. É por isso que quanto menor a cristalinidade, o material apresentará uma menor  $T_0$  e  $\Delta H_G$  (AHMAD *et al.*, 2020; DEVI *et al.*, 2009).

## **3.2 Caracterização do amido de mandioca com modificação dupla**

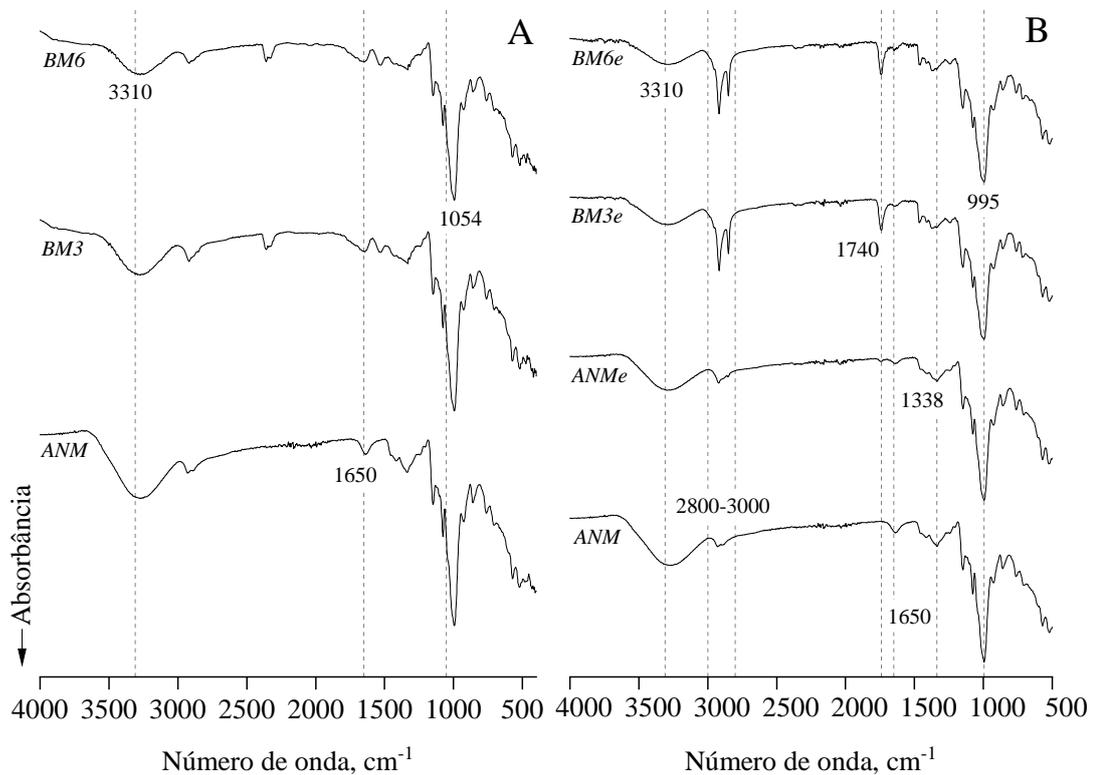
### **3.2.1 Espectroscopia não infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

Os espectros FTIR-ATR do amido nativo e amidos modificados de mandioca são mostrados na Figura 6.

Na Figura 6A observam-se as mudanças estruturais produzidas pela ativação mecânica do ANM, com o alargamento e diminuição da intensidade da banda de vibração de estiramento da ligação de hidrogênio O–H entre 3000 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  após a moagem (BM3 e BM6), e sendo mais evidente com o aumento do tempo de tratamento (BM6). O mesmo comportamento foi descrito por Huang *et al.* (2007) no tratamento de amido de mandioca com diferentes tempos de ativação. Essa tendência permanece após a esterificação do amido ativado (FIGURA 6B). A contribuição do tratamento mecânico nesse resultado se deve à ruptura das ligações de

hidrogênio intermoleculares e intramoleculares pelo impacto das forças aplicadas. Eventualmente, os grupos hidroxila livres e ativos na fase amorfa, formados pela moagem, poderão reagir com o ácido graxo durante a síntese química para formar grupos éster. (ZHANG *et al.*, 2014) descrevem o mesmo resultado após a síntese de ésteres de amido em fase sólida assistida por ativação mecânica, com um moinho de bolas de agitação customizado como reator.

Figura 6 – Espectros de FTIR-ATR dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico.



Amido nativo de mandioca (ANM); amidos de mandioca ativados (BM3 e BM6); amido de mandioca esterificado sem ativação mecânica (ANMe); e amidos de mandioca com modificação dupla (BM3e e BM6e).

Fonte: Do autor (2022).

A modificação química do amido pela esterificação com ácido esteárico é uma reação que introduz grupos éster (-COO) na estrutura, substituindo os grupos hidroxila das cadeias de amilose e amilopectina. Nos espectros (FIGURA 6B), a esterificação do ANM, BM3 e BM6 com ácido esteárico é evidente devido ao surgimento de uma nova banda de alongamento C=O dos grupos éster a  $1740\text{cm}^{-1}$ , ausente no controle ANM (COATES, 2006). Essa mesma banda foi observada anteriormente em espectros de amido modificados por esterificação com ácidos graxos, pontualmente ou em torno de  $1740\text{cm}^{-1}$  (MULJANA *et al.*, 2010; THITISOMBOON

*et al.*, 2018; VANMARCKE *et al.*, 2017; WINKLER; VORWERG; WETZEL, 2013; XIE; WANG, 2011). A banda apresentou baixa intensidade no amido de mandioca esterificado sem pré-tratamento de ativação mecânica (ANMe), mas aumentou notavelmente em intensidade ao realizar a dupla modificação (BM3e e BM6e), provando que o pré-tratamento de modificação física foi eficaz para promover a esterificação do amido de mandioca por ativação *in situ* com ácido esteárico, uma vez que a intensidade da banda está associada de forma diretamente proporcional ao grau de substituição de grupos éster nas cadeias poliméricas (WINKLER; VORWERG; WETZEL, 2013; ZHANG *et al.*, 2014).

O grau de esterificação também pode ser avaliado pela observação da ampla banda de vibração do estiramento da ligação de hidrogênio (O-H) a  $3310\text{ cm}^{-1}$ , que diminui com o grau de esterificação, pois os grupos hidroxila são substituídos para formar ligações do grupo éster. Este resultado também pode ser verificado com uma menor absorbância nas bandas de deformação de -OH no plano a  $1338\text{ cm}^{-1}$  e no modo de estiramento -CCO a  $995\text{ cm}^{-1}$ , do amido de mandioca nativo.

Na região de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ , as bandas relacionadas aos modos de alongamento C-H foram observadas. As bandas em  $2855$  e  $2923\text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos modos de estiramento -CH<sub>2</sub>- simétrico e assimétrico, enquanto a banda  $2955\text{ cm}^{-1}$  resulta do modo de estiramento -CH<sub>3</sub> assimétrico. A baixa intensidade dessas bandas no amido nativo de mandioca reflete que ele contém menos desses grupos na sua estrutura em relação aos ésteres de amido, devido à ausência do grupo acila de cadeia longa.

Na estrutura do amido a água pode estar presente de forma livre, a qual denomina-se água de hidratação, ou formando uma rede de ligações de hidrogênio nas regiões cristalinas dos grânulos (CISEK *et al.*, 2018; POPOV *et al.*, 2009). O sinal em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$  (FIGURA 6A) aponta à vibração de flexão da água fortemente ligada ao amido por causa de sua natureza altamente higroscópica. Essa banda também foi observada nos espectros de diferentes tipos de amido nativo (POZO *et al.*, 2018) e em amido tratados com diferentes tempos de moagem fina (LIU *et al.*, 2011). Entretanto, a intensidade desse pico foi notavelmente reduzida após a esterificação (FIGURA 3B), o qual se deve à redução de hidroxilas livres disponíveis para formar ligações de hidrogênio com a água, e pode se manifestar num aumento da hidrofobicidade do amido.

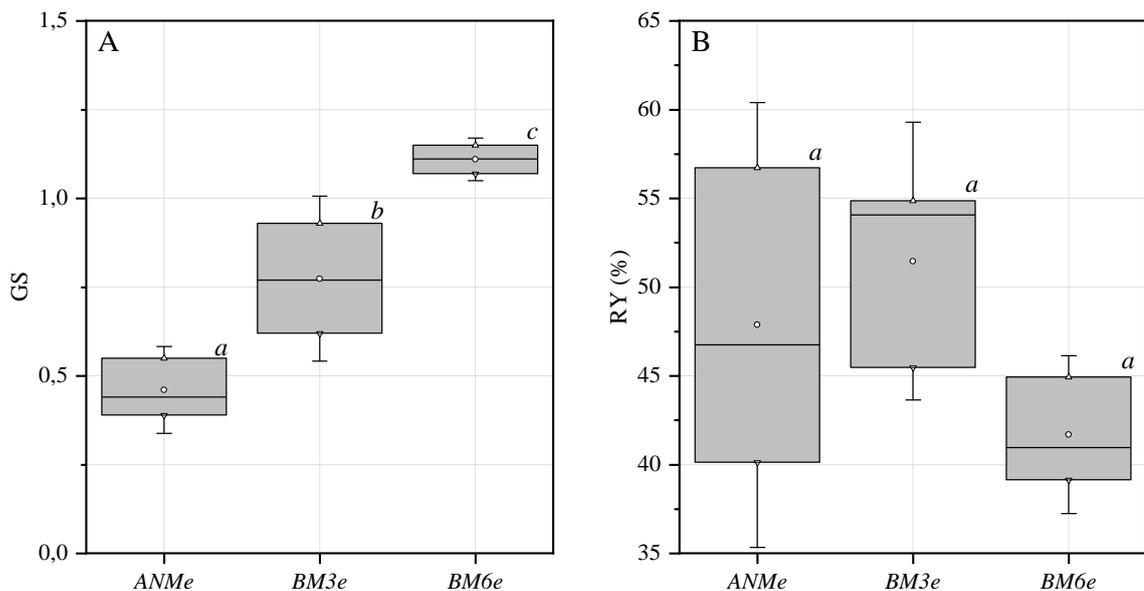
A razão da absorbância  $1054/1020$  tem sido associada ao grau de organização de curto alcance na estrutura cristalina do amido (POZO *et al.*, 2018). Os amidos BM3 e BM6 apresentaram valores de 1,26 e 1,21 respectivamente, inferiores ao amido de mandioca nativo

com 1,27. Esse resultado está de acordo com o grau de cristalinidade calculado a partir dos difratogramas de raios X, a qual foi reduzida com o tratamento mecânico.

### 3.2.2 Grau de substituição (GS) e rendimento (RY)

O grau de substituição (GS) dos ésteres de amido ácido refere-se ao número médio de grupo hidroxila (-OH) em cada unidade de glicose anidra (AGU) substituída pelo grupo éster de ácido graxo. Um valor máximo de três pode ser obtido teoricamente, o que corresponde ao número de grupos -OH em cada unidade de repetição das cadeias poliméricas do amido. O GS obtido no éster de amido de mandioca sem ativação mecânica (ANMe) e nos ésteres de amido de mandioca com dupla modificação (BM3e e BM6e) é mostrado na Figura 7A. Valores de GS entre 0,39-1,15 foram obtidos pela ativação *in situ* do ácido esteárico.

Figura 7 – Grau de substituição e rendimento dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico.



Diferentes letras em cada figura indicam diferenças significativas de Tukey ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos.

Fonte: Do autor (2022).

(WINKLER; VORWERG; WETZEL, 2013) mostraram que o GS está diretamente relacionado às condições da reação química, principalmente ao tempo e às razões molares dos reagentes utilizados. Isso foi evidenciado na esterificação do amido realizada por Grote e Heinze (2005b) pela ativação *in situ* do ácido esteárico, que aplicaram igual relação molar e

temperatura porém num tempo de reação mais longo e, em condições homogêneas, conseguiram obter um GS mais alto (1,72).

Os resultados de GS neste trabalho também são próximos ou superiores aos valores obtidos por esterificação convencional, porquanto GS na faixa de 0,25-1,98 foram obtidos usando RM=3:1 de cloretos e ésteres derivados do ácido esteárico, embora sob condições homogêneas e com temperatura de reação entre 100 °C -110 °C (GROTE; HEINZE, 2005b; JUNISTIA *et al.*, 2008; XIE; WANG, 2011). Em processos de esterificação industrial as reações heterogêneas são comumente aplicadas por serem mais viáveis em termos econômicos, porém na escala de laboratório alguns autores relatam dificuldades em obter altos GS nessas condições, sem uso de solventes ou com solventes “verdes” (ABURTO, Jorge *et al.*, 1999; ABURTO; ALRIC; BORREDON, 1999; GAO; LUO; LUO, 2012; HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, 2006a; MULJANA *et al.*, 2010, 2018; ZHANG *et al.*, 2019, 2014).

Apesar desses precedentes, este estudo destaca que é possível obter DS com tendência a valores médios (>1) pela ativação *in situ* do ácido carboxílico em condições heterogêneas de reação, temperatura relativamente baixa (50°C) e com modificação inicial complementar. Isso explica-se por que apesar das condições heterogêneas, pois a piridina não dissolve o amido, o enfraquecimento da estrutura dos grânulos durante a moagem e a redução do tamanho das partículas também podem aumentar a dispersão do polissacarídeo no solvente orgânico como foi concluído por Che *et al.* (2007). Adicionalmente, e além de funcionar como meio de reação e provocar o inchamento do amido, a piridina tem efeito catalítico durante a esterificação (XIE; WANG, 2011).

A análise estatística permitiu corroborar que o tratamento mecânico do amido de mandioca teve um efeito significativo na modificação química, favorecendo a esterificação. Observa-se que o éster de amido de mandioca sem ativação (ANMe) apresentou menor grau de substituição (0,46) em relação aos ésteres de amido duplamente modificados. Aplicando um tempo de ativação mais longo (BM6e), foi alcançado um GS de 1,11, superior do que o GS de 0,77 no amido ativado por 3h (BM3e). Outras pesquisas também mostraram que a ativação mecânica promove a reatividade química do amido (LI *et al.*, 2020, 2017; ZHANG *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2018). Conforme evidenciado anteriormente na análise microestrutural, o tempo de moagem induz danos à integridade e cristalinidade dos grânulos de amido de mandioca, aumentando a área superficial específica com possível quebra das ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares e facilitando o acesso dos reagentes à estrutura, assim os grupos hidroxila permanecem livres e ativos para reagir com o ácido graxo durante a modificação química. Esses resultados concordam com os de Zhang *et al.* (2014) na

esterificação do amido assistida por moagem fina, que concluíram que a reatividade do polímero é favorecida nesse processo e os efeitos estéricos das longas cadeias de ácidos graxos são neutralizados.

Em relação às aplicações potenciais dos ésteres de amido de ácidos graxos, alguns estudos indicam que eles são potenciais formadores de filmes hidrofóbicos com boas propriedades termoplásticas quando possuem um DS médio (~1,5) ou superior, uma vez que os grupos éster substituintes causam um efeito de plastificação interna entre cadeias poliméricas (QURAT-UL-AIN *et al.*, 2016; VANMARCKE *et al.*, 2017; WANG; TAO, 1999; WINKLER; VORWERG; RIHM, 2014). Neste estudo foram obtidos valores de GS próximos a essa faixa, porém o GS precisa ser incrementado para melhorar suas propriedades termoplásticas, o qual pode ser viável mediante o estudo das condições da síntese.

O rendimento de recuperação do amido de mandioca após esterificação (%RY) expressa a porcentagem do polímero que foi convertido em éster (FIGURA 7B). O tempo de pré-tratamento mecânico não teve efeito significativo sobre esta variável. Obtiveram-se rendimentos de aproximadamente 40% a 60%. Já foi descrito que este resultado pode estar relacionado à degradação ocorrida no polímero durante a reação química, principalmente devido às altas temperaturas da reação ou devido à hidrólise ácida como reação colateral por causa dos subprodutos formados (ABURTO, Jorge *et al.*, 1999; GROTE; HEINZE, 2005b). No entanto, a reação química foi efetuada a uma temperatura relativamente baixa (50°C), sendo, portanto, uma causa improvável de degradação do amido de mandioca. Nesse caso a degradação seria uma causa mais plausível pois, além dos intermediários altamente reativos formados durante a ativação *in situ* do ácido esteárico com um haleto sulfônico aromático como o TosCl, na presença de piridina, como é o anidrido simétrico derivado (BREWSTER; CIOTTI, 1955), paralelamente, forma-se o cloreto derivado do ácido que, ao reagir com os grupos -OH do amido, forma ácido clorídrico como subproduto (THITISOMBOON; BOONYARATTANAKALIN, 2017) o que pode incidir na hidrólise do amido. Além de seu efeito catalítico, a piridina é útil na neutralização desse subproduto formado durante a reação para minimizar a degradação do polímero (ABURTO, J. *et al.*, 1999). Esta reação colateral é uma possível causa do baixo rendimento dos ésteres. Resultados semelhantes da porcentagem de conversão foram relatados por Aburto *et al.* (1999) e Grote e Heinze (2005b) em ésteres de amido obtidos com cloreto de estearólio. Em contraste, Vanmarcke *et al.* (2017) expõem estimativas de conversão >90% na esterificação de amido com cloretos, empregando dimetilaminopiridina (DMAP) como catalisador, que possui uma basicidade superior à da piridina e, portanto, maior poder neutralizante.

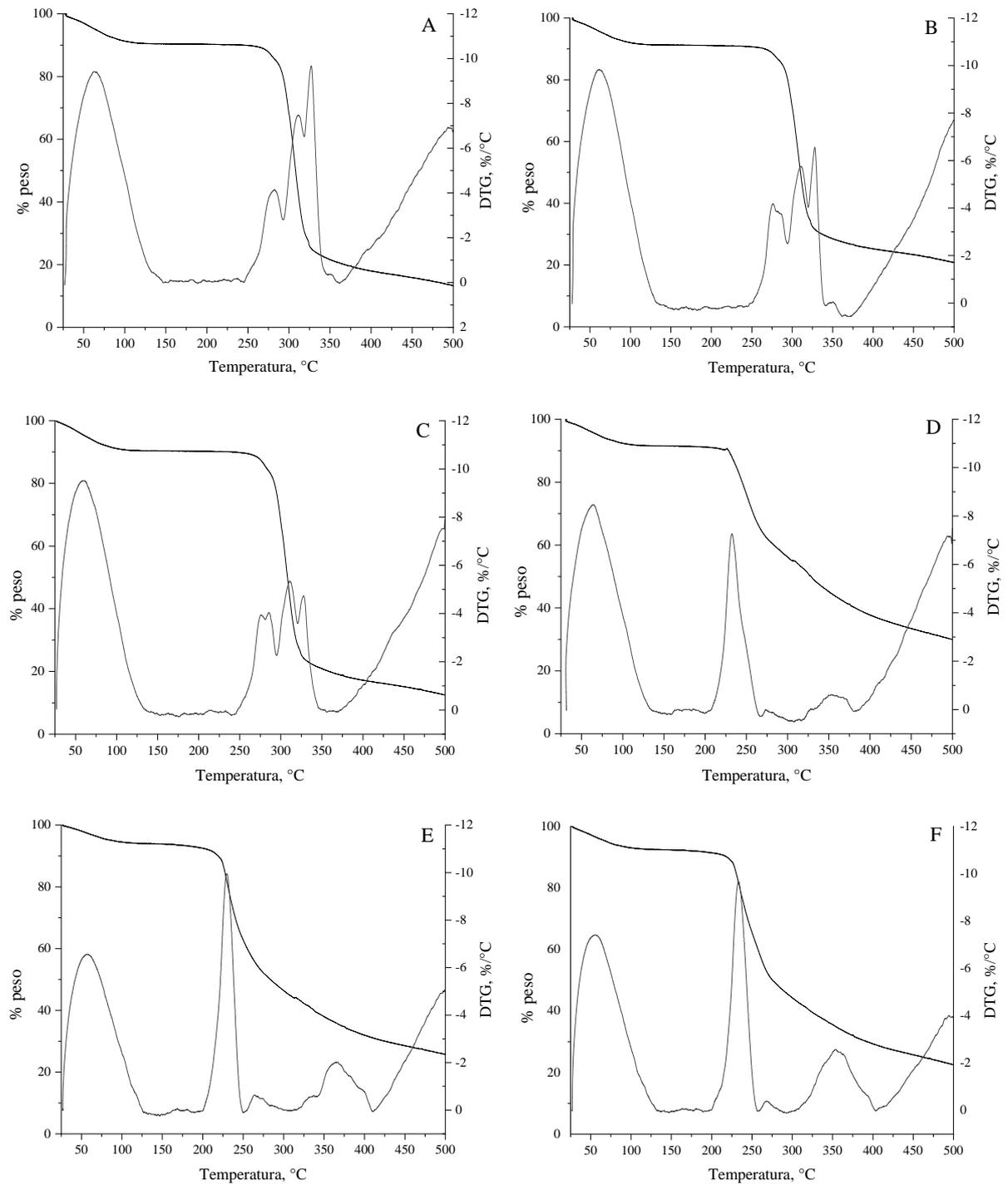
### 3.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica do amido de mandioca antes e após as modificações foi estudada por termogravimetria (FIGURA 8). A decomposição do amido nativo (FIGURA 8A) e amidos modificados por ativação mecânica (FIGURAS 8B e 8C) mostraram um processo de perda de peso basicamente em duas fases, enquanto nos ésteres (FIGURAS 8D, 8E e 8F) três fases foram observadas.

O primeiro estágio em todas as amostras ocorreu entre 25 °C e 150 °C e corresponde à perda de umidade devido à volatilização da água absorvida na estrutura (LIU *et al.*, 2013). A perda de peso foi em torno de 10% para os amidos de mandioca sem esterificação e estes apresentaram maior taxa de decomposição do que os ésteres. Por outro lado, nas amostras com dupla modificação, principalmente BM3e (FIGURA 8E) e BM6e (FIGURA 8F), este valor foi ligeiramente reduzido, o que confirma a redução na absorção de umidade das amostras devido ao aumento da hidrofobicidade após a esterificação, que é mais pronunciada quando o GS aumenta. Esse comportamento também foi observado em ésteres de amido de ácido caprílico, láurico, palmítico e esteárico na mesma faixa de temperatura (THITISOMBOON *et al.*, 2018; VANMARCKE *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019).

Em relação à temperatura de degradação ( $T_d$ ), esta foi menor após a modificação dupla (230°C a 233°C) do que nos amidos de mandioca ativados (274°C) e o amido de mandioca nativo (278°C), o que indica que a ativação mecânica e a modificação dupla reduzem a estabilidade térmica do amido de mandioca. Tem-se demonstrado que a esterificação com ácidos graxos aumenta a estabilidade térmica do amido, visto que a temperatura de degradação aumentou, sobretudo com GS maiores, devido à redução dos grupos -OH nas cadeias poliméricas após a substituição (ABURTO, J. *et al.*, 1999; VANMARCKE *et al.*, 2017; WINKLER; VORWERG; RIHM, 2014; ZHANG *et al.*, 2019). No entanto, alguns ésteres parcialmente substituídos (GS <1,51) mostraram menor estabilidade do que o amido nativo, sendo melhorada somente com GS altos (OJOGBO; BLANCHARD; MEKONNEN, 2018; ZHANG *et al.*, 2009).

Figura 8 – Curvas de TG e DTG dos amidos de mandioca modificados.



Amido nativo de mandioca ANM (A); amidos de mandioca ativados BM3 (B) e BM6 (C); amido de mandioca esterificado sem ativação mecânica ANMe (D); e amidos de mandioca com modificação dupla BM3e (E) e BM6e (F).

Fonte: Do autor (2022).

Além do DS, uma das possíveis causas da estabilidade térmica reduzida seria a modificação física do amido de mandioca antes da esterificação. (BENINCA *et al.*, 2020) também relataram a redução da Td do amido após modificação física por moagem fina, o que poderia ser atribuído à ruptura das ligações de hidrogênio e perda de cristalinidade na estrutura do polímero durante a modificação (MULJANA *et al.*, 2010). Outra explicação plausível é que a redução da estabilidade térmica após a modificação química ocorre devido a reações secundárias durante a esterificação que podem causar a degradação do polímero e, conseqüentemente, a redução da estabilidade (BARRIOS *et al.*, 2013). Além disso, Heinze, Talaba e Heinze (2000b) relatam uma estabilidade térmica inferior do tosionato de amido em relação ao amido nativo. Este composto é formado como intermediário após a reação do amido com TosCl durante a síntese, o que pode indicar a presença de uma fração do intermediário que não reagiu com o ácido esteárico. A redução da estabilidade térmica do amido de mandioca após a dupla modificação é uma característica desfavorável para o processamento térmico do polímero em aplicações subsequentes, pois apresenta menor tolerância aos processos que requerem altas temperaturas.

O segundo estágio foi evidenciado de 250 a 350°C em AN (FIGURA 8A), BM3 (FIGURA 8B) e BM6 (FIGURA 8C), enquanto nos ésteres ocorreu de 200 a 300°C, e a redução torna-se mais evidente nos amidos com modificação dupla, BM3e (FIGURA 8E) e BM6e (FIGURA 8F), assim como o aumento da taxa de decomposição, confirmando mais uma vez a diminuição da estabilidade térmica após a modificação dupla. Nesta fase de degradação térmica do amido, os mecanismos envolvidos podem ser a quebra de ligações químicas, oxidação e dextrinização (VANMARCKE *et al.*, 2017). Esta degradação em torno de 300°C está associada principalmente à desidratação inter e intramolecular das moléculas de amido (LIU *et al.*, 2013) pela ruptura de ligações de hidrogênio, porém também poderia ser o resultado da degradação das cadeias laterais do ácido graxo substituinte, conforme confirmado na análise estrutural realizada por Barrios *et al.* (2013) aos componentes voláteis produzidos durante a degradação térmica em amido esterificado. A perda de peso nesta fase também pode ocorrer devido à volatilização do ácido esteárico residual que não reagiu (361°C). Ao contrário dos ésteres, neste segundo estágio, as amostras de BM3 e BM6 apresentam uma taxa de decomposição variável e inferior à do ANM, talvez devido à presença de uma menor quantidade de ligações de hidrogênio na estrutura que precisam ser quebradas, e que foram previamente alteradas com tratamento mecânico.

A terceira e última etapa do processo de degradação foi observada apenas em amidos de mandioca esterificados na faixa de 300 a 400°C (FIGURAS 8D, 8E e 8F) e é atribuída à

clivagem e liberação das cadeias laterais substituintes durante a degradação (BARRIOS *et al.*, 2013) e à saída de grupos metileno dos ésteres (ABURTO, J. *et al.*, 1999). Ao final do processo de decomposição (500°C) constatou-se que a perda de peso total em ésteres de ácido esteárico (70 a 80%) foi menor do que nas amostras sem modificação química (80 a 90%). Resultados semelhantes foram evidenciados no trabalho de Kapusniak (2007) com ésteres de amido de ácido linoléico. Durante a pirólise a temperaturas acima de 400°C, a decomposição está associada a grupos metileno (LI, J. *et al.*, 2019) e, finalmente, acima de 500°C, as amostras se decompõem em resíduos de carbono (ZHANG *et al.*, 2019).

#### **4 CONCLUSÃO**

A modificação física do amido de mandioca por moagem fina afeta notavelmente a morfologia, integridade e cristalinidade, favorecendo a transição endotérmica no processo de gelatinização. As mudanças significativas no tamanho das partículas, o IAA e PS, são observadas com três horas de moagem, portanto estas propriedades estariam associadas principalmente às alterações nas áreas amorfas da estrutura, porém o ISA apenas foi afetado significativamente com seis horas de moagem, sendo oito vezes maior em relação à amostra nativa. A análise estrutural revela que o tratamento mecânico favorece a modificação química por esterificação, sendo qualitativa e quantitativamente maior quando se aumenta a quantidade de amido danificado a seis horas de tratamento, conforme observado nos espectros FTIR e o GS. A esterificação por ativação *in situ* do ácido esteárico com TosCl em condições heterogêneas permitiu a obtenção de GS com tendência a valores médios (>1) após uma ativação mecânica de seis horas, de modo que a modificação dupla com um tratamento físico antes da esterificação é um método eficaz para aumentar o GS, o que poderia ser uma alternativa para reduzir os elevados custos associados ao uso de solventes orgânicos específicos para as reações homogêneas e a demanda de altas temperaturas neste processo.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Programa de Bolsas PAEC OEA-GCUB. À Agência Estadual de Pesquisa e Desenvolvimento de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras. À Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) da UFLA. À Embrapa

Instrumentação e ao Laboratório de processos agrícolas da Universidad Nacional de Colômbia - UNAL.

## REFERÊNCIAS

ABURTO, Jorge *et al.* Free-solvent Synthesis and Properties of Higher Fatty Esters of Starch — Part 2. **Starch - Stärke**, v. 51, n. 8–9, p. 302–307, 1999.

ABURTO, J. *et al.* Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 6, p. 1440–1451, 1999.

ABURTO, J.; ALRIC, I.; BORREDON, E. Preparation of Long-chain Esters of Starch Using Fatty Acid Chlorides in the Absence of an Organic Solvent. **Starch - Stärke**, v. 51, n. 4, p. 132–135, 1999.

AHMAD, M. *et al.* AHMAD, Mudasir *et al.* Influence of ball milling on the production of starch nanoparticles and its effect on structural, thermal and functional properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 85–91, 2020.

ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F.; PEPLINSKI, A. J. Gelatinization of Corn Grits by Roll Cooking, Extrusion Cooking and Steaming. **Starch - Stärke**, v. 22, n. 4, p. 130–135, 1970.

BARRERA, G. N. *et al.* Effect of damaged starch on the rheological properties of wheat starch suspensions. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 1, p. 233–239, 2013.

BARRIOS, S. E. *et al.* Characterization of esterified cassava starch with long alkyl side chains and different substitution degrees. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 384–390, 2013.

BAYER, R. K.; CAGIAO, M. E.; CALLEJA, F. J. B. Structure development in amorphous starch as revealed by X-ray scattering: Influence of the network structure and water content. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 4, p. 1880–1886, 2006.

BENINCA, C. *et al.* Effect of Ball Milling Treatment on Thermal, Structural, and Morphological Properties of Phosphated Starches from Corn and Pinhão. **Starch - Stärke**, v. 72, n. 3–4, p. 1900233, 2020.

BERTOFT, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 56, 2017.

BREWSTER, J. H.; CIOTTI, C. J. Dehydrations with Aromatic Sulfonyl Halides in Pyridine. 1 A Convenient Method for the Preparation of Esters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 23, p. 6214–6215, 1955.

CARVALHO, A. J. F. Chapter 6: Chemical Modification of Thermoplastic Starch. *In: RSC GREEN CHEMISTRY*. [S. l.], 2016. v. 2016-Janua, p. 217–235.

CHE, L. M. *et al.* Micronization and Hydrophobic Modification of Cassava Starch. **International Journal of Food Properties**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 527–536, 2007.

CHEN, Y. *et al.* Structural changes of cassava starch granules hydrolyzed by a mixture of  $\alpha$ -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 85, n. 1, p. 272–275, 2011.

CISEK, R. *et al.* Polarimetric second harmonic generation microscopy: An analytical tool for starch bioengineering. **Starch - Stärke**, v. 70, n. 1–2, p. 1700031, 2018.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *In*: **ENCYCLOPEDIA OF ANALYTICAL CHEMISTRY**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. p. 10815–10837.

DEVI, A. F. *et al.* Physical properties of cryomilled rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 49, n. 2, p. 278–284, 2009.

DHITAL, S. *et al.* Cryo-milling of starch granules leads to differential effects on molecular size and conformation. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 1133–1140, 2011.

FOLLAIN, N. *et al.* Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 5, p. 1783–1794, 2005.

GAO, J.; LUO, Z.-G.; LUO, F.-X. Ionic liquids as solvents for dissolution of corn starch and homogeneous synthesis of fatty-acid starch esters without catalysts. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 4, p. 1215–1221, 2012.

GILET, A. *et al.* Unconventional media and technologies for starch etherification and esterification. **Green Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 1152–1168, 2018.

GONZÁLEZ, L. C.; LOUBES, M. A.; TOLABA, M. P. Incidence of milling energy on dry-milling attributes of rice starch modified by planetary ball milling. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 155–163, 2018.

GROTE, C.; HEINZE, T. Starch derivatives of high degree of functionalization 11: Studies on alternative acylation of starch with long-chain fatty acids homogeneously in N,N-dimethyl acetamide/LiCl. **Cellulose**, v. 12, n. 4, p. 435–444, 2005a.

GROTE, C.; HEINZE, T. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization 11: Studies on Alternative Acylation of Starch with Long-chain Fatty Acids Homogeneously in N,N-dimethyl acetamide/LiCl. **Cellulose**, v. 12, n. 4, p. 435–444, 2005b.

HE, S. *et al.* Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch. **Biotechnology Reports**, v. 3, p. 54–59, 2014.

HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, A. 4 Esters of Carboxylic Acids – Conventional Methods. *In*: **ESTERIFICATION OF POLISACCHARIDES**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006a. p. 41–46.

HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, A. 5 New Paths for the Introduction of Organic Ester Moieties. *In: ESTERIFICATION OF POLISACCHARIDES*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006b. p. 53–112.

HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, A. 12 Experimental Protocols. *In: ESTERIFICATION OF POLISACCHARIDES*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006c. p. 197–215.

HEINZE, T.; TALABA, P.; HEINZE, U. Starch derivatives of high degree of functionalization. 1. Effective, homogeneous synthesis of p-toluenesulfonyl (tosyl) starch with a new functionalization pattern. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 4, p. 411–420, 2000.

HONG, J. *et al.* Recent Advances in Techniques for Starch Esters and the Applications: A Review. **Foods**, v. 5, n. 4, p. 50, 2016.

HU, X. *et al.* Improving properties of normal maize starch films using dual-modification: Combination treatment of debranching and hydroxypropylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 197–202, 2019.

HUANG, Z. Q. *et al.* Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 1–2, p. 73–79, 2008.

HUANG, Y. *et al.* Changes in the thermal, pasting, morphological and structural characteristic of common buckwheat starch after ultrafine milling. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 56, n. 6, p. 2696–2707, 2021.

HUANG, Z. *et al.* Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 128–135, 2007.

JANE, J.; WONG, K.; MCPHERSON, A. E. Branch-structure difference in starches of A- and B-type X-ray patterns revealed by their Naegeli dextrans. **Carbohydrate Research**, v. 300, n. 3, p. 219–227, 1997.

JIANG, T. *et al.* Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 8–18, 2020.

JUNISTIA, L. *et al.* Synthesis of Higher Fatty Acid Starch Esters using Vinyl Laurate and Stearate as Reactants. **Starch - Stärke**, v. 60, n. 12, p. 667–675, 2008.

KAPUSNIAK, J.; SIEMION, P. Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2. Linoleic acid. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 323–332, 2007.

LI, J. *et al.* Characterization and Properties of Long-Chain Fatty Acid Starch Esters Prepared with Regenerated Starch by Dry Method. **Starch - Stärke**, v. 71, n. 11–12, p. 1900143, 2019.

LI, N. *et al.* Effects of concurrent ball milling and octenyl succinylation on structure and physicochemical properties of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 109–116, 2017.

LI, J. *et al.* Preparation of oxidized corn starch with high degree of oxidation by fenton-like oxidation assisted with ball milling. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 1–7, 2020.

LIEBERT, T. *et al.* Pure, Transparent-Melting Starch Esters: Synthesis and Characterization. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, n. 17, p. 1312–1318, 2011.

LIU, Q. *et al.* Advanced Analytical Techniques to Evaluate the Quality of Potato and Potato Starch. In: **ADVANCES IN POTATO CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**. [S. l.]: Elsevier, 2009. p. 221–248.

LIU, T. Y. *et al.* The effect of ball milling treatment on structure and porosity of maize starch granule. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 12, n. 4, p. 586–593, 2011.

LIU, X. *et al.* Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. **Starch - Stärke**, v. 65, n. 1–2, p. 48–60, 2013.

LIU, C.; HONG, J.; ZHENG, X. Effect of heat-moisture treatment on morphological, structural and functional characteristics of ball-milled wheat starches. **Starch - Stärke**, v. 69, n. 5–6, p. 1500141, 2017.

MARTÍNEZ-BUSTOS, F. *et al.* Effects of high energy milling on some functional properties of jicama starch (*Pachyrrhizus erosus* L. Urban) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 4, p. 1212–1220, 2007.

MULJANA, H. *et al.* Synthesis of fatty acid starch esters in supercritical carbon dioxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 346–354, 2010.

MULJANA, H. *et al.* Synthesis of sago starch laurate in densified carbon dioxide. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. 3, p. 291–299, 2018.

NAFCHI, A. M. *et al.* Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch/Stärke**, v. 65, n. 1–2, p. 61–72, 2013.

NEVORALOVÁ, M. *et al.* Controlled biodegradability of functionalized thermoplastic starch based materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 170, p. 108995, 2019.

OGUNSONA, E.; OJOGBO, E.; MEKONNEN, T. Advanced material applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**, v. 108, p. 570–581, 2018.

OJOGBO, E.; BLANCHARD, R.; MEKONNEN, T. Hydrophobic and Melt Processable Starch-Laurate Esters: Synthesis, Structure-Property Correlations. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 56, n. 23, p. 2611–2622, 2018.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, 2020.

PALAVECINO, P. M.; PENCI, M. C.; RIBOTTA, P. D. Effect of planetary ball milling on physicochemical and morphological properties of sorghum flour. **Journal of Food Engineering**, v. 262, n. February, p. 22–28, 2019.

PARK, E. Y. *et al.* Effect of dual modification of HMT and crosslinking on physicochemical properties and digestibility of waxy maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 33–40, 2018.

PATERNINA-CONTRERAS, A. *et al.* Characterization and desorption isotherm modeling of cassava bagasse ( *Manihot esculenta* Crantz ). **Starch - Stärke**, v. 69, n. 3–4, p. 1600020, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.201600020>.

POPOV, D. *et al.* Crystal Structure of A-amylose: A Revisit from Synchrotron Microdiffraction Analysis of Single Crystals. **Macromolecules**, v. 42, n. 4, p. 1167–1174, 2009.

POZO, C. *et al.* Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 12, p. 266, 2018.

QURAT-UL-AIN *et al.* Lipid functionalized biopolymers: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 1057–1068, 2016.

RABEK, J. **Experimental methods in polymer chemistry: applications of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) to the study of the structure of polymers**. Chichester, UK: Wiley-Interscience, 1980.

REN, G. yue *et al.* Morphological properties and thermoanalysis of micronized cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 1, p. 101–105, 2010.

SAGAR, A. D.; MERRILL, E. W. Properties of fatty-acid esters of starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 9, p. 1647–1656, 1995.

TAN, X. *et al.* Effect of planetary ball-milling on multi-scale structures and pasting properties of waxy and high-amylose cornstarches. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 30, p. 198–207, 2015.

TANETRUNGROJ, Y.; PRACHAYAWARAKORN, J. Effect of dual modification on properties of biodegradable crosslinked-oxidized starch and oxidized-crosslinked starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1240–1246, 2018.

THITISOMBOON, W. *et al.* Characterizations of modified cassava starch with long chain fatty acid chlorides obtained from esterification under low reaction temperature and its PLA blending. *In: JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE, PART A*. Chichester, UK: [s. n.], 2018. v. 55, p. 253–259.

THITISOMBOON, W.; BOONYARATTANAKALIN, S. Determining significant reaction parameters for cassava starch ( *Manihot esculenta* ) esterification with long-chain fatty acid chlorides in an aqueous solution. **Starch - Stärke**, v. 69, n. 9–10, p. 1600336, 2017.

USCHANOV, P. *et al.* Heterogeneous modification of various celluloses with fatty acids. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 393–404, 2011.

VANMARCKE, A. *et al.* Influence of fatty chain length and starch composition on structure and properties of fully substituted fatty acid starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 249–257, 2017.

WANG, Q.; LI, L.; ZHENG, X. A review of milling damaged starch: Generation, measurement, functionality and its effect on starch-based food systems. **Food Chemistry**, v. 315, n. October 2019, p. 126267, 2020.

WANG, P.; TAO, B. Y. Characterization of Plasticized and Mixed Long-Chain Fatty Cellulose Esters. *In: [S. l.]*, 1999. p. 77–87.

WINKLER, H.; VORWERG, W.; RIHM, R. Thermal and mechanical properties of fatty acid starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 941–949, 2014.

WINKLER, H.; VORWERG, W.; WETZEL, H. Synthesis and properties of fatty acid starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 208–216, 2013.

XIE, F. *et al.* Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1590–1628, 2013.

XIE, W.; WANG, Y. Synthesis of high fatty acid starch esters with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as a reaction medium. **Starch - Stärke**, v. 63, n. 4, p. 190–197, 2011.

ZHANG, Y. *et al.* A Green Technology for the Preparation of High Fatty Acid Starch Esters: Solid-Phase Synthesis of Starch Laurate Assisted by Mechanical Activation with Stirring Ball Mill as Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 6, p. 2114–2120, 2014.

ZHANG, W. *et al.* Effect of wet ball milling on physicochemical properties and crosslinking reaction performance of corn starch. **Starch - Stärke**, v. 67, n. 11–12, p. 958–963, 2015.

ZHANG, L. *et al.* Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. **Thermochimica Acta**, v. 495, n. 1–2, p. 57–62, 2009.

ZHANG, Kairui *et al.* Synthesis of long-chain fatty acid starch esters in aqueous medium and its characterization. **European Polymer Journal**, v. 119, p. 136–147, 2019.

ZHANG, Z.; ZHAO, S.; XIONG, S. Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 341–348, 2010.

ZHOU, M. *et al.* High-Efficient Preparation of Carboxymethyl Starch via Ball Milling With Limited Solvent Content. **Starch/Stärke**, v. 70, n. 5–6, p. 1–7, 2018.

## **ARTIGO 2 - BIOCOMPÓSITOS DE ÉSTERES DE AMIDO DE MANDIOCA DO ÁCIDO ESTEÁRICO E CELULOSE MICROFIBRILADA PROCESSADOS POR EXTRUSÃO**

### **BIOCOMPOSITES OF STEARIC ACID CASSAVA STARCH ESTERS AND MICROFIBRILLATED CELLULOSE PROCESSED BY EXTRUSION**

Karen Contreras Lozano<sup>1</sup>; Juliana Farinassi Mendes<sup>2</sup>; Laura Fonseca<sup>3</sup>; Maria Alice Martins<sup>4</sup>;  
Jairo Salcedo Mendoza<sup>5</sup>; Rafael Farinassi Mendes<sup>6</sup>

<sup>1, 3, 6</sup> Universidade Federal de Lavras (Lavras, Brasil) <sup>2, 4</sup> Embrapa Instrumentação (São Carlos - Brasil) <sup>5</sup> Universidad de Sucre (Sincelejo, Colômbia) \*Autor para correspondência. rafael.mendes@ufla.br

#### **RESUMO**

Os ésteres de amido de ácidos graxos são considerados candidatos potenciais na obtenção de materiais termoplásticos mais hidrofóbicos e processáveis do que o amido termoplástico natural (TPS), pelo efeito plastificante interno das cadeias enxertadas na estrutura. Essas características os tornam uma alternativa interessante como matrizes termoplásticas em biocompósitos poliméricos, porém a compatibilidade com reforços hidrofílicos, como as fibras celulósicas, precisa ser avaliada. O objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de biocompósitos termoplásticos a partir ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE) obtidos por modificação dupla, incorporados com celulose microfibrilada (MFC), assim como a avaliação de suas propriedades em função do grau de substituição (GS) dos ésteres e o teor de MFC. O GS dos ésteres de amido foi otimizado em função do tempo de síntese e razão molar do ácido esteárico aplicando a metodologia de superfície de resposta (RSM). Ésteres com  $GS_1=0,11$ ,  $GS_2=0,14$ , e o amido de mandioca nativo (AN) foram utilizados na produção de biocompósitos com 5% e 10% de MFC num processo de extrusão, que posteriormente foram moldados na forma de filmes por termo compressão. Os espectros de infravermelho (FTIR) confirmaram a esterificação do amido pelo surgimento da banda em  $1740\text{cm}^{-1}$ , característica dos grupos éster. A esterificação do amido reduziu a fase cristalina dos biocompósitos como confirmado nos difratogramas (DRX) e termogramas (DSC e TG). Observou-se a aparição da transição vítrea em  $41^\circ\text{C}$  e  $49^\circ\text{C}$  dos compósitos com  $GS_2$ . A temperatura de degradação foi reduzida com o aumento do GS. Estes efeitos foram

compensados pela adição da MFC que favoreceu a estabilidade térmica. A hidrofobicidade dos filmes aumentou com a esterificação, sendo o ângulo de contato  $>90^\circ$  nos tratamentos com GS<sub>2</sub>. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos. Os tratamentos com GS<sub>2</sub> foram mais rígidos e menos resistentes como consequência da esterificação do amido e o aumento no GS. Houve aumento significativo do módulo de elasticidade, e redução do alongamento com o aumento de MFC, porém o reforço não afetou a resistência à tração, possivelmente por causa dos defeitos revelados pela microscopia da fratura (MEV) dos filmes formados. A modificação dupla do amido, assim como a dispersão da MFC durante o processamento foram determinantes no desempenho mecânico dos biocompósitos. As propriedades dos filmes sugerem sua aplicabilidade na composição de materiais híbridos, como as embalagens celulósicas laminadas, para melhorar a barreira à umidade.

**Palavras-chave:** Esterificação. Compósitos. Ácidos graxos. Bioplásticos. RSM.

## ABSTRACT

Starch esters of fatty acids are considered potential candidates for obtaining more hydrophobic and processable thermoplastic materials than natural thermoplastic starch (TPS), due to the internal plasticizing effect of the grafted chains in the structure. These characteristics make them an interesting alternative as thermoplastic matrices in polymeric bio-composites, but the compatibility with hydrophilic reinforcements, such as cellulosic fibers, needs to be evaluated. The objective of this study was the development of thermoplastic bio-composites from cassava starch esters of stearic acid obtained by dual modification, incorporated with micro fibrillated cellulose (MFC), as well as the evaluation of their properties as a function of the degree of substitution (DS) of the esters and the MFC content. The DS of starch esters was optimized as a function of reaction time and stearic acid molar ratio through response surface methodology (RSM) approach. Esters with GS<sub>1</sub>=0.11, GS<sub>2</sub>=0.14, and native cassava starch (AN) were used in the production of bio-composites with 5% and 10% MFC in an extrusion process, then were molded into films by thermo-compression. Infrared spectra (FTIR) confirmed the esterification of starch by the appearance of the band at 1740cm<sup>-1</sup>, characteristic of the ester groups. Starch esterification reduced the crystalline phase of the bio-composites as confirmed in the diffractograms (XRD) and thermograms (DSC and TG). The appearance of the glass transition was observed at 41°C and 49°C of the bio-composites with GS<sub>2</sub>. Degradation temperature was reduced with increasing DS. These effects were offset by the

addition of MFC which favored thermal stability. The hydrophobicity of the films increased with esterification, with the contact angle  $>90^\circ$  in the GS<sub>2</sub> treatments. The water vapor permeability of the films did not show significant differences between treatments. GS<sub>2</sub> treatments were more rigid and less resistant because of starch esterification and the increase in GS. There was a significant increase in the modulus of elasticity, and a reduction in elongation with increasing MFC, but the reinforcement did not affect the tensile strength, possibly because of the defects revealed by fracture microscopy (SEM) of the formed films. The dual modification of starch, as well as the dispersion of MFC during processing, were decisive in the mechanical performance of the bio-composites. The properties of the films suggest their applicability in the composition of hybrid materials, such as laminated cellulosic packaging, to improve the moisture barrier.

**Keywords:** Esterification. Composites. Fatty acids. Bioplastics. RSM.

## 1 INTRODUÇÃO

A biomassa de origem vegetal marca uma forte tendência como fonte potencial para a obtenção de polímeros sustentáveis e/ou ecologicamente corretos, em decorrência dos impactos ambientais indesejáveis gerados pelo uso de polímeros de origem fóssil e a grande demanda que estes geram na sociedade, dada sua adequação para diversas aplicações (SOUSA, 2021; WANG; GANEWATTA; TANG, 2020). Os polímeros naturais são a principal alternativa para o desenvolvimento de bioplásticos para embalagens devido a sua ampla disponibilidade. As pesquisas têm sido amplamente focadas em polissacarídeos como o amido e a celulose por serem biodegradáveis, biocompatíveis, atóxicos e relativamente de baixo custo (BISWAL; BADJENA; PRADHAN, 2020; CHANDRA; RUSTGI, 1998; SID *et al.*, 2021).

A estrutura química do amido em seu estado natural confere propriedades que limitam seu processamento como termoplástico e os bioplásticos derivados deste polímero natural apresentam propriedades mecânicas deficientes e baixa resistência à umidade (FOLLAIN *et al.*, 2005; KHAN *et al.*, 2017; ZHANG; REMPEL; MCLAREN, 2013). Para superar essas desvantagens dos bioplásticos derivados do amido nativo e torná-los industrial e comercialmente viáveis uma das rotas mais comumente estudadas é a modificação do polímero com a inclusão de plastificantes e grupos funcionais químicos (AGARWAL *et al.*, 2021; CARVALHO, 2016; NAFCHI *et al.*, 2013; OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020; ZAIN; KAHAR; NORIMAN, 2016). O amido possui um grande potencial de modificação química por meio de processos de síntese orgânica, os quais envolvem a introdução de vários

grupos funcionais na estrutura pela reação dos grupos -OH com reagentes específicos para formar derivados com propriedades físico-químicas diferenciadas em comparação com polímero nativo (CHEN *et al.*, 2015; KHLESTKIN; PELTEK; KOLCHANOV, 2018).

A esterificação é uma modificação química do amido que introduz grupos funcionais éster (-COO) na estrutura. Os ésteres derivados apresentam grande potencial de aplicação em materiais poliméricos, pois favorecem o comportamento termoplástico, melhoram as propriedades mecânicas e de barreira, e reduzem a sensibilidade à água (CARVALHO, 2016; CHEN *et al.*, 2015; DUFRESNE, 2012; HAQ *et al.*, 2019; HONG *et al.*, 2016; MOAD, 2011). Os ésteres de amido obtidos por modificação com ácidos carboxílicos de cadeia longa, como os ácidos graxos, são uma alternativa pouco explorada para a obtenção de materiais mais hidrofóbicos e flexíveis. Estes foram descritos como candidatos potenciais para a obtenção de novos plásticos bio-baseados (ABURTO, J. *et al.*, 1999; BLOHM; HEINZE, 2019; OJOGBO; BLANCHARD; MEKONNEN, 2018; WINKLER; VORWERG; RIHM, 2014).

A fim de introduzir grupos funcionais com estruturas químicas mais complexas durante a esterificação de amido, como os ácidos graxos de cadeia longa, novas vias sintéticas foram desenvolvidas nos últimos anos para tornar os processos de síntese mais eficientes e economicamente viáveis. A esterificação por ativação *in situ* dos ácidos carboxílicos é uma alternativa atraente pois não demanda altas temperaturas e permite o uso de reagentes comercialmente disponíveis para uso industrial (CUMPSTEY, 2013; HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, 2006a; WANG *et al.*, 2018). Outra opção é a modificação dupla do amido, que busca favorecer a funcionalização química do polímero aplicando tratamentos físicos adicionais para alterar a estrutura, tornando-a mais acessível para os reagentes e reduzindo os tempos de síntese e a quantidade de reagentes aplicados (DEVI *et al.*, 2009; GILET *et al.*, 2018; HONG *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2019; OMODUNBI ASHOGBON, 2021; PARK *et al.*, 2018; TANETRUNGROJ; PRACHAYAWARAKORN, 2018).

Outro caminho que tem se tornado o alvo de pesquisas para melhorar o desempenho dos termoplásticos baseados em amido é o desenvolvimento de biocompósitos, pela aplicação de fibras naturais como reforço na matriz de amido termoplástico (HASNAIN; NAYAK; ALKAHTANI, 2022; MOHANTY *et al.*, 2018). O uso de fibras de celulose como reforço de matrizes termoplásticas de amido tem sido amplamente documentado (ABDULLAH *et al.*, 2020; ALI *et al.*, 2018; CAI *et al.*, 2016; CHEN, J. *et al.*, 2020; FERREIRA; CARVALHO, 2014a; LENDVAI *et al.*, 2016a; TEACĂ; BODĪRLĂU; SPIRIDON, 2014; TIAN *et al.*, 2022; YAO DÉ SIRÉ *et al.*, 2021). A MFC tem demonstrado melhor eficiência como reforço de amido termoplástico quando comparada às nano fibras e nano cristais de celulose devido à formação

de estrutura de rede (CHENG *et al.*, 2019). Também foi demonstrado um aumento significativo da tensão na ruptura e módulo de Young de matrizes de amido termoplástico em decorrência da grande resistência à tração da MFC, mesmo com adição de baixos teores <10% (ABDULLAH *et al.*, 2020; YAO DÉSIÉ *et al.*, 2021); (CAI *et al.*, 2016).

O desenvolvimento e avaliação de materiais termoplásticos a partir de ésteres de amido de ácidos graxos apresenta escassos reportes na literatura científica. Novos estudos são necessários para descobrir o potencial de aplicação destes ésteres na obtenção de materiais sustentáveis e sua compatibilidade com as fibras celulósicas para formar biocompósitos. Os grupos hidroxila do amido são fundamentais na adesão superficial com a celulose mediante as ligações de hidrogênio (JESSON; WATTS, 2012). Esses grupos são reduzidos no amido após a esterificação, assim, a modificação química pode ser um fator determinante no desempenho do biocompósito. Portanto, este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de biocompósitos a partir de ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE) com modificação dupla, incorporados com celulose microfibrilada (MFC) num processo de extrusão, assim como a avaliação das propriedades estruturais, mecânicas, térmicas, morfológicas, a hidrofobicidade e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes formados por termocompressão, em função do grau de substituição dos EAE e o teor de MFC, como o objetivo de definir o potencial de aplicação dos filmes embalagens de acordo com o seu desempenho.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material**

O amido de mandioca nativo (AN) e celulose microfibrilada (MFC) foram obtidos de processos industriais. O amido nativo de mandioca de grau alimentício foi fornecido pela Cassava S/A, Maripá, Brasil, com aproximadamente 98% de pureza (b.s) e 18% de amilose. A MFC derivada de eucalipto foi fornecida pela Suzano Papel e Celulose, São Paulo - Brasil). Para a síntese e análise química dos ésteres foram usados os reagentes: cloreto de tolueno 4-sulfonila (TosCl grau reagente,  $\geq 98\%$ ) da Sigma Aldrich. Ácido octadecanoico (ácido esteárico,  $C_{18}H_{36}O_2$ , P.A/ACS,  $\geq 98\%$ ), álcool etílico (P.A,  $\geq 96\%$ ), NaOH (P.A/ACS) e fenolftaleína (sol. et. 1%) da Êxodo Científica. Ácido clorídrico (P.A/ACS, 37%) e piridina (P.A.  $\geq 99,5\%$ ) da Neon Comercial.

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Modificação dupla do amido de mandioca por moagem fina (*ball-milling*) e esterificação

Com o objetivo de produzir mudanças nas propriedades físico-químicas do amido de mandioca e favorecer a esterificação, o polímero (umidade ~10%) foi submetido a uma ativação mecânica inicial (CHE *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2014) em um moinho horizontal de bolas de cerâmica CFW300 (Eco Educacional, Retsch GmbH, Alemanha) com cilindro de óxido de alumínio (diâmetro: 25 cm) e esferas de diâmetro 25,8 mm, 20,4 mm e 13,1mm, com uma velocidade de rotação constante de 100 rpm. O amido (502g) e as esferas de óxido de alumínio (densidade: 2,24 g / ml) foram adicionados em um cilindro de 5 L de capacidade, com uma ocupação total de 45% e mantendo uma proporção do volume de 2:1 entre as esferas e o amido, de acordo com o manual de operação do equipamento. Como definiu-se em experimentos iniciais foi aplicado um processo de 6 horas com seis ciclos de 60 minutos de moagem e pausas de 30 minutos para evitar mudanças na temperatura do amido.

Após a modificação física o amido de mandioca foi esterificado em condições variáveis de tempo e razões molares do ácido esteárico (C<sub>18</sub>/UAG) de acordo com um delineamento experimental composto central rotacional (TABELAS 1 e 2) com o fim de estabelecer as condições de síntese para obter diferentes graus de substituição. O procedimento para a modificação química foi baseado em metodologias descritas anteriormente para esterificação de polissacarídeos pela ativação *in situ* de ácidos carboxílicos com TosCl em condições heterogêneas (GROTE; HEINZE, 2005a; USCHANOV *et al.*, 2011). As amostras de amido foram secas a 102°C por duas horas até umidade ≤2% para prosseguir com a modificação. Uma dispersão amido em piridina (10 mol Py/mol UAG) foi formada a 30°C por 30 min sob agitação contínua. O ácido esteárico foi ativado com o TosCl (1 mol/mol C<sub>18</sub>) em piridina (5 mol Py/mol C<sub>18</sub>) mantendo a temperatura em 50°C sob agitação contínua. Seguidamente a suspensão do amido foi adicionada. A temperatura foi mantida a 50°C pelo tempo estabelecido para cada síntese (TABELA 1). Após esse tempo, os ésteres foram precipitados em etanol e coletados por filtração. O produto foi lavado com etanol, depois com metanol e finalmente seco em estufa a 50°C por 24h.

Para estudar o efeito dos fatores, tempo (X<sub>1</sub>) e razão molar (RM) (X<sub>2</sub>) do ácido graxo (C<sub>18</sub>/UAG) no grau de substituição (GS) dos ésteres do ácido esteárico (EAE), uma metodologia de superfície de resposta (RSM) foi aplicada em um delineamento experimental composto

central rotacional (TABELA 1). O planejamento consistiu em 12 tratamentos com 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais e 4 pontos centrais para estimar o erro experimental e a reprodutibilidade dos dados (TABELA 2). Os pontos axiais foram calculados mediante  $\alpha = (2^k)^{1/4}$  (delineamento rotacional), onde  $k$  é o número de fatores experimentais.

Tabela 1 - Fatores do experimento para otimização do grau de substituição (GS).

Fatores	Níveis				
	Axial inferior ( $-\alpha = -1,41$ )	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)	Axial superior ( $\alpha = 1,41$ )
Tempo (min)	46,5	90	195	300	343,5
Rm (mol C <sub>18</sub> /mol UAG)	0,87	1.5	3	4.5	5,12

Fonte: Do autor (2022).

Tabela 2 - Delineamento experimental central composto rotacional para otimização grau de substituição (GS).

No.	Tempo (níveis codificados)	Tempo (minutos)	Rm C <sub>18</sub> /UAG (níveis codificados)	Rm C <sub>18</sub> /UAG (mol C <sub>18</sub> /mol UAG)
1	-1	90	-1	1,5
2	0	195	+1,41	5,12
3	-1,41	46,5	0	3
4	0	195	0	3
5	+1	300	+1	4,5
6	0	195	0	3
7	0	195	-1,41	0,87
8	0	195	0	3
9	+1	300	-1	1,5
10	-1	90	+1	4,5
11	0	195	0	3
12	+1,41	343,5	0	3

Fonte: Do autor (2022).

### 2.2.2 Avaliação do GS dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE)

A modificação química do amido de mandioca em condições variáveis de tempo e RM foi comprovada através da espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier no modo refletância total atenuada na região de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras a uma resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ , analisando a presença dos grupos éster a 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

Para determinação do GS nos EAE foi realizada uma análise de carbono. As amostras foram previamente secas na estufa a 70°C por 12 horas para remover a umidade e posteriormente ser introduzidas em um analisador elementar CNHS/O Perkin Elmer 2400. Os valores de GS das amostras foram calculados (equação 1) comparando a porcentagem de teor de carbono (% C) em uma amostra do éster com o teor de carbono (%C) de uma amostra de amido nativo (OJOGBO; BLANCHARD; MEKONNEN, 2018; VACA-GARCIA; BORREDON; GASETA, 2001).

$$GS = \frac{6 M_C - C M_{AGU}}{M_m C - M_{cm}} \quad (1)$$

Onde C é o conteúdo de carbono relativo na amostra, 6M<sub>C</sub> o peso do carbono molecular da unidade da anidra glicose (72,07), M<sub>AGU</sub> o peso molecular da unidade de glicose anidra (162,14), M<sub>m</sub> o peso do éster e M<sub>cm</sub> o peso do carbono no éster.

Para a avaliação estatística do GS foi realizada uma análise de variância (ANOVA) multifatorial a um nível de significância  $\alpha=0,05$ . Gráficos tridimensionais (superfícies de resposta) foram obtidos a partir de um modelo de segunda ordem (equação 2).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

Onde Y é a resposta calculada pelo modelo,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  são os coeficientes de regressão para o intercepto, termos de interação lineares e quadráticos, respectivamente, e X é a variável independente.

A significância dos termos individuais no polinômio foi determinada em níveis de significância de até 5% ( $p < 0,05$ ) e a relevância do modelo por uma análise de regressão com um teste de falta de ajuste ( $\alpha=0,05$ ) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Realizou-se a otimização da resposta (GS) para dois valores desejáveis em função dos fatores que resultaram

significativos. Todas as análises estatísticas derivadas do DCC foram realizadas com o software Design Expert 11 (Stat-Ease, Inc., USA).

Finalmente, dois tratamentos de modificação foram selecionados a partir da otimização e aplicados na obtenção de dois ésteres de amido de mandioca com diferente GS (GS<sub>1</sub> e GS<sub>2</sub>). Os valores preditos pelo modelo quadrático para GS dos ésteres foram corroborados experimentalmente por análise elementar (%C).

### 2.2.3 Obtenção de biocompósitos termoplásticos

Os EAE empregado no desenvolvimento dos biocompósitos (TABELA 3) foram obtidos por modificação dupla de acordo com as condições de síntese estabelecidas após a otimização do GS. Partindo de dois fatores, o GS do amido de mandioca (AN, GS<sub>1</sub> y GS<sub>2</sub>) e o teor de MFC (5 e 10%), seis tratamentos foram aplicados: AN-5; AN-10; GS<sub>1</sub>-5; GS<sub>1</sub>-10; GS<sub>2</sub>-5; GS<sub>2</sub>-10.

Os biocompósitos termoplásticos foram preparados por extrusão e moldados por termocompressão. Foi usada uma extrusora de parafuso duplo co-rotativa modelo SJSL-20 (Nanjing Yongjie Qixin, China), com L/D = 40, diâmetro do parafuso (D)=18 mm e sete zonas de aquecimento. Para cada tratamento a umidade do amido foi ajustada até 10% e seguidamente foi misturado com glicerol numa proporção de 70/30 (p/p) respetivamente. Os ésteres foram processados com um perfil de temperaturas na extrusora de 90°C, 95°C, 100°C, 105°C, 110°C, 120°C e 130°C e o amido de mandioca nativo com temperaturas de 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C, 135°C e 140°C (CARMONA *et al.*, 2015; GHANBARI *et al.*, 2018). Os extrudados foram resfriados até a temperatura ambiente e peletizados com um granulador automático (Coperion Ltd., SP, Brasil). Os pellets de amido termoplástico produzido para cada tratamento foram misturados com a MFC e extrudados novamente nas condições previamente estabelecidas. Os compósitos foram peletizados e secos a 70°C por 24h.

Finalmente os compósitos foram moldados na forma de filmes (espessura<1mm) a 110°C em uma prensa Matoli modelo 370M015 (Matoli, Brasil). Uma amostra de 10g de pellets foi depositada entre duas placas polidas de aço inoxidável com dimensões 100x100x1mm. Os pellets foram aquecidos por 5 min e prensados em três etapas. Primeiro, três prensagens rápidas a 1 ton para extrair o ar, seguidamente a 1,5 ton por 2 minutos e finalmente a 3 ton por 1,5 minutos (FERREIRA *et al.*, 2021). Os filmes se condicionaram por 48h em um dessecador a 25°C ± 2°C e umidade relativa de 55% ± 2% controlada com uma solução saturada de CaCl<sub>2</sub>.

## **2.2.4 Caracterização dos biocompósitos**

### **2.2.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

Para estudar as mudanças químicas e interações moleculares foram coletados espectros de infravermelho no modo refletância total atenuada na região de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com um espectrofotômetro Digilab Excalibur FTS 3000 (USA), com 32 varreduras a uma resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.2.4.2 Padrões de cristalinidade (DRX)**

Os padrões de cristalinidade dos filmes foram registrados por difração de raios X (DRX) em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu (Shimadzu, Japão). O ângulo de dispersão ( $2\theta$ ) teve uma variação de  $5^\circ$  a  $40^\circ$  com uma taxa de  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ .

### **2.2.4.3 Comportamento térmico (TG e DSC)**

Os filmes foram analisados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um DSC Q100 (TA Instruments, USA) com células de alumínio seladas (40 $\mu\text{L}$ ). O filme foi aquecido de  $25^\circ\text{C}$  até  $200^\circ\text{C}$  com uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sob uma atmosfera de ar sintético. A degradação térmica foi avaliada com uma análise termogravimétrica (TG) em um TGA Q500 (TA Instruments, USA), na faixa de  $-25^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  e uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de ar sintético.

### **2.2.4.4 Propriedades mecânicas**

Corpos de prova com 20 mm de largura e 120 mm de comprimento foram submetidos ao teste de tração de acordo com a ASTM 882-02 (2002) em máquina de ensaio universal (Instron, USA) com célula de carga de 1 tonelada e uma velocidade de 50 mm/min. Seis amostras foram utilizadas para cada tratamento, calculando-se a resistência à tração (RT) o alongamento ( $\epsilon$ ) e o módulo de elasticidade (E). A espessura do filme foi medida com um micrômetro digital pelo método de 5 pontos (um no centro do filme e quatro uniformemente em torno de seu perímetro). O valor médio das medições foi considerado como a espessura do filme.

#### 2.2.4.5 Análise microestrutural da fratura (MEV)

A fratura dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio LEO Evo40 (Carl Zeiss, Alemanha) com uma voltagem de aceleração de 20KV. Os filmes foram fraturados com nitrogênio líquido e depositados em um porta amostras de alumínio com fita adesiva dupla de carbono e revestidas com ouro antes da análise.

#### 2.2.4.6 Hidrofobicidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A hidrofobicidade dos filmes foi medida através do ângulo de contato formado entre uma gota de água colocada sobre o filme de acordo com a norma ASTM D7334-08 (2013). As amostras foram analisadas em um medidor de ângulo de contato óptico CAM 101 (KSV Instruments, Finlândia) equipado com uma câmera digital CCD KSV-5000. Foram realizadas 3 medições por segundo durante 60 segundos.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada em amostras circulares com 11 mm de diâmetro, aplicando-se o método gravimétrico de acordo com a norma ASTM E96-10 (2016). As amostras foram fixadas em frascos contendo gel de sílica e colocados em um dessecador hermético a uma temperatura de  $25 \pm 1$  °C e 50% de umidade mantida com uma solução saturada de cloreto de sódio. O ganho de massa dos frascos foi medido a cada 12 h, por 7 dias, obtendo gráficos para determinar a PVA mediante equação 3 e 4.

$$TPVA = \frac{G}{tA} \quad (3)$$

Onde, WVT é a taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g/h.m}^2$ ); G é o ganho de massa (g); t é o tempo no qual ocorreu G (h); A a área do teste no filme ( $\text{m}^2$ ).

$$PVA = \frac{TPVA}{\Delta P} = \frac{TPVA}{S(R_1 - R_2)} \quad (4)$$

Onde,  $\Delta P$  é a diferença na pressão de vapor entre o frasco e o dessecador (Pa); S a pressão de saturação à temperatura do teste (Pa),  $R_1$  a fração de umidade relativa no frasco com o dessecante; e  $R_2$  a fração de umidade relativa no dessecador com a solução saturada.

### 2.2.5 Análise estatística

Os parâmetros calculados a partir da caracterização dos filmes foram avaliados mediante um ANOVA para conhecer o efeito do GS e o teor de MFC no desempenho dos biocompósitos, e um teste de comparação das médias de Scott-Knott foi aplicado para os seis tratamentos, a um nível de significância  $\alpha=0,05$ . Para todos os testes se utilizou o software SISVAR (FERREIRA, 2011).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

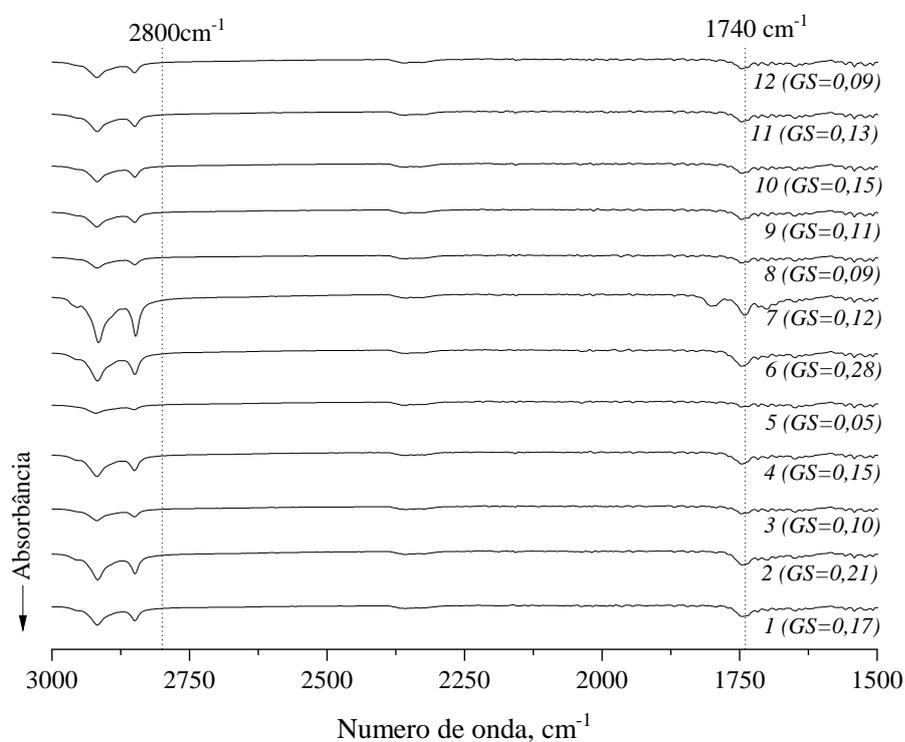
### 3.1 Grau de substituição dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE)

A esterificação do amido com ácido esteárico é uma reação de substituição nucleofílica que introduz grupos éster na estrutura do amido quando os grupos hidroxila das cadeias poliméricas são substituídos pelas cadeias do ácido graxo. Portanto, a esterificação do polímero foi corroborada no espectro infravermelho pela aparição de uma banda de alongamento em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , característica dos ésteres, em relação ao amido nativo de mandioca. A Figura 1 mostra que nos EAE esse pico apareceu com intensidade baixa, o que é característico de um GS baixo, uma vez que foi constatado anteriormente que existe uma relação de proporcionalidade direta entre eles (LI *et al.*, 2019; OJOGBO, EWOMAZINO; BLANCHARD; MEKONNEN, 2018). Esse resultado das bandas de absorção é consistente com o GS baixo encontrado mediante a análise elementar que oscilou entre 0,09 e 0,28 (Figura 1). (ZHANG *et al.*, 2019) m bandas de intensidade fraca nessa região nos ésteres de ácido láurico e esteárico com  $\text{GS} < 0,3$ . Entre  $2800$  a  $3000\text{cm}^{-1}$  o aumento da absorbância das bandas se devem ao alongamento do C-H das cadeias alifáticas. Quanto maior a quantidade de cadeias de ácidos graxos introduzidas na estrutura, essas bandas tendem a se intensificar.

Os parâmetros de ajuste e coeficientes de regressão derivados da análise do GS pela metodologia de superfície de resposta são apresentados na Tabela 3. O tempo de reação teve efeito significativo no GS ( $p < 0,05$ ), mas seu resultado foi independente da RM do ácido esteárico. Devido a este resultado, o modelo quadrático utilizado para o ajuste dos dados não foi significativo ( $p > 0,05$ ), sendo encontrado apenas um efeito do termo linear do tempo sobre o GS, que aumentou com um maior tempo de síntese como observado na superfície de resposta (FIGURA 2). Alguns autores descreveram um comportamento similar do GS de ésteres de amido em função do tempo de reação. Blohm e Heinze (2019) conseguiram aumentar a eficiência da esterificação de amido com ácido láurico ativado com TosCl, aumentando o tempo

enquanto a razão molar permaneceu constante. Winkler, Vorweg e Wetzel (2013) reportaram que o GS dos ésteres de amido modificados com metil estearato aumentou significativamente nas primeiras 2h de reação e que a razão molar também teve efeito significativo nesta variável, porém após aumentar o tempo e aplicar uma  $RM > 3$  o efeito se reduz. Os autores atribuíram esse resultado às reações secundárias ocorridas durante a síntese, principalmente à hidrólise do polímero. Ojogbo, Blanchard e Mekonnen (2018) encontraram um aumento do GS nos ésteres de amido aplicando razões molares de cloreto de lauroilo entre 1 e 4.

Figura 1 – Espectros de infravermelho dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico obtidos com razão molar e tempo variáveis.



Fonte: Do autor (2022).

Os resultados obtidos nos diferentes estudos estão condicionados às condições de síntese e os reagentes utilizados, portanto o comportamento do GS de substituição é altamente dependente da combinação desses fatores. Fang (2004) tentou encontrar o caminho ótimo para esterificar amido com ácidos graxos de diferentes comprimentos de cadeia e concluiu que as reatividades estão mediadas significativamente pelos efeitos hidrofóbicos e estéricos induzidos pelos diferentes comprimentos de cadeia, assim como a solubilidade dos reagentes, influenciando os produtos da esterificação. Em vista disso, o comprimento de cadeia do ácido esteárico utilizado neste estudo teria um efeito limitante no aumento do GS, sendo um ácido

graxo de cadeia longa o aumento da quantidade adicionada na síntese heterogênea só produziria maiores efeitos estéricos impedindo que a esterificação seja mais eficiente.

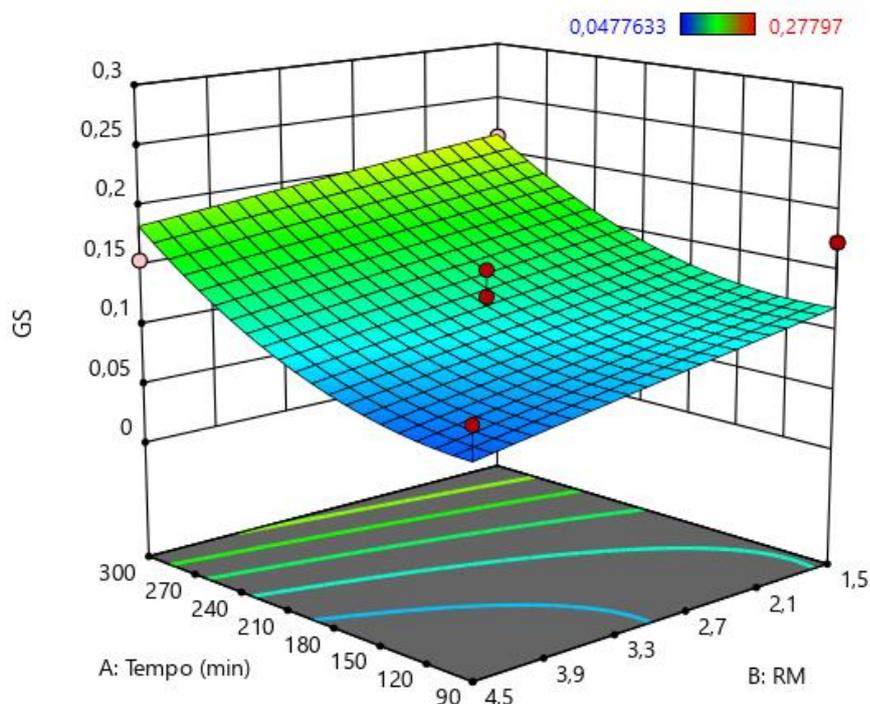
Tabela 3 - Parâmetros de ajuste do grau de substituição (GS) dos ésteres de amido de mandioca ao modelo quadrático da superfície de resposta.

<b>Coefficiente</b>	<b>Termo no modelo quadrático</b>
0,17566754	Intercepto
-0,00058425	A: Tempo*
-0,01857549	B: RM
2,9712E-05	AB: Tempo.RM
2,5691E-06	A <sup>2</sup> : Tempo <sup>2</sup>
-0,00022209	B <sup>2</sup> : RM <sup>2</sup>
<b>Modelo</b>	$GS = 0,1756 - 0,0005(t) - 0,0185(RM) + 2,9712E - 05(t \times RM) + 2,5691E - 06 (t^2) - 0,0002 (RM^2)$
<b>R<sup>2</sup></b>	0,74
<b>Falta de ajuste</b>	NS

\*Significativo, NS: não significativo.

Fonte: Do autor (2022).

Figura 2 – Superfície de resposta para o grau de substituição dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico em função do tempo de síntese e a razão molar (RM).



Fonte: Do autor (2022).

O objetivo da avaliação destes fatores que poderiam influenciar a esterificação foi otimizar o GS em um valor desejável para estabelecer as condições de síntese dos EAE a serem aplicados no desenvolvimento dos compósitos. Já que o GS resultou ser independente da RM do ácido graxo, foi estabelecida a RM mais baixa (C18/UAG=1,5) para a esterificação final do amido. Os tempos foram selecionados a partir da otimização estatística (TABELA 3). Após a modificação os EAE finais foram analisados por espectroscopia no infravermelho, confirmando-se a esterificação pela aparição das bandas características dos ésteres (FIGURA 3). Os GS calculados pela análise elementar estiveram na faixa de valores obtidos previamente e próximos aos valores esperados (TABELA 4).

Tabela 4 – Otimização do grau de substituição dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE).

Resposta	Objetivo	Solução		GS Predito	GS experimental
		Tempo (min)	RM C18/UAG		
<b>GS1</b>	Desejabilidade=0,1	90	1,5	0,1	0,11
<b>GS2</b>	Desejabilidade =0,2	282,64	1,5	0,2	0,14

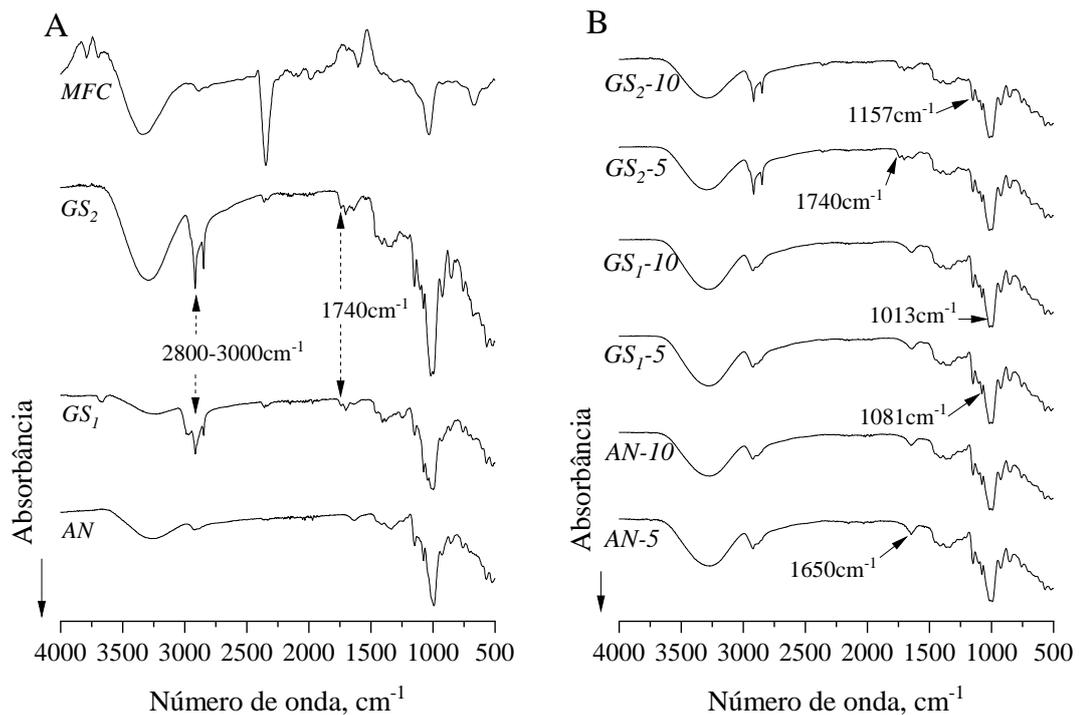
Fonte: Do autor (2022)

### 3.2 Caracterização estrutural dos compósitos (FTIR-ATR)

As mudanças estruturais dos filmes por conta da variação no GS e a fração de MFC foram analisadas por espectroscopia no infravermelho e são mostradas na Figura 3. A interação entre amido, fibra e glicerol ocorre principalmente através da formação de ligações de hidrogênio, portanto a banda de absorção entre 3200 a 3500cm<sup>-1</sup> é uma representação clara das variações que ocorreram entre os diferentes compósitos. A redução significativa da intensidade dessa banda de vibração de estiramento da ligação de hidrogênio O–H evidencia uma diminuição das associações inter e intramoleculares dos componentes devido a este tipo de ligação. A intensidade dessa banda foi reduzida nos tratamentos que contêm EAG em relação aos compósitos desenvolvidos com AN, principalmente no tratamento GS<sub>2</sub>-10 que contêm o éster com o mais alto GS e 10% de MFC. A possível causa desse fenômeno estaria relacionada com a esterificação do amido de mandioca. O grupo éster formado durante a modificação química do amido com o ácido esteárico produz impedimentos estéricos que limitam o potencial de formação de ligações de hidrogênio entre o oxigênio dos grupos C-O-C do amido e as

hidroxilas (-OH), pois o número destas se reduz ao serem substituídas pelas cadeias do ácido graxo. Ojogbo, Jardim e Mekonnen (2021) também descreveram a redução substancial dessa banda por causa da esterificação do amido com ácido láurico. Winkler, Vorwerg e Rihm (2014) mencionaram que um aumento do comprimento da cadeia do ácido graxo induz a uma maior distância entre as cadeias do polímero, reduzindo as interações das hidroxilas. Assim a esterificação poderia afetar as interações entre as próprias cadeias poliméricas do amido, as cadeias da celulose e as hidroxilas do plastificante. Destaca-se que essas mudanças observadas foram leves, em concordância com o baixo GS dos ésteres de amido de mandioca. Adicionalmente, um leve aumento do número de onda da banda de absorção na região mencionada, pontualmente em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , pode ser o resultado do incremento das distancias entre as moléculas do amido como consequência da agregação do reforço (CHEN *et al.*, 2017).

Figura 3 – Espectros de infravermelho dos ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico (EAE).



Amido de mandioca nativo (AN), celulose microfibrilada (MFC), ésteres de amido de mandioca ( $\text{GS}_1$  e  $\text{GS}_2$ ) e biocompósitos.

Fonte: Do autor (2022).

Outra banda que foi notavelmente reduzida nos tratamentos  $\text{GS}_2-5$  e  $\text{GS}_2-10$  foi em  $1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à vibração O-H da água absorvida na forma livre ou fortemente ligada à estrutura dos polímeros. Esta mudança pode estar relacionada com um aumento da

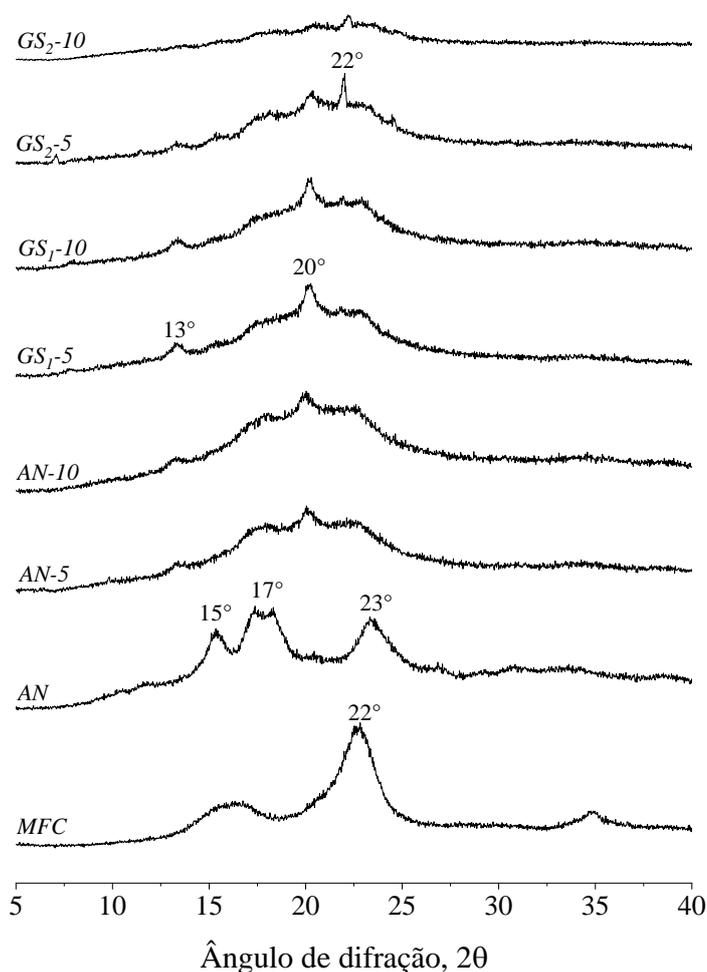
hidrofobicidade do amido de mandioca esterificado com maior GS. Um comportamento contrário se observou nas bandas de absorção em torno de  $1740\text{cm}^{-1}$  e entre  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . O primeiro é específico dos grupos éster  $-\text{COO}$  formados durante a modificação química do amido (THITISOMBOON *et al.*, 2018; VANMARCKE *et al.*, 2017). Já o segundo é característico do estiramento C-H saturado dos grupos metil ( $-\text{CH}_3$ ) e metileno ( $-\text{CH}_2$ ) das cadeias alifáticas no amido, as quais estão presentes nas ramificações laterais formadas pela esterificação com o ácido graxo. Essas bandas aumentaram notavelmente a intensidade somente nestes tratamentos com maior GS devido à maior esterificação e conseqüentemente do número de cadeias do ácido graxo introduzidas, como foi previamente mostrado nos espectros de laurato de amido com diferentes GS (WINKLER; VORWERG; WETZEL, 2013). Nos tratamentos GS<sub>1-5</sub> e GS<sub>1-10</sub> as bandas típicas da esterificação não apresentaram diferenças notáveis com os tratamentos feitos com amido nativo AN-5 e AN-10 por conta do baixo GS.

Entre as bandas que não apresentaram mudanças destacam-se as observadas em torno de  $1081\text{cm}^{-1}$ ,  $1157\text{cm}^{-1}$ ,  $1013\text{cm}^{-1}$  e  $1020\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento da ligação C-O dos grupo C-O-H e dos grupos C-O-C da ligação glicosídica  $\beta$ -(1-4) no anel de glicose ou também pela vibração/solvatação da ligação C-OH. Um pico leve em  $1367\text{cm}^{-1}$  próprio da deformação assimétrica do C-H e que representa a natureza cristalina da celulose (CHEN, J. *et al.*, 2020). Por outro lado, a banda intensa e fina em torno de  $2350\text{cm}^{-1}$  no espectro da MFC indica o estiramento assimétrico do  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  pela presença de  $\text{CO}_2$  em concordância com a banda em  $667\text{ cm}^{-1}$ . Essas duas bandas desaparecem nos compósitos, possivelmente devido ao processamento da microfibras.

### 3.3 Padrões de cristalinidade (DRX)

Os difratogramas do amido de mandioca nativo e os filmes são mostrados na Figura 4 para avaliar as mudanças nos padrões de cristalinidade dos biocompósitos. O amido de mandioca é naturalmente um polímero semicristalino com um padrão de difração tipo A que possui quatro picos intensos em  $2\theta = 15.05^\circ$ ,  $17.09^\circ$ ,  $17.92^\circ$  e  $23.00^\circ$ , relativos à fase cristalina presente na estrutura granular que resulta do empacotamento das cadeias poliméricas em forma de duplas hélices em uma célula unitária monoclinica contendo 8 moléculas de água (BERTOFT, 2017; POPOV *et al.*, 2009; POZO *et al.*, 2018).

Figura 4 – Padrões de cristalinidade dos biocompósitos.



Amido de mandioca nativo (AN), celulose microfibrilada (MFC) e biocompósitos.

Fonte: Do autor (2022).

Após a extrusão do amido tem-se reportado dois tipos de cristalinidade, a cristalinidade residual, tipo A, B ou C, devido à fusão incompleta dos grânulos, e a cristalinidade tipo V, provocada pelo processamento termomecânico (GHANBARI *et al.*, 2018). A redução ou desaparecimento dos picos nativos nos filmes compósitos revelou que a estrutura cristalina do AN foi destruída no processamento para obtenção dos compósitos. Durante a extrusão em presença de plastificantes, o processamento térmico e a tensão de cisalhamento destroem a estrutura granular do amido reduzindo a cristalinidade e levando à formação de uma massa amorfa contínua, o amido termoplástico (TPS) (ZHANG; REMPEL; MCLAREN, 2013).

Por outro lado, as mudanças na estrutura cristalina do polímero após a obtenção dos compósitos foram notáveis. Os padrões de difração dos compósitos exibem picos de baixa intensidade e uma grande região amorfa que são característicos de polímeros semicristalinos

com baixa cristalinidade. Durante o processamento os plastificantes interagem com o amido através de ligações de hidrogênio formando uma nova estrutura de hélice única e exibindo uma cristalinidade induzida pelo processamento (CHEN, J. *et al.*, 2020). A cristalinidade tipo V revela picos em torno de  $2\theta = 13^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $22^\circ$ , e foi claramente observada em todos os compósitos desenvolvidos com ésteres de amido, exceto o GS<sub>2</sub>-10 que tem um padrão com uma intensidade bastante tênue. O pico mais característico desta forma cristalina é o  $2\theta = 20^\circ$  que está completamente ausente no amido nativo. Esse tipo de cristalinidade já foi encontrado em compósitos com matrizes de TPS (CHEN, J. *et al.*, 2020; GHANBARI *et al.*, 2018; TEIXEIRA *et al.*, 2009).

A intensidade de alguns picos cristalinos foi reduzida nos tratamentos que contém o éster com o mais alto GS. Esse comportamento pode ser influenciado pela presença de longas cadeias laterais do ácido esteárico que limitam a reorganização das cadeias poliméricas durante o processamento. Esses tratamentos mostraram um leve pico em torno de  $2\theta = 24^\circ$  que indica a presença de ácido esteárico (CHEN, Q. *et al.*, 2020). Pelo contrário, o pico em  $2\theta = 22^\circ$ , se intensificou nestes compósitos, sendo o mais visível no difratograma do tratamento GS<sub>2</sub>-10. Este pico pode ser uma contribuição da MFC, que apresentou seu maior pico cristalino nesse ângulo, como descrito em estudos prévios (LU; DRZAL, 2010; XU *et al.*, 2013).

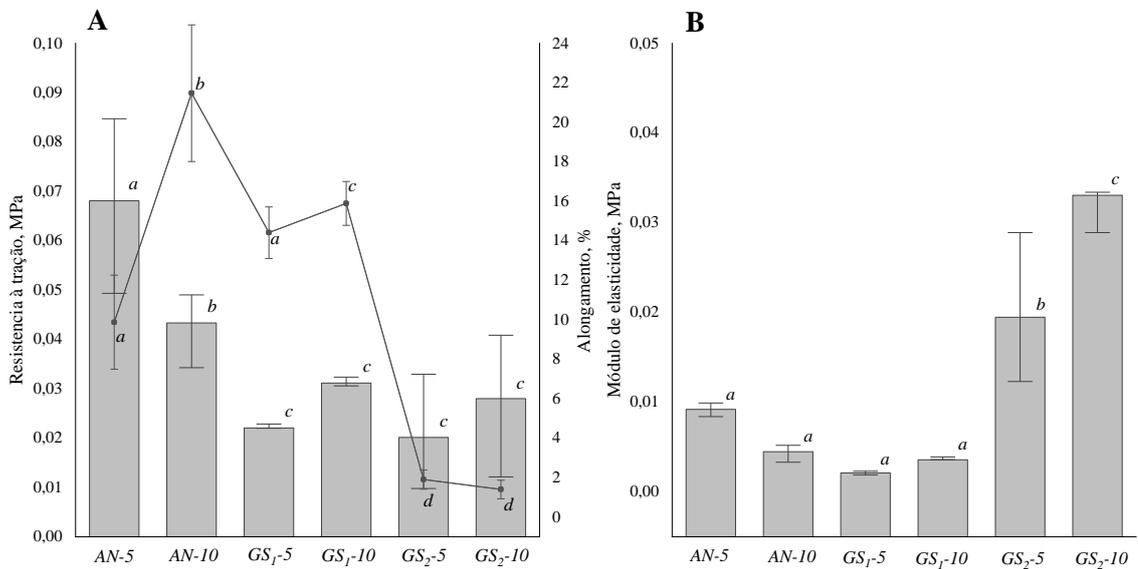
### 3.4 Propriedades mecânicas

O comportamento mecânico dos filmes foi avaliado por meio de curvas tensão-deformação derivadas de um ensaio de tração dos filmes, obtendo os parâmetros de resistência à tração (RT), módulo de elasticidade ou de Young (E) e alongamento ( $\epsilon$ ) (FIGURA 5).

Os tratamentos apresentaram diferenças significativas na RT ( $p < 0,05$ ) e esta foi baixa em todos os compósitos (0,020-0,068 Mpa). Os filmes com amido termoplástico nativo, AN-5 e AN-10 mostraram uma RT mais alta (FIGURA 5A), portanto, esta propriedade foi afetada negativamente pela esterificação do amido de mandioca, confirmando o efeito significativo ( $p < 0,05$ ) do GS sobre a RT. Ojogbo *et al.* (2021) reforçaram éster de amido com CNC e evidenciaram que a natureza hidrofóbica do éster na matriz e o reforço hidrofílico levam a uma adesão interfacial deficiente, reduzindo o efeito do reforço. Adicionalmente, foi observado que a aglomeração das fibras de celulose em concentrações maiores a 3% induz à concentração de tensões localizadas dentro do polímero, afetando negativamente a resistência (CHEN, Q. *et al.*, 2020; OJOGBO; JARDIN; MEKONNEN, 2021). Tanto a formação de aglomerados de MFC quanto a interação deficiente da matriz dos ésteres com esses agregados, foram observados na

microscopia da fratura. Isso também explica o efeito não significativo ( $p>0,05$ ) do teor de MCF sobre a RT, pois com todas as concentrações aplicadas se formaram agregados. Além disso, a microscopia revelou que nos tratamentos com ésteres GS<sub>2</sub> ficaram alguns grânulos de amido intatos que possivelmente se tornaram defeitos e produziram falhas nos filmes (FIGURA 6). Estes grânulos não sofreram uma fusão completa tal vez pela falta de absorção de plastificante ou porque não atingiram a temperatura de processamento. As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são dependentes da mobilidade molecular, a qual pode ser restringida nos pontos de tensão criados pelos grânulos que não foram plastificados.

Figura 5 – Propriedades mecânicas dos filmes biocompósitos num ensaio de tração.



Fonte: Do autor (2022).

Os resultados da RT nos compósitos desenvolvidos com amido termoplástico nativo foram consideravelmente inferiores aos reportados por outros autores, que encontraram RT  $>6,0$  MPa em filmes de amido termoplástico nativo reforçado com 10% de MFC por extrusão e termo compressão (FERREIRA; CARVALHO, 2014a; LENDVAI *et al.*, 2016a). A divergência desses resultados possivelmente se deve a que obtiveram uma melhor dispersão do reforço na matriz e com isso uma melhor adesão.

O alongamento,  $\epsilon$ , variou significativamente entre os tratamentos ( $p<0,05$ ). Este parâmetro foi consideravelmente reduzido nos compósitos GS<sub>2</sub>-5 e GS<sub>2</sub>-10 (FIGURA 5A), indicando que um aumento na esterificação do amido limita a deformação dos filmes, por isso

o GS demonstrou ter um efeito significativo na  $\epsilon$  ( $p < 0,05$ ), o que pode estar relacionado com uma pobre interação do amido com o plastificante externo adicionado devido à redução de grupos hidroxila após a modificação química. Por outro lado, o  $\epsilon$  variou significativamente com o teor de MFC, aumentando com a adição de 10% de MFC nos tratamentos com AN e ésteres GS<sub>1</sub>. O tratamento AN-10 apresentou a  $\epsilon$  mais alta (21,48%). Geralmente, tem-se evidenciado resultados completamente opostos, onde um aumento na concentração de fibras celulósicas reduz o alongamento das matrizes de amido termoplástico (ABDULLAH *et al.*, 2020; CAI *et al.*, 2016; YAO DÉSIRÉ *et al.*, 2021). Uma possível explicação seria que com uma menor concentração de MFC melhorou a dispersão e, portanto, a área superficial do reforço em contato com a matriz, formando-se assim um maior número de ligações de hidrogênio que restringem a mobilidade das cadeias poliméricas do amido termoplástico (CHEN *et al.*, 2019; CHEN, J. *et al.*, 2020).

O Módulo de elasticidade, E, também foi baixo (0,002-0,033 Mpa) e significativamente diferente entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ). O E dos filmes aumentou com o GS e o teor de MFC que afetaram significativamente este parâmetro ( $p < 0,05$ ), pois foi notavelmente mais alto nos tratamentos GS<sub>2</sub>-5 e GS<sub>2</sub>-10 % (FIGURA 5B). Esse comportamento pode ter duas causas possíveis, a primeira é o efeito plastificante das cadeias do ácido esteárico que diminuiu as forças intermoleculares fortes, o que fez com que a MFC fosse mais adsorvida com a cadeia molecular do amido, e a segunda seria a aglomeração da MFC que demonstrou reduzir o módulo de elasticidade em matrizes de amido termoplástico nativo reforçadas com micro e nano cristais de celulose (CHEN, Q. *et al.*, 2020). Segundo essa descoberta o reforço dos ésteres de amido GS<sub>2</sub> com 10% de MFC produzem filmes mais rígidos em comparação com os outros tratamentos. Foi demonstrado anteriormente que a esterificação de amido com ácidos graxos de cadeia longa (C<sub>16</sub>) produz filmes mais rígidos e com menos resistência na ruptura (SAGAR; MERRILL, 1995; VANMARCKE *et al.*, 2017).

### 3.5 Análise microestrutural da fratura (MEV)

A microestrutura da fratura dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, a fim de explicar os possíveis fatores que influenciam as propriedades e falhas mecânicas do material, bem como as características da interface entre a matriz e o reforço. As micrografias são mostradas na Figura 6.

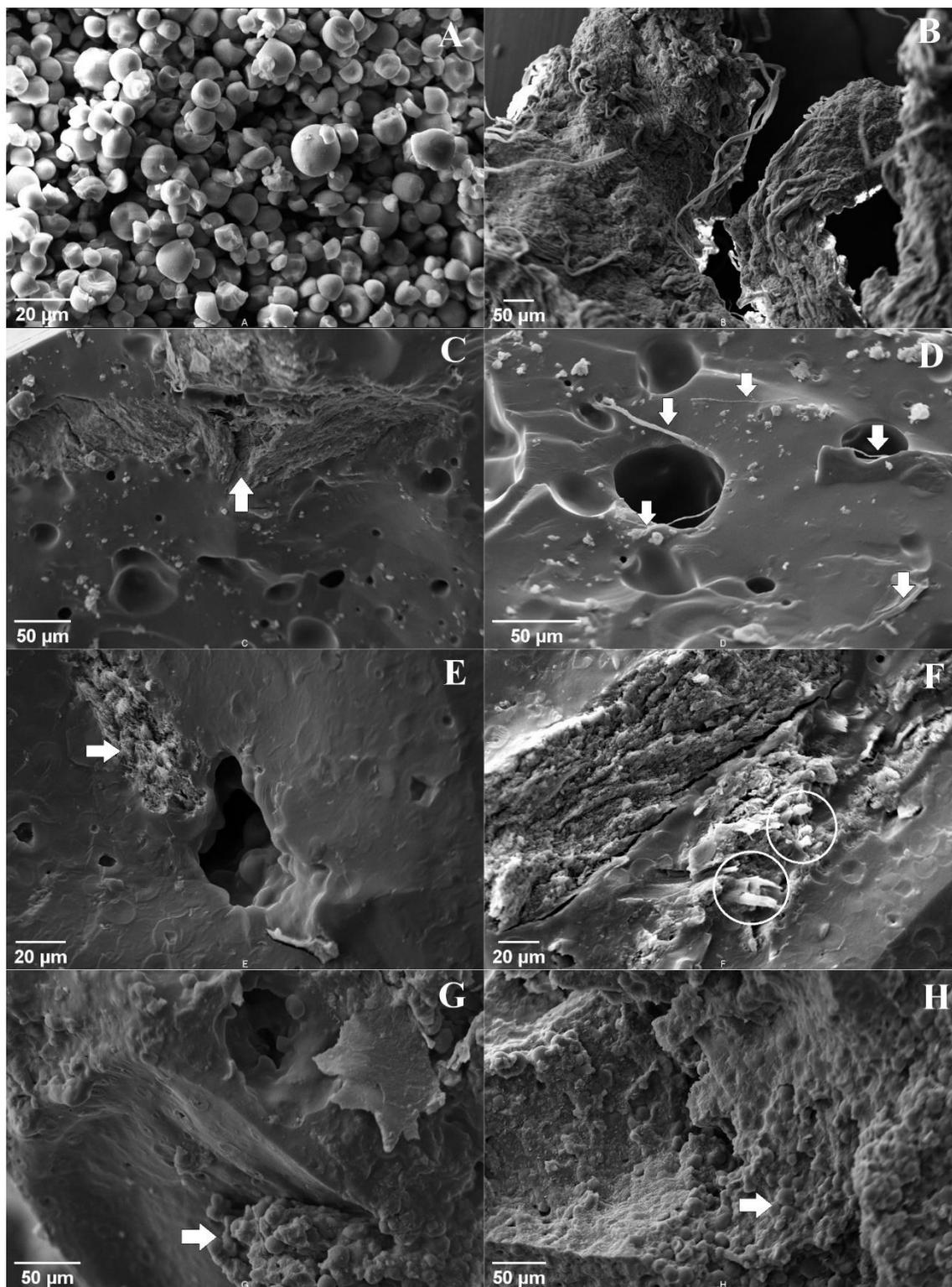
Não foram observados grânulos residuais de amido nos filmes produzidos a partir de AN (FIGURAS 6C e 6D) ou com ésteres de GS<sub>1</sub> (FIGURAS 6E e 6F), o que evidencia a

eficiência no processamento de termo plastificação desses compósitos. Por outro lado, os compósitos com ésteres de GS<sub>2</sub> (FIGURAS 6G e 6H) apresentaram grânulos visíveis alojados na matriz desestruturada, conforme sinalizado nas imagens, advertindo uma fusão incompleta do amido de mandioca no processo termomecânico.

A superfície da matriz apresentou variações entre os tratamentos. A fratura dos filmes AN-5 (FIGURA 6C) e AN-10 (FIGURA 6D) apresentaram, em sua maioria, uma superfície mais lisa que a dos filmes obtidos com ésteres de amido. Além disso, pode-se notar a formação de grandes cavidades e pequenos poros, que podem ser defeitos da moldagem, como a formação de bolhas de ar e espaços não preenchidos, similarmente às imagens observadas por Kmetty, Karger-Kocsis e Czigány (2015). Por outro lado, os compósitos de amido esterificado mostraram superfícies mais rugosas e menos evidência de partículas celulósicas dispersas na superfície. Chen *et al.* (2017) encontraram uma redução da suavidade da superfície dos compósitos de amido hidroxipropilado com celulose microcristalina, por causa da agregação do reforço. Similarmente, Cai *et al.* (2016) descreveram que uma estrutura mais homogênea em compósitos de amido termoplástico e celulose sugere uma melhor dispersão e adesão interfacial das fibras e que a estrutura rugosa da fratura pode ser pela agregação e menor compatibilidade com a matriz. Sob outra perspectiva, Chen *et al.* (2020) justificam a rugosidade dos compósitos de amido e MCC modificados com ácido esteárico, à separação de fases pela adesão deficiente.

Nos tratamentos AN-5 e AN-10 ressaltaram-se partículas dispersas da MFC ao longo da matriz, similarmente ao reportado por Teixeira *et al.* (2009) em compósito de amido termoplástico e fibras celulósicas de mandioca. No filme AN-10 (FIGURA 6D) destacaram-se longas microfibras com partes não aderidas ao amido e outras incrustadas e cobertas pela matriz, como se vê claramente na Figura 6F. Esses comportamentos dependem da interação entre as fases. O segundo caso pode ser atribuído à forte adesão entre os polímeros devido à sua semelhança química (LENDVAI *et al.*, 2016a; MA; CHANG; YU, 2008). Neste caso é possível que a boa compatibilidade entre a matriz do éster GS<sub>1</sub> e a MFC tenha lugar nas regiões que não sofreram esterificação.

Figura 6 – Microscopia eletrônica da fratura dos filmes biocompósitos.



Amido nativo de mandioca (A), MFC (B), AN-5 (C), AN-10 (D), GS<sub>1</sub>-5 (E), GS<sub>1</sub>-10 (F), GS<sub>2</sub>-5 (G) e GS<sub>2</sub>-10 (H).

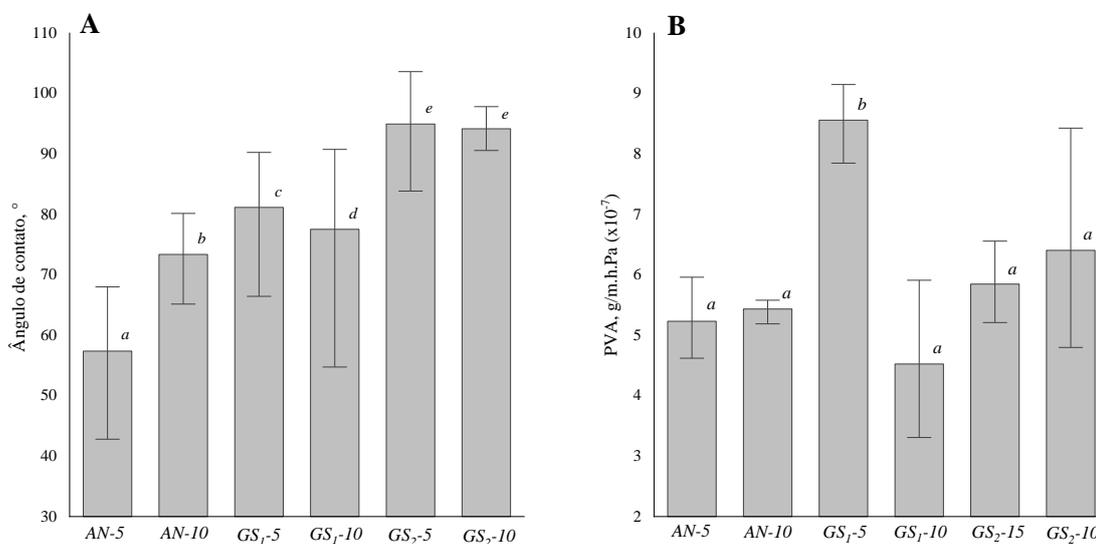
Fonte: Do autor (2022).

Também foram distinguidas algumas regiões com grandes aglomerados de MFC como sinalizado nas imagens C, E e F. Nessas áreas se agruparam grandes quantidades de fibras formando uma rede emaranhada favorecida pelo comprimento das microfibras que esteve em torno de  $50\mu$ . Esse fenômeno já foi observado em compósitos que tem MFC como reforço (XU *et al.*, 2013) e foi evidenciado na estrutura microscópica da MFC (FIGURA 6B). Além disso, notaram-se espaços e trincas formadas durante a fratura entre estas estruturas e a matriz, que revelam uma pobre adesão interfacial entre as fases (GHANBARI *et al.*, 2018). Assim como explicado por CHEN *et al.* (2020) uma boa adesão entre o reforço e a matriz não produz gretas na superfície dos compósitos. Este resultado concorda com o desempenho observado em compósitos formados por éster de amido e nanocristais de celulose, que apresentaram uma baixa compatibilidade da matriz hidrofóbica do éster com o reforço hidrofílico da nanofibra, evidenciado na desunião das fases em torno da NCC que forma aglomerados devido à forças coesivas intermoleculares por enlaces de hidrogênio e forças de Van de Waals (OJOGBO; JARDIN; MEKONNEN, 2021). Encontrou-se também que a aglomeração das fibras está diretamente relacionada com um aumento na quantidade adicionada na matriz, porém neste estudo os compósitos apresentaram agregados de MFC independentemente do teor adicionado, o qual manifesta uma baixa eficiência da extrusão para dispersar completamente o reforço. Esse resultado também foi comprovado nas imagens dos filmes (FIGURA 6). Os fenômenos descritos são inconvenientes para as propriedades mecânicas dos compósitos, pois um bom desempenho mecânico fornecido pelo reforço é possível quando se tem uma boa dispersão e interação interfacial com a matriz (ALI *et al.*, 2018).

### **3.6 Hidrofobicidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA)**

A hidrofobicidade dos compósitos foi analisada por meio do ângulo de contato ( $\theta$ ) formado entre uma gota de água e o filme, e os resultados são mostrados na Figura 7. O  $\theta$  variou significativamente ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos em função do GS. Quanto mais alto o GS os valores do  $\theta$  se incrementaram e por conseguinte a hidrofobicidade dos materiais. CHEN *et al.* (2020) obtiveram resultados similares em matrizes de amido de mandioca natural termoplástico reforçado com micro cristais de celulose esterificados com ácido esteárico, atribuindo esse comportamento à substituição dos grupos -OH por longas cadeias alifáticas não polares do ácido graxo na estrutura das fibras.

Figura 7 – Ângulo de contato e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes biocompósitos.



Fonte: Do autor (2022).

Os tratamentos de matriz de AN exibiram  $\theta$  de 57,39° a 73,37°. A estrutura da água na superfície de um material polimérico compósito revela as interações das ligações de hidrogênio que ocorrem entre eles, e que são fundamentais para entender as propriedades hidrofílicas do material. O amido termoplástico nativo e a MFC formaram ângulos de contato com a água de 38,72° e 17° respectivamente em estudos prévios (CHEN *et al.*, 2019; LU; DRZAL, 2010). Entretanto quando o amido termoplástico têm-se misturado com várias fibras celulósicas para formar compósitos, o ângulo ascendeu a valores na faixa de 46-68°, atribuindo o resultado às fortes interações intermoleculares entre os polímeros mediante de ligações de hidrogênio (CHEN *et al.*, 2019). Quanto maior o conteúdo de fibras na matriz se produz um aumento gradual do  $\theta$  (ABDULLAH *et al.*, 2020; CHEN, Q. *et al.*, 2020). Apesar de que foi observado esse fenômeno nos tratamentos com AN, o teor de MFC não afetou significativamente ( $p > 0,05$ ) o  $\theta$  dos filmes, como evidenciado nos tratamentos com EAE.

Os compósitos desenvolvidos com EAE mostraram valores médios superiores de 77,54° e 94,96°. Segundo o padrão da ASTM (2013) uma superfície é considerada hidrofílica com ângulos  $< 45^\circ$  e hidrofóbica quando excede 90°. Na faixa intermediária, qualquer um dos comportamentos poderia ser esperado. No entanto, na literatura existe um amplo consenso baseado em resultados empíricos de que um ângulo maior que 65° define uma superfície hidrofóbica (GUTIÉRREZ; OLLIER; ALVAREZ, 2018). A partir dessa noção o único compósito que mostrou um comportamento hidrofílico foi o tratamento AN-5. E os filmes

elaborados com amido GS<sub>2</sub> foram os mais hidrofóbicos, sem variação significativa entre eles. Vários autores descobriram um aumento da hidrofobicidade dos filmes termoplásticos produzidos a partir de ésteres de amido de ácidos graxos. Ésteres de amido do ácido láurico e esteárico em um amplo intervalo de GS, também mostraram ângulos de contato em torno de 90° (ABURTO, J. *et al.*, 1999; OJOGBO; BLANCHARD; MEKONNEN, 2018; THITISOMBOON *et al.*, 2018).

Entre as propriedades de barreira de um filme polimérico destaca-se a permeabilidade ao vapor de água (PVA), usada para descrever a capacidade do filme de controlar o transporte de vapor de água entre um sistema contido no interior e seu entorno, importantes na função protetora desses materiais projetados para uso em embalagens. Os resultados da PVA dos filmes compósitos são apresentados na Figura 7. Em geral o intervalo de PVA dos filmes ( $4,53$  a  $8,56 \times 10^{-5}$  g/m.h.Pa) foi maior aos reportados em matrizes de amido termoplástico natural ou reforçado com micro cristais ou micro fibras de celulose (CHEN, J. *et al.*, 2020; GUIMARÃES *et al.*, 2016; MA; CHANG; YU, 2008; YAO DÉ SIRÉ *et al.*, 2021). A permeabilidade ao vapor de água depende em grande parte não apenas da composição das matrizes, mas também das interações entre os componentes (ACOSTA *et al.*, 2015). Uma boa adesão interfacial entre as cargas e a matriz de amido pode provavelmente introduzir um caminho difícil para as moléculas de água restringirem a taxa de difusão de umidade nos filmes (CHEN, J. *et al.*, 2020). Estas associações entre a matriz e o reforço são influenciadas pelas condições de processamento que garantem ou não uma boa dispersão e adesão entre as fases. As diferenças encontradas na permeabilidade podem estar na variedade de resultados obtidos para cada tipo de compósito. Além dos defeitos evidenciados na microscopia da fratura, como são a aglomeração das fibras e espaços não preenchidos na matriz, que podem se tornar pontos de falha não só no desempenho mecânico como também nas propriedades de barreira. Esse efeito também foi concluído no trabalho de MA *et al.* (2008) onde um aumento de 6% de MCC em matrizes de amido causava aglomeração, o que realmente diminuiu o conteúdo efetivo de enchimento e facilitou a permeação do vapor de água.

A PVA dos filmes não mudou significativamente ( $p > 0,05$ ) com o GS e o teor de MFC. O efeito da proporção do reforço na PVA apresenta divergências na literatura. Por um lado, foi confirmado anteriormente em compósitos de amido termoplástico nativo que o aumento de micro e nanocristais de celulose não produziram mudanças significativas na permeabilidade (GONZÁLEZ *et al.*, 2015; YAO DÉ SIRÉ *et al.*, 2021). Porém, em contraposição a esses reportes se observaram reduções significativas na PVA de compósitos desenvolvidos com amido nativo e modificado quimicamente por hidroxipropilação e esterificação, quando se

aumentou a quantidade de micro e nanocelulose na matriz (CHEN *et al.*, 2017; OJOGBO; JARDIN; MEKONNEN, 2021).

O único tratamento que mostrou diferenças na PVA foi o GS<sub>1-5</sub> ( $p < 0,05$ ), que foi mais alta em relação aos outros compósitos, com um valor de  $2,05 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ . Possivelmente o efeito plastificante dos substituintes laterais da esterificação aumentou o volume livre e os movimentos da cadeia, reduzindo a rigidez e aumentando a mobilidade molecular dos filmes, permitindo maior transporte de vapor de água através de sua estrutura (LÓPEZ *et al.*, 2013). Porém quando o GS aumentou, a rigidez atingida pelo material não permitiu essa mesma mobilidade, reduzindo a PVA nos compósitos com ésteres GS<sub>2</sub>, como demonstrado nas propriedades mecânicas desses filmes que apresentaram o maior módulo de Young. Adicionalmente, maior incorporação de estruturas lipídicas nos compósitos GS<sub>2</sub> geralmente diminui a PVA dos filmes devido ao seu caráter hidrofóbico comprovado anteriormente. Ainda, as estruturas cristalinas do tipo V dos filmes possuem conformações helicoidais de amilose e amilopectina prendendo as cadeias lipídicas hidrofóbicas (ACOSTA *et al.*, 2015).

### 3.7 Comportamento térmico (TG e DSC)

A estabilidade térmica dos biocompósitos foi analisada por termogravimetria (FIGURA 8). Os compósitos de amido termoplástico natural, AN-5 e AN-10 mostraram três etapas principais de perda de peso. Na primeira etapa de decomposição a baixa temperatura (50-120°C) ocorre a evaporação da umidade presente nos polímeros, que corresponde à água adicionada como plastificante no processamento ou absorvida pelos filmes no tratamento subsequente. Nesse estágio o AN teve uma taxa de perda de peso bastante acentuada, perdendo até 10% do seu peso inicial, enquanto nos compósitos AN a taxa foi muito pequena e a perda de peso fica em torno de 5%, similarmente ao observado por Montero *et al.* (2017). No segundo estágio, observou-se a principal taxa de degradação, que ocorreu em 320°C nos filmes AN-5 e AN-10 (FIGURA 8C e 8D), sendo uma temperatura mais alta que a T<sub>d</sub> do AN que esteve em torno de 233°C (FIGURA 8A) e mais próxima da T<sub>d</sub> da MFC que alcança 332°C (FIGURA 8B). Decorre desse comportamento que a adição de MFC aumentou a estabilidade térmica do amido termoplástico natural. Esse resultado já foi relatado em amido termoplástico nativo e modificado quimicamente, pois aumentou a força de ligação entre as moléculas dos compósitos, impedindo o movimento das cadeias macromoleculares e inibindo assim a degradação do filme (ABDULLAH *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2017). Neste processo os compósitos perderam

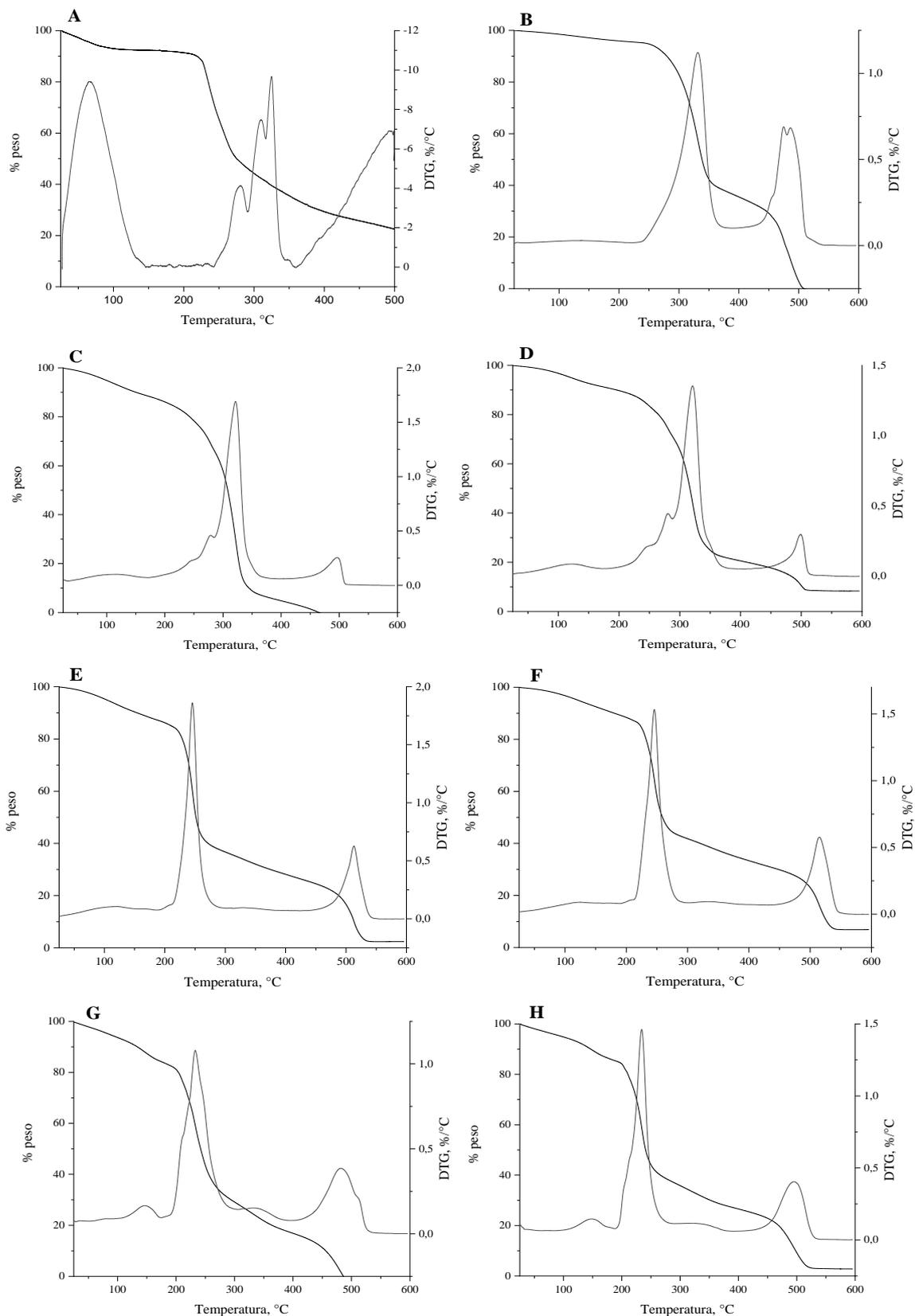
aproximadamente 85% do seu peso inicial, atribuído à decomposição da estrutura insaturada das cadeias de amido, sobreposta à degradação da MFC (CHEN, J. *et al.*, 2020; CHEN, Q. *et al.*, 2020). Destacou-se uma taxa leve em 280°C que precede o pico principal de degradação e indica a remoção da fase rica em glicerol que em estado puro degrada na faixa de 120 a 280°C (MONTERO *et al.*, 2017).

Os compósitos de amido termoplástico esterificado com GS<sub>1</sub> (FIGURAS 8E e 8F) se decompõem em duas etapas, enquanto nos compósitos com GS<sub>2</sub> (FIGURAS 8G e 8H) um estágio adicional foi observado. A taxa de perda de peso em torno de 150°C nos tratamentos GS<sub>2</sub>-5 e GS<sub>2</sub>-10 possivelmente está associada com a decomposição do glicerol livre na estrutura do compósito que não formou ligações com os polímeros devido à hidrofobicidade conferida pela substituição das hidroxilas durante a esterificação. A perda de peso até esse ponto foi aproximadamente de 15% do plastificante na formulação. Esse fenômeno da baixa absorção do plastificante nos ésteres de amido antes da extrusão foi observado visualmente.

As Td dos compósitos GS<sub>1</sub> (245°C) e GS<sub>2</sub> (233°C) foram inferiores à Td dos compósitos de AN (320°C), indicando menor estabilidade térmica dos filmes como consequência da modificação dupla do amido de mandioca e do aumento no GS. Foi demonstrado que a modificação física por moagem fina reduz a estabilidade térmica do amido pela perda de cristalinidade (BENINCA *et al.*, 2020). Além disso, a substituição parcial (GS<1,5) nos ésteres de amido não aumenta a estabilidade térmica após a esterificação como acontece com os ésteres com alto GS (OJOGBO; BLANCHARD; MEKONNEN, 2018; ZHANG *et al.*, 2009). Apesar disso, a Td desses tratamentos não foi inferior à Td do amido natural devido ao efeito da adição de MFC que melhora a estabilidade térmica. Nesta etapa de degradação a perda de peso destes filmes foi mais baixa em relação aos compósitos com AN, com degradação de 60-70% da amostra total. Por outro lado, observou-se que a Td dos tratamentos com igual GS e nos compósitos de AN, não variou com o aumento da MFC, o que indica que a estabilidade térmica é independente do teor de MFC adicionado nos compósitos, como exposto previamente nos termogramas de amido termoplástico reforçado com microfibras e microcristais de celulose (ABDULLAH *et al.*, 2020; LENDVAI *et al.*, 2016a).

Uma última etapa de degradação foi observada em todos os tratamentos no intervalo de 480-525°C com peso remanescente menor do que 10%, e pode estar relacionada com os resíduos de carbono da decomposição termo oxidativa do amido já parcialmente decomposto (ALMEIDA *et al.*, 2009; WORZAKOWSKA, 2018).

Figura 8 – Curvas de TG e DTG dos biocompósitos.

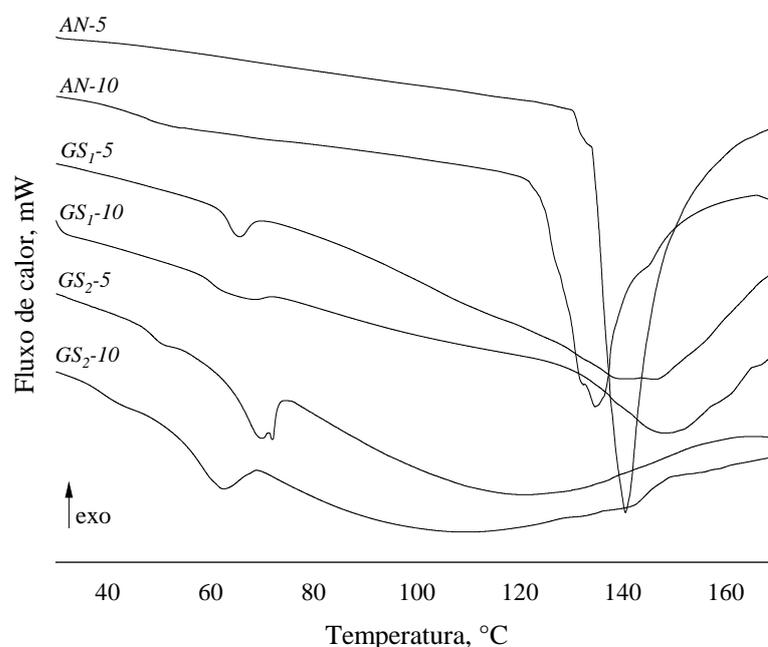


Amido nativo de mandioca (AN), celulose microfibrilada (MFC) e biocompósitos. AN (A), MFC (B), AN-5 (C), AN-10 (D), GS<sub>1</sub>-5 (E), GS<sub>1</sub>-10 (F), GS<sub>2</sub>-5 (G) e GS<sub>2</sub>-10 (H).

Fonte: Do autor (2022).

As transições térmicas dos filmes foram estudadas por calorimetria exploratória diferencial (FIGURA 9), para obter o registro da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). Apenas três tratamentos tiveram uma mudança notável na capacidade calorífica da qual a  $T_g$  foi registrada, o tratamento AN-10 com uma  $T_g$  de  $44^\circ\text{C}$  e os tratamentos com ésteres  $\text{GS}_2$ -5 e  $\text{GS}_2$ -10, que apresentaram  $T_g$  de  $49^\circ\text{C}$  e  $41^\circ\text{C}$ , respectivamente. A  $T_g$  é uma transição térmica que já foi detectada em termogramas de ésteres de ácidos graxos com diferente comprimento de cadeia, e que é característica de materiais amorfos (THITISOMBOON *et al.*, 2018; VANMARCKE *et al.*, 2017). Este resultado é consistente com os padrões de difração dos tratamentos  $\text{GS}_2$ , nos quais houve redução considerável dos picos cristalinos nos compósitos quando o grau de esterificação aumentou. Além disso, destacou-se a redução da  $T_g$  com o aumento no GS dos ésteres. As cadeias laterais do ácido graxo na estrutura do amido atuam como plastificantes internos, limitando as interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio, aumentando assim o volume livre e favorecendo o movimento molecular, o que resulta em menor  $T_g$ . (WINKLER; VORWERG; RIHM, 2014) e (ZHANG *et al.*, 2019) descreveram um comportamento idêntico em laurato, hexanoato e estearato de amido com diferente GS.

Figura 9 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial dos biocompósitos.



Fonte: Do autor (2022).

Em relação aos tratamentos GS<sub>1</sub>, é possível que a transição vítrea se sobreponha ao primeiro pico de transição endotérmica observado em torno de 65°C. Essa primeira transição endotérmica foi evidente em todos os compósitos de amido esterificado e provavelmente corresponde à fração cristalina dos grânulos de amido que não sofreram uma fusão completa durante o processamento, conforme corroborado na microscopia da fratura (FIGURA 6). Outros autores também observaram transições endotérmicas a temperaturas relativamente baixas (<50°C) em ésteres de ácidos graxos de cadeia longa C<sub>18</sub> e C<sub>22</sub> com GS em todas as faixas (0,5 a 2,4), alegando que estas também podem ser atribuídas à fusão das cadeias laterais acílicas dos ésteres de amido (BARRIOS *et al.*, 2013; WINKLER; VORWERG; RIHM, 2014).

Uma segunda transição endotérmica ocorreu de forma mais pronunciada nos tratamentos com amido termoplástico nativo, que corresponde à fusão da fração cristalina dos compósitos. O tratamento AN-5 mostrou uma T<sub>m</sub> a 140,4°C que foi reduzida no tratamento AN-10 a 134,5°C, sugerindo uma possível diminuição do grau de empacotamento das cadeias poliméricas no material na fase cristalina por causa do aumento na quantidade de MFC. O pico endotérmico do TPS nativo tem sido estimado a temperaturas inferiores de 116°C e 125°C, as quais também foram reduzidas com a adição de micro cristais e microfibras de celulose (CHEN *et al.*, 2019; CHEN, J. *et al.*, 2020). Concluiu-se que aumentando o teor do reforço diminuía a entalpia de fusão, como ocorreu neste estudo.

Por outro lado, os tratamentos GS<sub>1-5</sub> e GS<sub>1-10</sub> apresentaram picos endotérmicos de maior amplitude com T<sub>m</sub> a 143 e 149°C, respectivamente, enquanto nos tratamentos GS<sub>2-5</sub> e GS<sub>2-10</sub> a T<sub>m</sub> não pôde ser percebida com precisão. A ausência de um pico de fusão endotérmico indica uma fase cristalina baixa ou inexistente no material, e foi demonstrado que as cadeias enxertadas de ácidos graxos na estrutura do amido afetam as interações intermoleculares entre cadeias e com isso a cristalinidade do polímero (OJOGBO; BLANCHARD; MEKONNEN, 2018; THITISOMBOON; BOONYARATTANAKALIN, 2017). Este comportamento concorda com a presença de T<sub>g</sub> e o padrão de difração desses tratamentos que descrevem um material principalmente amorfo.

## CONCLUSÃO

O baixo GS dos ésteres de amido de mandioca obtidos por modificação dupla é suficiente para produzir mudanças notáveis nas propriedades estruturais, mecânicas, térmicas, morfológicas, e hidrofobicidade dos biocompósitos termoplásticos obtidos de ésteres de amido de mandioca com modificação dupla incorporados com MFC. As mudanças químicas causadas

pela modificação do amido de mandioca são evidenciadas na espectroscopia no infravermelho. A modificação dupla do amido de mandioca reduz a fase cristalina nos compósitos e a estabilidade térmica, como evidenciado nos difratogramas e termogramas. A Tg e Td dos compósitos diminui com o aumento no GS dos ésteres e a temperatura e entalpia de fusão dos compósitos desenvolvidos com AN são reduzidos com o aumento no teor de MFC. Os compósitos produzidos com ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico são materiais hidrofóbicos, principalmente com  $GS_2=0,14$ . A permeabilidade ao vapor de água não é afetada pelo GS e o teor de MFC nos compósitos. A esterificação tem influência na interação do amido de mandioca com os plastificantes externos e com o reforço, afetando a fusão completa durante o processamento e as propriedades mecânicas dos compósitos. O tratamento de amido termoplástico nativo com 10% de MFC (AN-10) demonstrou ter maior resistência à deformação e flexibilidade, enquanto o tratamento  $GS_2-10$  foi o mais rígido e menos resistente. Além da esterificação, a deficiente dispersão do reforço durante o processamento, como observado na microestrutura da fratura, tem efeitos adversos na formação da interface e a resistência mecânica dos biocompósitos. Sendo a resistência mecânica uma propriedade importante para garantir a função protetora dos materiais poliméricos para embalagens, os filmes resultaram inadequados para seu uso de forma singular neste tipo de aplicação, no entanto, em virtude da hidrofobicidade e PVA atingida nos filmes compósitos com ésteres de amido de mandioca, os biocompósitos produzidos a partir de ésteres de amido de mandioca do ácido esteárico podem ser úteis na composição de materiais híbridos como as embalagens celulósicas laminadas para favorecer as propriedades de barreira à umidade.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Programa de Bolsas PAEC OEA-GCUB. À Agência Estadual de Pesquisa e Desenvolvimento de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras. À Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) da UFLA e à Embrapa Instrumentação pela cooperação.

## REFERÊNCIAS

ABDULLAH, A. H. D. *et al.* Effect of microcrystalline cellulose on characteristics of cassava starch-based bioplastic. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 59, n. 12, p. 1250–1258, 2020.

ABURTO, J. *et al.* Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 6, p. 1440–1451, 1999.

ACOSTA, S. *et al.* Physical properties and stability of starch-gelatin based films as affected by the addition of esters of fatty acids. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 135–143, 2015.

AGARWAL, S. *et al.* Prospects and Applications of Starch based Biopolymers. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 101, p. 1–20, 2021.

ALI, A. *et al.* Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by polysaccharide-based crystals. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 122–128, 2018.

ALMEIDA, F. A. *et al.* Influence of cassava starch content and sintering temperature on the alumina consolidation technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 9, p. 1587–1594, 2009.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement D7334 - 08**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting D882-02**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials E96M - 16**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016.

BARRIOS, S. E. *et al.* Characterization of esterified cassava starch with long alkyl side chains and different substitution degrees. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 384–390, 2013.

BENINCA, C. *et al.* Effect of Ball Milling Treatment on Thermal, Structural, and Morphological Properties of Phosphated Starches from Corn and Pinhão. **Starch - Stärke**, v. 72, n. 3–4, p. 1900233, 2020.

BERTOFT, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 56, 2017.

BISWAL, T.; BADJENA, S. K.; PRADHAN, D. Sustainable biomaterials and their applications: A short review. **Materials Today: Proceedings**, v. 30, p. 1–9, 2020.

BLOHM, S.; HEINZE, T. Synthesis and properties of thermoplastic starch laurates. **Carbohydrate Research**, v. 486, p. 107833, 2019.

CAI, X. *et al.* Simultaneously reinforcing and toughening plasticized starch film via regenerated cellulose as reinforcing phase. **Journal of Polymer Research**, v. 23, n. 2, p. 1–7, 2016.

CARMONA, V. B. *et al.* Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 1, p. 83–89, 2015.

CARVALHO, A. J. F. Chapter 6: Chemical Modification of Thermoplastic Starch. *In*: RSC GREEN CHEMISTRY. [S. l.], 2016. v. 2016-Janua, p. 217–235.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273–1335, 1998.

CHE, L. M. *et al.* Micronization and Hydrophobic Modification of Cassava Starch. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 3, p. 527–536, 2007.

CHEN, Q. *et al.* Enhanced mechanical and hydrophobic properties of composite cassava starch films with stearic acid modified MCC (microcrystalline cellulose)/NCC (nanocellulose) as strength agent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 846–854, 2020.

CHEN, J. *et al.* Oxidized microcrystalline cellulose improve thermoplastic starch-based composite films: Thermal, mechanical and water-solubility properties. **Polymer**, v. 168, p. 228–235, 2019.

CHEN, J. *et al.* Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: Extrusion and hot pressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 2295–2302, 2020.

CHEN, J. *et al.* Preparation and properties of microcrystalline cellulose/hydroxypropyl starch composite films. **Cellulose**, v. 24, n. 10, p. 4449–4459, 2017.

CHEN, Q. *et al.* Recent progress in chemical modification of starch and its applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 67459–67474, 2015.

CHENG, G. *et al.* Comparison of mechanical reinforcement effects of cellulose nanocrystal, cellulose nanofiber, and microfibrillated cellulose in starch composites. **Polymer Composites**, v. 40, n. S1, 2019.

CUMPSTEY, I. Chemical Modification of Polysaccharides. **ISRN Organic Chemistry**, v. 2013, p. 1–27, 2013.

DEVI, A. F. *et al.* Physical properties of cryomilled rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 49, n. 2, p. 278–284, 2009.

DUFRESNE, A. 5 Chemical modification of nanocellulose. *In: NANOCELLULOSE: FROM NATURE TO HIGH PERFORMANCE TAILORED MATERIALS*. Berlin, Boston: DE GRUYTER, 2012. p. 147–191.

FANG, J. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, n. 3, p. 283–289, 2004.

FERREIRA, L. F. *et al.* Characterization of cassava starch/soy protein isolate blends obtained by extrusion and thermocompression. **Industrial Crops and Products**, v. 160, p. 113092, 2021.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia (UFPA)**, v. 35, n. 6, p. 1039–1042, 2011.

FERREIRA, A. M.; CARVALHO, A. J. F. TPS Nanocomposite reinforced with MFC by melting process. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 807–810, 2014.

FOLLAIN, N. *et al.* Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 5, p. 1783–1794, 2005.

GHANBARI, A. *et al.* Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 442–447, 2018.

GILET, A. *et al.* Unconventional media and technologies for starch etherification and esterification. **Green Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 1152–1168, 2018.

GONZÁLEZ, K. *et al.* Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 83–90, 2015.

GROTE, C.; HEINZE, T. Starch derivatives of high degree of functionalization 11: Studies on alternative acylation of starch with long-chain fatty acids homogeneously in N,N-dimethyl acetamide/LiCl. **Cellulose**, v. 12, n. 4, p. 435–444, 2005.

GUIMARÃES, I. C. *et al.* Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 285–294, 2016.

GUTIÉRREZ, T. J.; OLLIER, R.; ALVAREZ, V. A. Surface Properties of Thermoplastic Starch Materials Reinforced with Natural Fillers. *In: FUNCTIONAL BIOPOLYMERS*. [S. l.]: Springer, 2018. p. 131–158.

HAQ, F. *et al.* Advances in chemical modifications of starches and their applications. **Carbohydrate Research**, v. 476, n. November 2018, p. 12–35, 2019.

HASNAIN, M. S.; NAYAK, A. K.; ALKAHTANI, S. (org.). **Polymeric and Natural Composites**. [S. l.]: Springer International Publishing, 2022.

HE, S. *et al.* Effect of ball-milling on the physicochemical properties of maize starch. **Biotechnology Reports**, v. 3, p. 54–59, 2014.

HEINZE, T., LIEBERT, T., KOSCHELLA, A. 4 Esters of Carboxylic Acids – Conventional Methods. *In: ESTERIFICATION OF POLISACCHARIDES*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. p. 41–46.

HONG, J. *et al.* Recent Advances in Techniques for Starch Esters and the Applications: A Review. **Foods**, v. 5, n. 4, p. 50, 2016.

HU, X. *et al.* Improving properties of normal maize starch films using dual-modification: Combination treatment of debranching and hydroxypropylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 197–202, 2019.

JESSON, D. A.; WATTS, J. F. **The interface and interphase in polymer matrix composites: Effect on mechanical properties and methods for identification**. [S. l.], 2012.

KHAN, B. *et al.* Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material-A Review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, p. e12447, 2017.

KHLESTKIN, V. K.; PELTEK, S. E.; KOLCHANOV, N. A. Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. September 2017, p. 460–476, 2018.

KMETTY, Á.; KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T. Production and properties of micro-cellulose reinforced thermoplastic starch. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 74, p. 012008, 2015.

LENDVAI, L. *et al.* Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, p. n/a-n/a, 2016.

LI, J. *et al.* Characterization and Properties of Long-Chain Fatty Acid Starch Esters Prepared with Regenerated Starch by Dry Method. **Starch - Stärke**, v. 71, n. 11–12, p. 1900143, 2019.

LÓPEZ, O. V. *et al.* Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 286–297, 2013.

LU, J.; DRZAL, L. T. Microfibrillated cellulose/cellulose acetate composites: Effect of surface treatment. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 2, p. 153–161, 2010.

MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 3, p. 369–375, 2008.

MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 2, p. 218–237, 2011.

MOHANTY, A. K. *et al.* Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. **Science**, v. 362, n. 6414, p. 536–542, 2018.

MONTERO, B. *et al.* Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1094–1104, 2017.

NAFCHI, A. M. *et al.* Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch/Staerke**, v. 65, n. 1–2, p. 61–72, 2013.

OJOGBO, E.; BLANCHARD, R.; MEKONNEN, T. Hydrophobic and Melt Processable Starch-Laurate Esters: Synthesis, Structure-Property Correlations. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 56, n. 23, p. 2611–2622, 2018.

OJOGBO, E.; JARDIN, J.; MEKONNEN, T. H. Robust and sustainable starch ester nanocomposite films for packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 160, p. 113–153, 2021.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, 2020.

OMODUNBI ASHOGBON, A. Dual modification of various starches: Synthesis, properties and applications. **Food Chemistry**, v. 342, p. 128325, 2021.

PARK, E. Y. *et al.* Effect of dual modification of HMT and crosslinking on physicochemical properties and digestibility of waxy maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 33–40, 2018.

POPOV, D. *et al.* Crystal Structure of A-amylose: A Revisit from Synchrotron Microdiffraction Analysis of Single Crystals. **Macromolecules**, v. 42, n. 4, p. 1167–1174, 2009.

POZO, C. *et al.* Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 12, p. 266, 2018.

SAGAR, A. D.; MERRILL, E. W. Properties of fatty-acid esters of starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 9, p. 1647–1656, 1995.

SID, S. *et al.* Bio-sourced polymers as alternatives to conventional food packaging materials: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 115, p. 87–104, 2021.

SOUSA, F. D. B. de. A simplified bibliometric mapping and analysis about sustainable polymers. **Materials Today: Proceedings**, [*s. l.*], 2021.

TANETRUNGROJ, Y.; PRACHAYAWARAKORN, J. Effect of dual modification on properties of biodegradable crosslinked-oxidized starch and oxidized-crosslinked starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1240–1246, 2018.

TEACĂ, C.-A.; BODÎRLĂU, R.; SPIRIDON, I. Cellulose-Based Starch Composites: Structure and Properties. *In: LIGNOCELLULOSIC POLYMER COMPOSITES*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. p. 125–145.

TEIXEIRA, E. de M. *et al.* Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, 2009.

THITISOMBOON, W. *et al.* Characterizations of modified cassava starch with long chain fatty acid chlorides obtained from esterification under low reaction temperature and its PLA blending. *In: JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE, PART A*. Chichester, UK: [s. n.], 2018. v. 55, p. 253–259.

THITISOMBOON, W.; BOONYARATTANAKALIN, S. Determining significant reaction parameters for cassava starch ( *Manihot esculenta* ) esterification with long-chain fatty acid chlorides in an aqueous solution. **Starch - Stärke**, v. 69, n. 9–10, p. 1600336, 2017.

TIAN, Y. *et al.* A comparative investigation of gelatinized and regenerated starch composites reinforced by microfibrillated cellulose. **Food Chemistry**, v. 373, p. 131470, 2022.

USCHANOV, P. *et al.* Heterogeneous modification of various celluloses with fatty acids. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 393–404, 2011.

VACA-GARCIA, C.; BORREDON, M. E.; GASETA, A. Determination of the degree of substitution (DS) of mixed cellulose esters by elemental analysis. **Cellulose**, v. 8, p. 225–231, 2001.

VANMARCKE, A. *et al.* Influence of fatty chain length and starch composition on structure and properties of fully substituted fatty acid starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 249–257, 2017.

WANG, Y. *et al.* Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. **Cellulose**, v. 25, n. 7, p. 3703–3731, 2018.

WANG, Z.; GANEWATTA, M. S.; TANG, C. Sustainable polymers from biomass: Bridging chemistry with materials and processing. **Progress in Polymer Science**, v. 101, p. 101197, 2020.

WINKLER, H.; VORWERG, W.; RIHM, R. Thermal and mechanical properties of fatty acid starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 941–949, 2014.

WINKLER, H.; VORWERG, W.; WETZEL, H. Synthesis and properties of fatty acid starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 208–216, 2013.

WORZAKOWSKA, M. Thermo-oxidative decomposition behavior of starch-g-poly(citronellyl methacrylate) and starch-g-poly(citronellyl acrylate) copolymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 1, p. 543–551, 2018.

XU, X. *et al.* Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 8, p. 2999–3009, 2013.

YAO DÉSIRÉ, A. *et al.* Starch-based edible films of improved cassava varieties Yavo and TMS reinforced with microcrystalline cellulose. **Heliyon**, v. 7, n. 4, p. 1–8, 2021.

ZAIN, A. H. M.; KAHAR, A. W. M.; NORIMAN, N. Z. Chemical-Mechanical Hydrolysis Technique of Modified Thermoplastic Starch for Better Mechanical Performance. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 638–645, 2016.

ZHANG, L. *et al.* Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. **Thermochimica Acta**, v. 495, n. 1–2, p. 57–62, 2009.

ZHANG, Kairui *et al.* Synthesis of long-chain fatty acid starch esters in aqueous medium and its characterization. **European Polymer Journal**, v. 119, p. 136–147, 2019.

ZHANG, Y.; REMPEL, C.; MCLAREN, D. Thermoplastic Starch. *In*: INNOVATIONS IN FOOD PACKAGING: SECOND EDITION. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2013. p. 391–412.