



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BRUNA LIMA BERNARDINO

**NANOPARTÍCULAS DE AMIDO HIDROFÓBICO E
RETICULADO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DE
DEGRADAÇÃO TÉRMICA**

Londrina
2018

BRUNA LIMA BERNARDINO

**NANOPARTÍCULAS DE AMIDO HIDROFÓBICO E
RETICULADO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DE
DEGRADAÇÃO TÉRMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Bernardino, Bruna Lima.

Nanopartículas de amido hidrofóbico e reticulado : síntese, caracterização e cinética de degradação térmica / Bruna Lima Bernardino. - Londrina, 2018.
103 f. : il.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.
Inclui bibliografia.

1. Degradação térmica - Tese. 2. Esterificação - Tese. 3. Modificação química - Tese. 4. Reticulação - Tese. I. Carvalho, Gizilene Maria de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

BRUNA LIMA BERNARDINO

**NANOPARTÍCULAS DE AMIDO HIDROFÓBICO E RETICULADO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO
TÉRMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de
Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Marcela Maria Baracat
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 10 de outubro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação é resultado de muito tempo, dedicação e apoio de diversas pessoas. Sem elas teria sido impossível concluir esta fase da minha vida.

Por isso, início agradecendo primeiramente a Deus por ter me dado tanta força para continuar, principalmente nos dias em que tudo parecia dar errado, e a sua mãe Maria Santíssima, por ter intercedido junto a Ele por mim e não ter me abandonado em momento algum.

A minha orientadora, Doutora Gizilene Maria de Carvalho, por todo o tempo, dedicação, paciência, sabedoria e broncas nos momentos necessários.

A minha família por ter me apoiado nas minhas decisões e me dado todo o suporte necessário para que eu concluísse esta jornada.

Aos amigos do grupo GPol pela amizade, ajuda e conhecimentos compartilhados nesta trajetória.

Aos laboratórios da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL pelas contribuições a nossa pesquisa.

Aos membros das bancas de qualificação e defesa pela disponibilidade e contribuição a este trabalho.

Aos professores das disciplinas pelo meu desenvolvimento intelectual.

As agências de fomento pelo suporte financeiro.

BERNARDINO, Bruna Lima. **Nanopartículas de amido hidrofóbico e reticulado: síntese, caracterização e cinética de degradação térmica**. 2018. 103 f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

A modificação química é uma técnica amplamente utilizada para alterar as propriedades do amido e estender sua utilização. Entre elas está a obtenção de nanopartículas de amido reticulado e esterificadas. Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar amido de mandioca quimicamente modificado, utilizando cloretos de ácido (lauroíla e palmitoíla) em meio básico, e nanopartículas esterificadas de amido de mandioca reticulado. A modificação química pôde ser comprovada por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Os materiais sintetizados apresentaram baixo grau de substituição, estabilidade térmica e cristalinidade menor que o amido nativo. Os amidos esterificados foram também testados em relação a solubilidade em diferentes solventes orgânicos, apresentando solubilidade apenas em Dimetilsulfóxido (DMSO). Foram produzidas também nanopartículas (NPS) esterificadas com cloretos de lauroíla e palmitoíla de amido reticulado com trimetafosfato de sódio (TMFS) e. Os materiais obtidos foram caracterizados por FTIR, que comprovou a esterificação com os cloretos de ácido, e por Difração de Raios-X (DRX), que mostrou que os materiais eram amorfos. Foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde foi possível observar a formação de NPS esterificadas de amido reticulado, através dos resultados de TGA se mostraram mais estáveis termicamente, quando comparadas as nanopartículas somente reticuladas, e apresentaram valores maiores nos parâmetros T_{onset} , E_a e A na cinética de degradação térmica.

Palavras-chave: Degradação térmica. Esterificação. Modificação química. Polissacarídeo. Reticulação.

BERNARDINO, Bruna Lima. **Reticulated and esterified starch nanoparticles: synthesis, characterization e thermal degradation kinetics.** 2018. 103 p. Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Chemical modification is a widely used technique to modify the properties of starch and extend its use. Among them is the production of cross-linked and esterified starch nanoparticles. The aim of this work was to produce and characterize chemically modified cassava starch using acid chlorides (lauroyl and palmitoyl) in basic medium, and esterified nanoparticles of crosslinked cassava starch. The chemical modification could be confirmed by Infrared Spectroscopy (FTIR). The synthesized materials presented low degree of substitution, thermal stability and lower crystallinity than native starch. The esterified starches were also tested for solubility in different organic solvents, exhibiting solubility only in Dimethyl sulfoxide (DMSO). Crosslinked starch nanoparticles (NPS) with sodium trimetaphosphate (TMFS) esterified with lauroyl and palmitoyl chlorides were also produced. The obtained materials were characterized by FTIR, which confirmed the esterification with the acid chlorides, and by X-ray Diffraction (XRD), which showed that the materials were amorphous. Scanning Electron Microscopy (SEM) images were obtained, where it was possible to observe the formation of esterified NPS of crosslinked starch, through the TGA results was more thermally stable when compared to the only crosslinked nanoparticles, and presented higher values in the T_{onset} , E_a and A parameters in thermal degradation kinetics.

Key words: Thermal degradation. Esterification. Chemical modification. Polysaccharide. Reticulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação das cadeias de (a) amilose e (b) amilopectina	18
Figura 2.	Organização das cadeias de amilopectina	20
Figura 3.	Representação da reação de esterificação	22
Figura 4.	Fórmula estrutural do (a) cloreto de lauroíla e (b) cloreto de palmitoíla.....	23
Figura 5.	Reação do amido com trimetafosfato de sódio.....	24
Figura 6.	Produtos obtidos após a reação de esterificação do amido de mandioca com os cloretos de lauroíla AL1 e AL2, e cloreto de palmitoíla AP1 e AP2	38
Figura 7.	Proposta de mecanismo de reação de esterificação do cloreto de ácido com o amido de mandioca nativo	39
Figura 8.	Espectro de FTIR de amido de mandioca nativo	41
Figura 9.	Espectros de FTIR do (a) AL1; (b) AL2; (c) AP1; e (d) AP2	42
Figura 10.	Estrutura do amido esterificado com os ácidos graxos.....	43
Figura 11.	Espectros de RMN 13C do amido de mandioca.....	43
Figura 12.	Espectros de RMN 13C do amido modificado AL1	44
Figura 13.	Espectros de RMN 13C do amido modificado AL2.....	45
Figura 14.	Espectros de RMN 13C do amido modificado AP1	46
Figura 15.	Espectro de RMN 13C do amido modificado AP2	47
Figura 16.	Espectro de RMN 1H do amido modificado AL1	48
Figura 17.	Espectro de RMN 1H do amido modificado AL2	49
Figura 18.	Espectro de RMN 1H do amido modificado AP2	50
Figura 19.	MEV do amido de mandioca nativo	51
Figura 20.	MEV do (a) AL1 e (b) AL2	51
Figura 21.	MEV do (a) AP1 e (b) AP2.....	52
Figura 22.	Difratogramas das amostras de (a) amido de mandioca nativo e esterificado (b) AL1, (c) AL2, (d) AP1 e (e) AP2	53
Figura 23.	Curvas de TGA e DTG do amido de mandioca nativo.....	54
Figura 24.	Curvas de TGA e DTG (a) AL1, (b) AL2, (c) AP1 e (d) AP2	55
Figura 25.	Fotografias dos tubos contendo amido nativo, AL1, AL2, AP1 e AP2, respectivamente, após 30 minutos em: (A) etanol e (B) DMSO.....	57

Figura 26. Fotografias dos tubos contendo amido nativo, AL1, AL2, AP1 e AP2, respectivamente, após 5 dias em: (A) etanol e (B) DMSO	57
Figura 27. Fotografia das NPS amido reticulado, das NPS amido reticulado e esterificado com cloreto de lauroíla NPAL1 e NPAL2, e das NPS amido reticulado e esterificado como cloreto de palmitoíla NPAP1 e NPAP2	58
Figura 28. MEV do (A) amido de mandioca nativo e (B) NPS amido reticulado	60
Figura 29. MEV do amido de mandioca reticulado e esterificado com (A) cloreto de lauroíla NPAL1 e com (B) cloreto de palmitoíla NPAP1	61
Figura 30. Espectros de FTIR das (a) NPS de amido reticulado, (b) NPAL1, (c) NPAL2, (d) NPAP1 e (e) NPAP2	62
Figura 31. Espectros de FTIR do amido de mandioca nativo e NPS de amido reticulado	63
Figura 32. Espectros de FTIR do amido de mandioca nativo e NPS amido reticulado ampliado.....	64
Figura 33. Difratoograma do (a) amido de mandioca, (b) NPS de amido reticulado, (c) NPAL1, (d) NPAL2, (e) NPAP1 e (f) NPAP2	65
Figura 34. Curvas de TGA e DTG do (a) NPS amido reticulado, (b) NPAL1, (c) NPAL2, (d) NPAP1 e (e) NPAP2	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Expressões algébricas para $g(\alpha)$ frequentemente utilizadas em reações cinéticas no estado sólido	36
Tabela 2.	Condições de reação da modificação química do amido utilizando NaOH 0,1667 M, 1 g de amido a 25 °C e rendimento obtido	38
Tabela 3.	Grau de substituição obtido por titulação.....	40
Tabela 4.	Parâmetros de análise termogravimétrica (TGA) em amostras de amido nativo e modificadas com cloreto de ácido graxo.....	54
Tabela 5.	Solubilidade do amido de mandioca nativo e esterificado nos solventes a 25 °C	56
Tabela 6.	Propriedades dos solventes	58
Tabela 7.	Condições de reação da modificação química das NPS de amido, rendimento e grau de substituição obtido a 25 °C.....	59
Tabela 8.	Parâmetros de TGA em amostras de amido nativo, NPS esterificadas com cloretos de ácido graxo de amido reticulado	67
Tabela 9.	Coeficiente de correlação (R^2) obtidos para os diferentes mecanismos de degradação do amido nativo e esterificado utilizando o modelo de Coats-Redfern.....	68
Tabela 10.	Energia de ativação e fator pré exponencial obtidos pelos diferentes métodos de ajuste para degradação amido nativo e esterificado pela reação de 1ª ordem.....	69
Tabela 11.	Coeficiente de correlação (R^2) obtidos para os diferentes mecanismos de degradação das NPS esterificadas de amido reticulado utilizando o modelo de Coats-Redfern	70
Tabela 12.	Energia de ativação e fator pré exponencial obtidos pelos diferentes métodos de ajuste para a degradação térmica das NPS esterificadas de amido reticulado para reação de 1ª ordem.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator pré-exponencial
AG	Ácido graxo
AL1	Amido de mandioca esterificado com cloreto de lauroíla 1:1 (m/v)
AL2	Amido de mandioca esterificado com cloreto de lauroíla 1:2 (m/v)
AP1	Amido de mandioca esterificado com cloreto de palmitoíla 1:1 (m/v)
AP2	Amido de mandioca esterificado com cloreto de palmitoíla 1:2 (m/v)
AM	Amido de mandioca
BR	Broido
CMLP	Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL
CR	Coats-Redfern
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios-X
E _a	Energia de ativação
ESPEC	Laboratório de Espectroscopia
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GS	Grau de substituição
HCl	Ácido clorídrico
HM	Horowitz-Metzger
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X
LMEM	Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH	Hidróxido de sódio
NPAL1	Nanopartículas de amido reticulado e esterificado com cloreto de lauroíla 1:1 (m/v)
NPAL2	Nanopartículas de amido reticulado e esterificado com cloreto de lauroíla 1:2 (m/v)
NPAP1	Nanopartículas de amido reticulado e esterificado com cloreto de palmitoíla 1:1 (m/v)
NPAP2	Nanopartículas de amido reticulado e esterificado com cloreto de palmitoíla 1:2 (m/v)
NPS	Nanopartículas

R ²	Coeficiente de correlação
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear - ¹³ C
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear – ¹ H
TGA	Análise Termogravimétrica
DTG	Termogravimetria derivada
THF	Tetrahidrofurano
TMFS	Trimetafosfato de sódio
T _{onset}	Temperatura onset
T _{max}	Temperatura máxima de degradação
VK	Van-Krevelen

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	DESENVOLVIMENTO	17
2.1	Amido	17
2.1.1	Fonte	17
2.1.2	Composição e estrutura	17
2.1.3	Cristalinidade	19
2.2	Modificação do amido	21
2.2.1	Modificação química	21
2.2.1.1	Esterificação	21
2.2.1.2	Reticulação	24
2.1.4	Nanopartículas de amido	25
2.1.5	Degradação térmica do amido	26
3	OBJETIVOS	28
3.1	Objetivo geral	28
3.2	Objetivos específicos	28
4	MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1	Material	29
4.2	Métodos	29
4.2.1	Modificação química do amido de mandioca	29
4.2.2	Teste de Solubilidade	30
4.2.3	Preparação de NPS de amido reticulado	30
4.2.4	Modificação química das NPS de amido de mandioca reticulado	30
4.2.5	Determinação do grau de substituição	31
4.2.6	Caracterização	32
4.2.6.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	32
4.2.6.2	Difração de raios-X (DRX)	32
4.2.6.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	32

4.2.6.4	Termogravimetria (TGA).....	33
4.2.6.5	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) – ¹³ C/CP-MAS	33
4.2.6.6	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) – ¹ H/CP-MAS.....	33
4.2.7	Modelos cinéticos.....	33
4.2.7.1	Método de Coats-Redfern (CR).....	35
4.2.7.2	Método de Broido (BR).....	36
4.2.7.3	Método de Horowitz-Metzger (HM)	36
4.2.7.4	Método de Van Krevelen (VK).....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	Modificação química do amido de mandioca	38
5.2	Caracterização do amido de mandioca modificado com cloretos de ácido	40
5.2.1	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
5.2.2	Ressonância magnética nuclear ¹³C	42
5.2.3	Ressonância magnética nuclear ¹H.....	47
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
5.2.5	Difração de raios-X (DRX)	52
5.2.6	Termogravimetria (TGA).....	53
5.2.7	Teste de Solubilidade	56
5.3	NPS esterificadas de amido reticulado	58
5.4	Caracterização das NPS esterificadas de amido reticulado	59
5.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
5.4.2	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	61
5.4.3	Difração de raios-X (DRX)	64
5.4.4	Termogravimetria (TGA).....	65
5.4.5	Cinética de degradação térmica do amido nativo e esterificado.....	67
5.4.6	Cinética de degradação térmica das NPS esterificadas de amido reticulado.....	70
6	CONCLUSÃO.....	73

REFERÊNCIAS	74
ANEXOS.....	81
ANEXO A – Gráficos obtidos através do método de Coats-Redfern e ajustes lineares para os materiais	82
ANEXO B – Gráficos obtidos através do método de Broido e ajustes lineares para os materiais.....	88
ANEXO C – Gráficos obtidos através do método de Horowitz-Metzger e ajustes lineares para os materiais	93
ANEXO D – Gráficos obtidos através do método de Van Krevelen e ajustes lineares para os materiais	99

1 INTRODUÇÃO

O amido é um polímero natural, proveniente de fontes renováveis, totalmente biodegradável, biocompatível e de baixo custo, podendo ser utilizado na formulação de filmes termoplásticos, nano e micropartículas. Estas características o tornam interessante para aplicações na área biomédica, farmacêutica, alimentícia, entre outras. Porém, uma de suas características, a hidrofiliabilidade devido a presença de muitas hidroxilas na estrutura do amido, pode ser uma barreira para a utilização deste polissacarídeo e algumas aplicações industriais.

Devido a este problema, a modificação química é uma técnica que tem sido estudada e utilizada para proporcionar novas ou melhores características físico-químicas, mecânicas e térmicas ao amido, além da modificação genética, enzimática e física que também são utilizadas. A inserção de grupos hidrófobos laterais, provenientes de cloretos de ácido graxo, nas cadeias de amido, através das hidroxilas, tem se mostrado como uma alternativa para a melhora destas propriedades (NAMAZI; FATHI; DADKHAH, 2011; SIMI; ABRAHAM, 2007).

Algumas rotas de obtenção de amido com cadeias laterais já foram testadas, como: reação com ácido linoleico sob alta temperatura (KAPUSNIAK; SIEMION, 2007), com cloretos de ácido em solução de cloreto de lítio e N,N-dimetilacetamida (VANMARCKE et al, 2017) e com éster metílico em solução de DMSO (BARRIOS et al, 2013), e foram bem sucedidas.

Neste trabalho, a modificação química do amido, por reação de esterificação e reticulação, foi realizada utilizando duas abordagens:

1. Modificação química do amido de mandioca por esterificação com cloretos ácidos (de palmitoíla e de lauroíla) e análise da influência da concentração e do tipo de cloreto ácido nas propriedades do material modificado;

2. Obtenção de nanopartículas esterificadas de amido de mandioca reticulado e o estudo da influência da inserção de novas cadeias nas características morfológicas e físico-químicas.

Para os dois materiais obtidos foi avaliado o mecanismo de degradação térmica, visto que processos industriais para a obtenção de novos materiais (embalagens, alimentos, transportes de substâncias ativas) frequentemente utilizam temperatura elevada para o processamento da matéria prima, como, por exemplo extrusão e injeção.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Amido

2.1.1 Fontes

Na forma de grânulos e de cor branca, o amido pode ser encontrado em vários tipos de plantas, como cereais (milho, arroz, trigo, cevada e aveia), raízes (batata doce, mandioca e inhame), tubérculos (batatas), caules (sagu) e sementes de leguminosas (ervilha e feijão). Entre estes, a mandioca é uma das principais fontes de amido comercial (SWINKELS, 1985).

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é produzida em regiões tropicais e subtropicais da Ásia, África e América Latina e é considerada a terceira fonte mais importante de calorias. Também conhecida como tapioca ou yuca, sua produção mundial, em 2016, foi de aproximadamente 280 milhões de toneladas, sendo o Brasil um dos maiores produtores (FAO, 2018). Devido a algumas vantagens agronômicas (resistência a seca e a condições climáticas adversas, produtividade em solos pobres e flexibilidade de plantio durante todo o ano), ser de fonte renovável, biodegradável e de baixo custo, esta raiz possui diversas aplicações (ZHU, 2015), como: produção de biodiesel (LU; DING; WU, 2011), embalagem de alimentos (TUMWESIGYE; OLIVEIRA; SOUSA-GALLAGHER, 2016), material para a construção civil (VILLAMIZAR et al, 2012), *scaffolds* para regeneração óssea (NOURMOHAMMADI; GHAEI; LIAVALI, 2016), absorvente para remoção de corante (DE AZEVEDO et al, 2017) e na agricultura para liberação de fertilizante (XIAO et al, 2017).

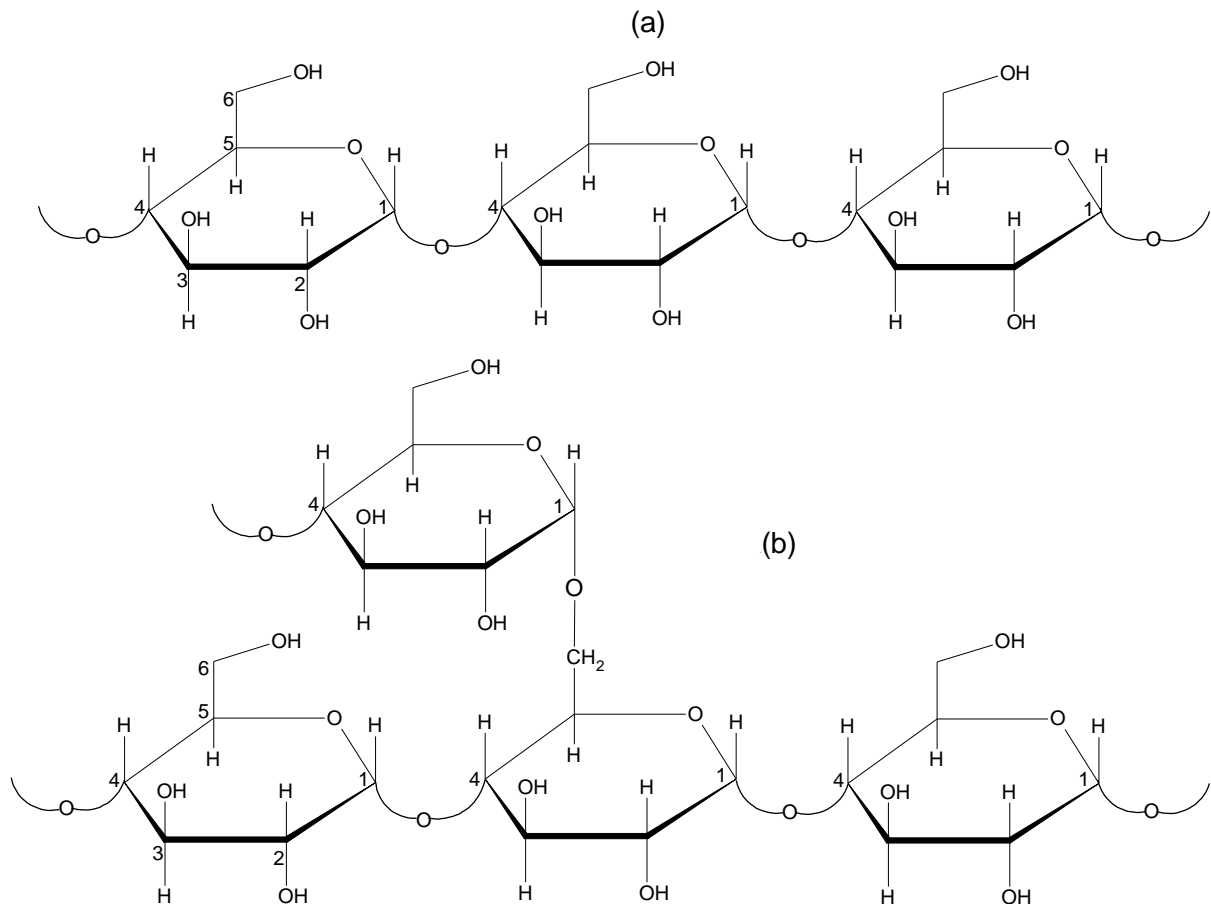
2.1.2 Composição e estrutura

O amido é um polissacarídeo composto, principalmente, por amilose e amilopectina, que estão presentes em quantidades que variam entre 18 - 33% e 72 - 82% respectivamente. Porém, alguns genótipos mutantes de milho, cevada e arroz contêm 70% de amilose, enquanto que outros genótipos, conhecidos como cerosos, contêm menos de 1% de amilose (BULÉON et al, 1998).

A amilose e a amilopectina (Figura 1) possuem propriedades e

estruturas diferentes. Amilose é uma cadeia longa, linear, que contém, em média, 99% de ligações α -(1 \rightarrow 4). Cada cadeia possui aproximadamente 200 a 700 resíduos de glicose e peso molecular próximo a 32400 – 113400 g/mol. A amilopectina possui cadeia ramificada, composta por 95% de ligações α -(1 \rightarrow 4) e 5% de ligações α -(1 \rightarrow 6); suas cadeias são menores comparadas às da amilose, de 18 a 25 unidades de comprimento. Ambas as estruturas variam em tamanho, forma e estrutura dependendo de sua origem botânica. (TESTER et al., 2004).

Figura 1. Representação das cadeias de (a) amilose e (b) amilopectina



Fonte: adaptado de Junior (2008)

Além destes componentes principais, o amido possui outros componentes minoritários, como proteínas, lipídios, pentosanas e minerais (fósforo e sílica). Destes, as proteínas e os lipídios estão presentes em maiores quantidades e suas proporções dependem da origem botânica do amido e do seu grau de purificação durante a extração (BALDWIN, 2001). A quantidade de proteína

encontrada varia entre 0,1-0,7 % em peso, enquanto que podem ser encontrados até 1,5 % de lipídios, especialmente em amidos de cereais, na forma de ácidos graxos livres e lisofosfolipídeos (PÉRES; BERTOFT, 2010).

2.1.3 Cristalinidade

Os grânulos de amido são compostos por anéis concêntricos, ou anéis de crescimento. A existência destas estruturas apontam que o amido seja depositado diariamente e que o material sintetizado esteja depositado na superfície, permitindo que os grânulos cresçam. A primeira camada, no centro, é chamada de hiliun (Figura 2) e é menos organizada que o restante do grânulo. Estes anéis são constituídos por regiões cristalinas e amorfas, permitindo a classificação do amido como um material semicristalino (Figura 2) (OATES, 1997).

Boa parte da região cristalina é composta por amilopectina, apesar de também possuir partes de moléculas de amilose. A estrutura cristalina possui uma quantidade fixa de moléculas de água, enquanto que isto pode variar na estrutura amorfa, dependendo da atividade de água do ambiente (PERDOMO et al, 2009).

O amido nativo contém cerca de 15 a 45% de material cristalino (OATES, 1997; PARKER; RING, 2001). A cristalinidade ocorre nos arranjos ordenados da amilopectina, através do entrelaçamento de cadeias adjacentes no mesmo ramo de ramificação ou entre grupos adjacentes em três dimensões (cadeias A e B), formando dupla hélice (Figura 2). A região amorfa é composta pelos pontos de ramificação das cadeias laterais da amilopectina e pela amilose (Figura 2X e 2Y) (OATES, 1997).

Figura 2. Organização das cadeias de amilopectina

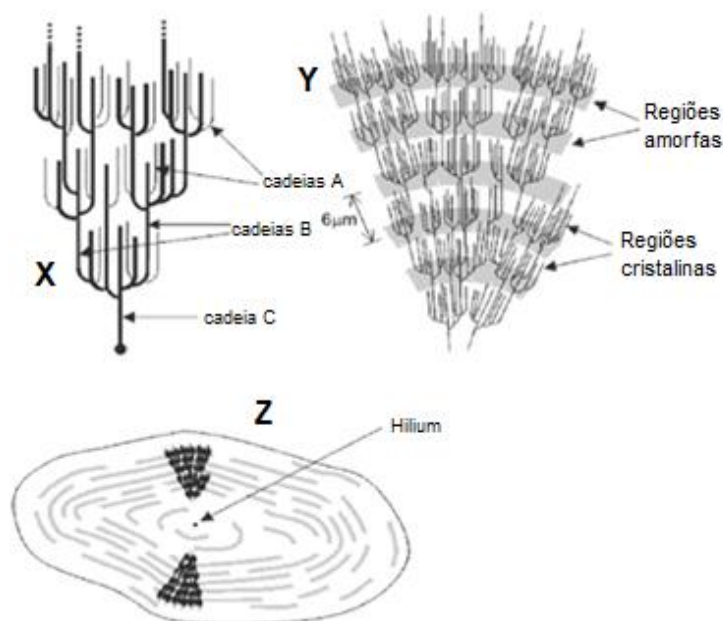


Figura 2X) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. Figura 2Y) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. Figura 2Z) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro (Hilium)

Fonte: Denardin e Da Silva (2008)

O amido possui três polimorfos cristalinos que recebem as classificações A, B ou C, que são similares em suas formas estruturais, porém diferem no conteúdo de água e na configuração das duplas hélices (OATES, 1997). O amido tipo A, que ocorre na maioria dos cereais, é composto por duas cadeias de 12 resíduos de glicose arranjadas em dupla hélices no sentido anti-horário, organizadas em um arranjo monocíclico, que abriga quatro moléculas de água. O tipo B é composto por unidades celulares formadas por duas duplas hélices em sentido anti-horário organizadas em arranjo hexagonal e abrigam 36 moléculas de águas (OATES, 1997; PARKER; RING, 2001). O tipo C, encontrado em algumas raízes e sementes, é um modelo intermediário entre os tipos A e B e pode ter maior semelhança com um dos dois tipos (ELIASSON, 1996; ELIASSON, 2004 apud DENARDIN; DA SILVA, 2008).

2.2 Modificação do amido

O uso do amido na indústria tem sido limitado por conta de algumas de suas características, como baixa resistência à umidade, alta viscosidade e incompatibilidade com alguns polímeros hidrofóbicos. Além destes, a hidrofiliabilidade, por conta dos diversos grupos hidroxila presentes na molécula, pode ser uma restrição na utilização do amido para a criação de materiais que o utilizam como matéria prima (SIMI; ABRAHAM, 2007).

Com isso, algumas estratégias têm sido criadas para ultrapassar estas barreiras, como a alteração das propriedades físico-químicas do amido de forma química, física, enzimática e genética (JOBILING, 2004).

2.2.1 Modificação química

Para melhorar características como a hidrofiliabilidade, a derivatização química tem sido explorada para produzir materiais resistentes à água. Posto isto, é possível obter amidos com uma extensa variedade de propriedades, dependendo da natureza do substituinte empregado e do grau de substituição obtido na modificação (FANG; FOWLER; HILL, 2002).

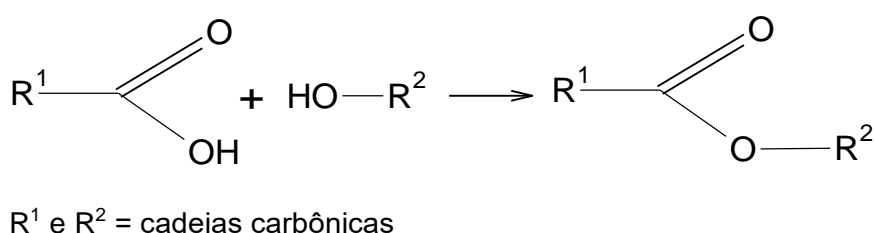
A esterificação, uma das formas de derivatização, tem se destacado por ser uma reação que pode ser realizada em condições brandas de temperatura e pressão, e por permitir a obtenção de material com propriedades variadas, dependendo do grau de modificação obtido e da cadeia inserida após a reação (XIE; WANG, 2011).

2.2.1.1 Esterificação

A esterificação do amido é uma reação eficiente, que introduz na molécula de amido, diferentes grupos laterais, como grupos hidrófobos, que conferem, a este polissacarídeo, uma natureza anfifílica, dando-lhe um amplo espectro de aplicações, como amido resistente para nutrição (MEI et al, 2015), emulsificante particulado (TAN et al, 2012) e transporte de fármaco (NAJAFI; BAGHAIE; ASHORI, 2015).

Éster é o nome dado a um derivado do ácido carboxílico, pois difere do ácido somente na natureza do grupo que substitui o grupo OH do mesmo (Figura 3) (BRUICE, 2006). A síntese desses compostos pode ser realizada através de reação de ácido (KAPUSNIAK; SIEMION, 2007) ou cloretos de ácido (VANMARCKE et al, 2017; BARRIOS et al, 2013) com álcoois ou com éster metílico (BARRIOS et al, 2013).

Figura 3. Representação da reação de esterificação



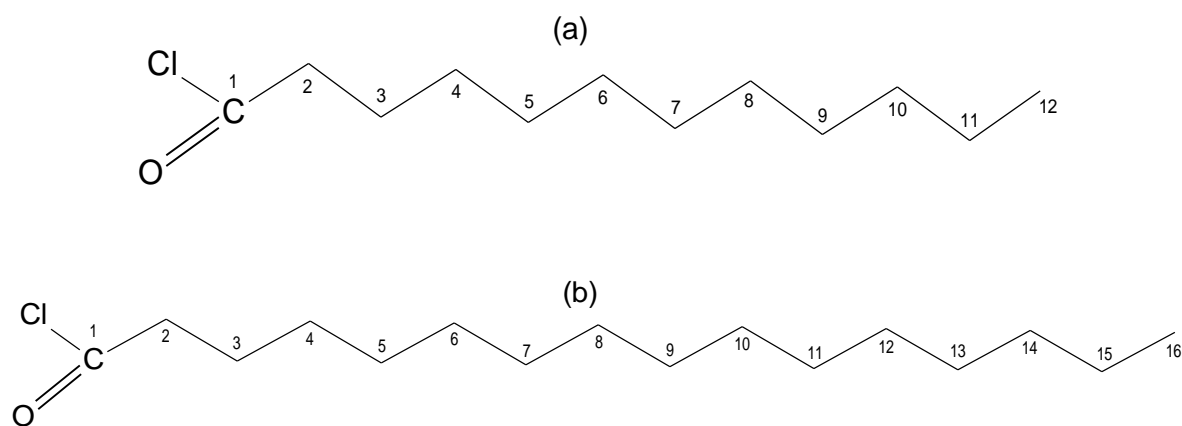
Fonte: próprio autor

A produção de ésteres de amido com cadeias médias e longas de ácidos graxos saturados permitem a obtenção de materiais poliméricos sustentáveis, pois além de possuírem característica hidrofóbica, são constituídos inteiramente de materiais de origem natural (WINKLER; VORWERG; WETZL, 2013).

Ácidos graxos (AG) são ácidos carboxílicos, geralmente monocarboxílicos, que foram inicialmente separados de fontes naturais e podem ser representados pela forma RCO₂H. Na maior parte destes ácidos, o grupamento R, região apolar, é uma cadeia carbônica longa, sem ramificações, com número par de átomos de carbono, contendo ou não saturações (CURI et al, 2001).

Na Figura 4 estão representadas as fórmulas estruturais dos cloretos de lauroíla e palmitoíla utilizados neste trabalho.

Figura 4. Fórmula estrutural do (a) cloreto de lauroíla e (b) cloreto de palmitoíla



Fonte: próprio autor

Recentemente, alguns trabalhos tem desenvolvido técnicas de modificação de polissacarídeos com ácidos graxos, ou seus derivados, para a obtenção de materiais de origem natural com melhores propriedades térmicas e mecânicas para uso industrial (WINKLER et al, 2014), veiculação de substâncias em sistemas biológicos (DI FILIPPO et al, 2016) e uso agrícola (ZHANG et al, 2014).

Sagar e Merrill (1995) esterificaram amido com alto teor de amilose (70%) com três diferentes cloretos de ácido (butirato, valerato e hexanoato). A modificação foi realizada em presença de piridina e dioxano e os ácidos foram misturados previamente com tolueno para serem adicionados ao meio reacional. Com esta metodologia, os autores obtiveram um material hidrofóbico e com alto grau de substituição (>2,8). Os autores também concluíram que, quanto maior a cadeia hidrofóbica inserida, menor a viscosidade do material.

A esterificação do amido com biocatalisadores também é utilizada, como realizado por Zarski e colaboradores (2016), quando o amido foi parcialmente gelatinizado e esterificado com ácido oleico, na presença de uma lipase imobilizada de um fungo. O maior grau de substituição obtido foi de 0,22. Na análise de Difração de raio X (DRX) ficou claro que a estrutura cristalina do amido foi alterada com a gelatinização, e após a esterificação, não havia mais sinais da estrutura ordenada, ficando claro que a substituição das hidroxilas pelo ácido oleico afetou a estrutura original. Nas imagens de Microscopia Eletrônica de

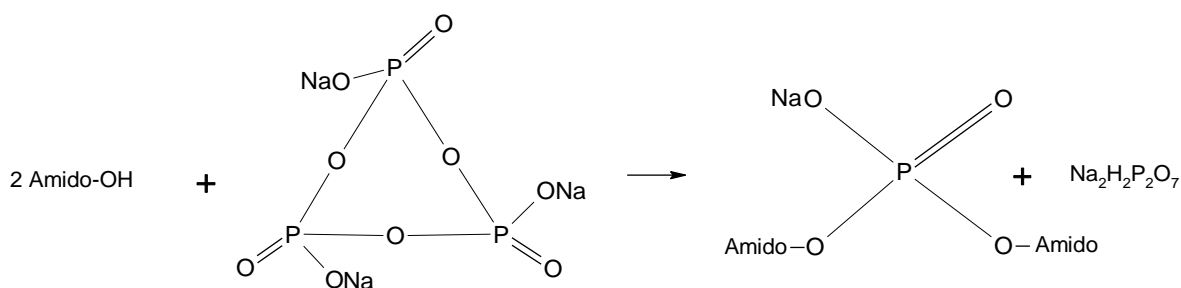
Varredura (MEV), também foram observadas mudanças, com a perda do formato oval dos grânulos do amido e surgimento de uma estrutura aglutinada após a esterificação.

2.2.1.2 Reticulação

A reticulação química é utilizada para inserir ligações intra e intermoleculares em locais aleatórios nas cadeias de amido, estabilizando e reforçando sua estrutura. Esta reação normalmente é realizada com reagentes multifuncionais, capazes de formar ligações éter ou éster entre os grupos hidroxila do amido. Entre os principais reagentes utilizados na reticulação do amido estão o trimetafosfato de sódio, fosfato monossódico, tripolifosfato de sódio, glutaraldeído e epícloridrina (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007).

O trimetafosfato de sódio (TMFS) é um dos reagentes mais utilizados para a reticulação de polissacarídeos, como o amido, principalmente por ser um reagente sólido seguro e atóxico, que é aprovado por agências internacionais de regulação, como a Food and Drug Administration (FDA) (RAFE; RAZAVI, 2017).

Figura 5. Reação do amido com trimetafosfato de sódio



Fonte: adaptado de Iurckevicz (2014)

Ren e colaboradores (2016) realizaram dupla modificação no amido. Primeiramente realizaram reticulação, com hexametáfosfato de sódio e glutaraldeído, e, em seguida, esterificaram os nanocristais reticulados. Os autores verificaram que o amido reticulado e esterificado é mais hidrofóbico, quando comparado com amido que foi submetido a uma única modificação.

Há evidências também de que a estabilidade térmica do amido

misturado a outros polissacarídeos, como a pectina, pode ser melhorada com a adição de TMFS como reticulante. Uma porcentagem menor de massa é decomposta abaixo de 400 °C e a massa residual se decompõe acima de 900 °C, resultados esses que não são obtidos quando ambos polissacarídeos são misturados fisicamente (CARBINATTO et al, 2012).

2.1.4 Nanopartículas de amido

As nanopartículas de amido, além de serem biodegradáveis e biocompatíveis, podem ser produzidas de diversas formas, através de precipitação em um não solvente (SAARI et al, 2017), tratamento ultrassônico seguido de precipitação (CHANG et al, 2017), hidrólise enzimática (SUN et al, 2014), precipitação em microemulsão (CHIN et al, 2014) e precipitação em um não solvente (EL-FEKY et al, 2015).

Além do crescente aumento de interesse em nanomateriais e da biodegradabilidade viabilizada pelo amido, a utilização de nanopartículas de amido também pode melhorar as propriedades mecânicas do material no qual ele é aplicado (KIM; PARK; LIM, 2014).

Várias utilizações de nanopartículas de amido podem ser citadas. Nanocompósitos (KRISTO; BILIADERIS, 2007), que são matrizes poliméricas reforçadas com partículas nanométricas, estabilizador de emulsão (LI; SUN; YANG, 2012), transporte de fármacos (SANTANDER-ORTEGA et al, 2010) e filmes para embalagens (GARCÍA et al, 2009).

Nanopartículas de amido reticulado com TMFS são ótimos materiais para incorporação de fármacos, principalmente os catiônicos, por conta dos fosfatos aniônicos inseridos na estrutura através da reticulação, que possuem afinidade com as cargas positivas destas substâncias. Por isto, o grau de substituição obtido na reticulação com TMFS pode ser um fator importante na quantidade de fármaco incorporada (LI et al, 2009).

2.1.5 Degradação térmica do amido

Processos industriais de produção de alimentos e de materiais termoplásticos, misturas e compósitos, usando amido como matéria-prima, requerem temperaturas relativamente altas. Por isso, estudos de estabilidade térmica de alguns polissacarídeos, como o amido, têm sido realizados, principalmente com o objetivo de identificar o mecanismo de quebra das cadeias, formação de produtos voláteis e energia de ativação (MARQUES et al, 2006).

Muitos são os métodos utilizados para o estudo da estabilidade térmica e decomposição dos materiais. O TGA ou análise termogravimétrica é uma técnica qual a amostra é submetida a uma temperatura e atmosfera controladas e a perda de massa é monitorada em função da temperatura ou do tempo. A termogravimetria derivada, DTG, fornece informações acerca das taxas de volatilização e decomposição. Cada etapa da perda de massa corresponde a um pico da curva de DTG e representa um evento em um intervalo de temperatura específico na qual a taxa de perda de massa é máxima (LIU et al, 2013).

A TGA tem sido amplamente utilizada no estudo da estabilidade térmica e cinética de degradação térmica do amido, seus derivados e outros polissacarídeos, pois fornece informações importantes, como: energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem da reação (GUINESI et al, 2006; MARQUES et al, 2006; ALVAREZ; VÁZQUEZ, 2004).

Ao aquecer amido ou seus componentes, amilose e amilopectina, ocorrem modificações e degradação da estrutura molecular. A extensão dessas alterações depende da temperatura e do tempo a que são submetidos e, sob condições extremas, podem perder completamente a sua característica de carboidrato (GREENWOOD, 1967).

A pirólise, reação de decomposição sob altas temperaturas, é sempre acompanhada pela produção de produtos voláteis. As proporções e complexidade química destes dependem da severidade das condições experimentais. Porém, sob baixa pressão, mesmo em temperaturas abaixo de 100 °C, água é liberada e a diferenciação entre os processos de desidratação e decomposição se torna difícil. Em temperaturas mais altas, a degradação pode ser complicada pelos eventos de rearranjos intramoleculares e reações secundárias. A

presença de pequenas quantidades de materiais inorgânicos também pode influenciar no rumo da reação (GREENWOOD, 1967).

Dependendo do tempo e da temperatura de processamento, a degradação do material pode ocorrer em menor ou maior grau, e os diferentes produtos formados podem comprometer as propriedades físicas, organolépticas e mecânicas do produto. Estudos sobre o mecanismo de degradação térmica do amido e como a extensão da degradação térmica é influenciada pelas modificações realizadas são importantes para definir as condições de processamento e as aplicações tecnológicas do produto (JANKOVIC, 2013).

Diante do exposto, modificações químicas, reticulação e esterificação, para obtenção de nanopartículas hidrofóbicas, foram realizadas, na tentativa de obter amido de mandioca com características diferentes das encontradas na matéria prima. Estas modificações se tornam necessárias, uma vez que algumas destas características, como hidrofobicidade e resistência térmica, podem ser obstáculos para a utilização deste polissacarídeo em algumas aplicações.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Modificar quimicamente o amido de mandioca por reação de esterificação e obter nanopartículas esterificadas de amido de mandioca reticulado.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o amido de mandioca nativo;
- Modificar quimicamente o amido de mandioca com cloretos de ácido graxo (lauroíla e palmitoíla);
- Caracterizar o amido modificado por Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C e ^1H), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), solubilidade e grau de substituição por titulação;
- Obter nanopartículas esterificadas com cloretos de ácido graxo (lauroíla e palmitoíla) de amido de mandioca reticulado (NPS);
- Caracterizar as nanopartículas obtidas por TGA, FTIR, DRX, MEV e quanto ao grau de substituição por titulação;
- Realizar estudo da cinética de degradação térmica dos amidos modificados e das nanopartículas

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

O amido de mandioca (AM) foi adquirido em um supermercado da região de Londrina (Yoki, Paranavaí-PR) e antes de ser utilizado foi seco em estufa retilínea (Fanem, Brasil) a 60 °C, por 24 horas.

Cloreto de palmitoíla ($C_{16}H_{31}OCl$), cloreto de lauroíla ($C_{12}H_{23}OCl$), hidróxido de sódio (NaOH), dimetilsulfóxido (DMSO) e trimetafosfato de sódio ($Na_3O_9P_3$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA), álcool etílico (C_2H_6O) e polissorbato 80, da Dinâmica (Diadema, SP, Brasil).

4.2 Métodos

4.2.1 Modificação química do amido de mandioca

A esterificação do AM com ácido graxo foi realizada conforme descrito por Namazi et al. (2011), porém com a utilização da base para gelatinização em uma concentração reduzida. Em balança analítica AY-220 (Shimadzu, Japão) foi pesado 1,0000g de amido, adicionado em 10,0 ml de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1667M, em temperatura ambiente. A solução foi agitada em agitador magnético K40-1820H (Kasvi, Brasil) por 20 minutos. Os ácidos graxos (cloreto de lauroíla ou palmitoíla) foram adicionados à solução gota a gota, sob agitação constante e temperatura ambiente. A mistura reacional foi agitada por 2 horas e ao final deste período precipitada com 20,0 ml de etanol. O material foi centrifugado em centrífuga Centribio 80-2B por 20 minutos a 4000 rpm. O sobrenadante foi descartado. A purificação do material foi realizada com etanol em extrator Soxhlet por 24 horas para remover o excesso de reagente. Após purificação, o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e macerado. As quantidades de ácido graxo utilizadas na reação foram: amido:cloreto de lauroíla 1:1 (m/v) (AL1), amido:cloreto de lauroíla 1:2 (m/v) (AL2), amido:cloreto de palmitoíla 1:1 (m/v) (AP1) e amido:cloreto de palmitoíla 1:2 (m/v) (AP2). O rendimento da reação foi obtido pela equação 1:

$$\% \text{Produto} = \frac{\text{massa de amido esterificado recuperado}}{\text{massa amido nativo} + \text{massa ácido graxo}} \times 100$$

Equação 1

4.2.2 Teste de solubilidade

Os testes de solubilidade foram realizados para o amido de mandioca nativo e para os produtos obtidos após a reação de esterificação. Foram utilizados solventes com diferentes parâmetros de solubilidade (temperatura de ebulição e constante dielétrica), como: clorofórmio, dimetilsulfóxido (DMSO), etanol, água e tetrahidrofurano (THF), com o objetivo de verificar quais solventes poderiam ser utilizados na etapa de formação das nanopartículas.

Uma quantidade de cada amostra (0,1000 g) foi adicionada em 8,0 mL (0,8%) de diferentes solventes, em frascos de vidro previamente secos e pesados, agitados manualmente e fotografados com câmera COOLPIX L110 (Nikon, Japão) após: 30 minutos, 2 horas, 8 horas, 24 horas, 48 horas e 5 dias.

4.2.3 Preparação de NPS de amido reticulado

As nanopartículas de amido de mandioca nativo foram preparadas conforme descrito por El-Feky et al. (2015) com algumas alterações. Amido de mandioca (5,000g) foi gelatinizado em 110,0 mL de água contendo 1,5000 g de NaOH. A solução foi mantida sob agitação com agitador mecânico 710 (Fisatom, Brasil) por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida 0,4000 g de Polissorbato 80 (Tween 80) dissolvido em 20,0 mL de água foi adicionado lentamente ao meio reacional e 0,5000 g de TMFS dissolvido em 10,0 ml de água também foi adicionado. A mistura foi mantida sob constante agitação mecânica por 2 horas, à temperatura ambiente. As nanopartículas foram obtidas por precipitação em 100,0 mL de etanol e isoladas por centrifugação durante 20 minutos a 4000 rpm. O precipitado obtido foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

4.2.4 Modificação química das NPS de amido de mandioca reticulado

As nanopartículas de amido de mandioca foram modificadas quimicamente utilizando a mesma metodologia descrita no item 4.2.1 para a

modificação do amido nativo (Namazi et al. 2011), onde 1,000 g de nanopartículas de amido reticulado foi adicionado em 10,0 ml de solução de NaOH 0,1563M, em temperatura ambiente, e a solução foi agitada em agitador magnético a velocidade média por 20 minutos. O ácido graxo selecionado (cloreto de lauroíla ou palmitoíla) foi adicionado à solução gota a gota, sob agitação constante e temperatura ambiente. A mistura reacional foi agitada por 2 horas e, ao final deste período, precipitada com 20,0 ml de etanol. O material foi centrifugado por 20 minutos a 4000 rpm. O sobrenadante foi descartado. A purificação do material foi realizada com etanol em extrator Soxhlet por 24 horas para remover os reagentes em excesso. Após purificação, o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas. As quantidades de ácido graxo utilizadas nas reações foram: NPS de amido:cloreto de lauroíla 1:1 (m/v) (NPAL1), NPS de amido:cloreto de lauroíla 1:2 (m/v) (NPAL2), NPS de amido:cloreto de palmitoíla 1:1 (m/v) (NPAP1) e NPS de amido:cloreto de palmitoíla 1:2 (m/v) (NPAP2).

4.2.5 Determinação do grau de substituição

O grau de substituição foi determinado através do método de titulação descrito por Chi e colaboradores (2008). O amido nativo e os amidos reticulados e esterificados (0,5000 g) foram adicionados em 25 ml de NaOH 0,5 M e agitados por 72 h a 50 rpm, em temperatura ambiente. Após este tempo, foram adicionadas 4 gotas de indicador (fenolftaleína 1%) e a solução foi titulada com ácido clorídrico (HCl) 0,5 M até o ponto de viragem. As titulações foram realizadas em triplicata.

A percentagem de grupos hidrófobos (w) foram calculadas conforme a equação 2:

$$w = \frac{(v_1 - v_2) \times 10^{-3} \times M \times AG}{m} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Com o resultado obtido, pode-se calcular o grau de substituição (GS) com a equação 3:

$$GS = \frac{162w}{AG - (AG - 1)w}$$

Equação 3

Onde: v_1 é o volume de HCl 0,5 M utilizado na titulação da solução de amido nativo; v_2 é o volume de HCl 0,5 M utilizado na titulação das soluções de amido reticulado e esterificado; M é a concentração molar da solução de HCl; m é o peso da amostra; AG é a massa molar do grupo hidrofóbico inserido na cadeia do amido; e 162 é a massa molar de uma unidade de anidroglicose.

4.2.6 Caracterização

4.2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi avaliada por MEV. Utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 200 (FEI, EUA) do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise (LMEM) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL (CMLP). As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e as imagens foram obtidas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV.

4.2.6.2 Difração de Raios-X (DRX)

Para a análise de difração de raios-X utilizou-se o difratômetro X'Pert PRO MPD (PANalytical, Holanda) do Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL (CMLP). Os parâmetros utilizados na análise foram: voltagem e corrente de 40kV e 30mA, intervalo de ângulo 2θ de 2 a 60° , passo angular de $0,05^\circ$ e passo de tempo de $0,05^\circ/s$; dotado de detector pixel, com radiação $CuK\alpha$, na técnica conhecida como θ - 2θ e geometria Bragg Brentano.

4.2.6.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier foi utilizado um espectrômetro IR PRESTIGE-21

(Shimadzu, Japão) do Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL (CMLP). Para a análise, as amostras foram submetidas a alta pressão com brometo de potássio para a obtenção de pastilhas. A resolução utilizada foi de 2 cm^{-1} e escala de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.6.4 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica foi conduzida no intervalo de temperatura entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com velocidade de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ e fluxo de 20 ml de nitrogênio/minuto. Neste ensaio foi empregado o equipamento TGA-50 (Shimadzu, Japão) do Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL (CMLP).

4.2.6.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) - $^{13}\text{C}/\text{CP-MAS}$

Os sinais foram obtidos com o espectrômetro Avance III 400 MHz (Bruker, EUA) do Laboratório de Espectroscopia - ESPEC da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL (CMLP) para carbono (^{13}C), utilizando a técnica de polarização cruzada (CP) no ângulo mágico (MAS).

4.2.6.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) – $^1\text{H}/\text{CP-MAS}$

Os sinais foram obtidos com o espectrômetro Avance III 400 MHz (Bruker, EUA) do Laboratório de Espectroscopia - ESPEC da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL (CMLP) para hidrogênio (^1H). As amostras foram dissolvidas em DMSO na concentração 10% p/v.

4.2.7 Modelos cinéticos

Segundo Liu e colaboradores (2010) a equação fundamental da taxa de degradação utilizada em todos os estudos cinéticos é normalmente descrita segundo a equação 4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad \text{Equação 4}$$

onde k é uma constante e $f(\alpha)$ é modelo de reacional. A equação 4 expressa a taxa de conversão, $d\alpha/dt$, em uma temperatura constante como uma função da perda de massa do reagente e da constante. A taxa de reação é definida por:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad \text{Equação 5}$$

onde m_i é a massa inicial, m_t é a massa no tempo t e m_f é a massa final. A constante k é geralmente descrita pela equação de Arrhenius como:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Equação 6}$$

onde E_a é a energia de ativação (KJ/mol), R é a constante dos gases 8,314 (J/K.mol), A é o fator pré exponencial (min^{-1}) e T (K) é a temperatura absoluta. A combinação das equações 4 e 6 fornece a seguinte relação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad \text{Equação 7}$$

Para uma análise termogravimétrica dinâmica, ao introduzir a taxa de aquecimento, $\beta = dT/dt$, na equação 7, a equação 8 é obtida:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad \text{Equação 8}$$

As equações 7 e 8 são as equações fundamentais de métodos analíticos para calcular os parâmetros cinéticos através dos dados de TGA. A equação 8 também pode ser utilizada na sua forma integral, em condições não-isotérmicas, conforme equação 9:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT$$

Equação 9

Muitos modelos analíticos foram propostos baseados nestas equações fundamentais para obter os parâmetros cinéticos das curvas de TGA e os que foram utilizados são listados a seguir.

4.2.7.1 Método de Coats-Redfern (CR)

Coats e Redfern (1964) propuseram um método integral para a equação, na qual a equação 10 é obtida:

$$\frac{\ln(g(\alpha))}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT_{max}}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT}$$

Equação 10

Onde T_{max} é a temperatura onde a taxa de reação é máxima, R é a constante dos gases, E_a a energia de ativação, A o fator pré-exponencial e T é a temperatura.

Sendo a expressão $g(\alpha)$ dos diferentes mecanismos, representados na Tabela 1, o plot de $\frac{\ln(g(\alpha))}{T^2}$ em função de $1/T$ fornece os parâmetros cinéticos E_a e A pela inclinação e intersecção da reta respectivamente.

Tabela 1. Expressões algébricas para $g(\alpha)$ frequentemente utilizadas em reações cinéticas no estado sólido

Mecanismo	$g(\alpha)$
A2, nucleação e crescimento unidimensional	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3, nucleação e crescimento bidimensional	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4, nucleação e crescimento tridimensional	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
R1, contração unidimensional	α
R2, contração de área	$[1-(1-\alpha)]^{1/2}$
R3, contração de volume	$[1-(1-\alpha)]^{1/3}$
D1, difusão unidimensional	α^2
D2, difusão bidimensional (equação de Valensi)	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
D3, difusão tridimensional (equação de Jander)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4, difusão tridimensional (equação de Ginstling-Brounshtein)	$[1-(2/3)\alpha] - (1-\alpha)^{2/3}$
F1, primeira ordem	$-\ln(1-\alpha)$
F2, segunda ordem	$1/(1-\alpha)$
F3, terceira ordem	$1/(1-\alpha)^2$

Fonte: BIANCHI et al (2010)

4.2.7.2 Método de Broido (BR)

O método integral de Broido (1969) é expressa na seguinte equação:

$$\ln g(\alpha) = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \text{const} \quad \text{Equação 11}$$

O plot de $\ln g(\alpha)$ em função de $1/T$ fornece uma reta cuja inclinação e intersecção corresponde aos parâmetros cinéticos E_a e A .

4.2.7.3 Método de Horowitz-Metzger (HM)

O método de aproximação integral proposto por Horowitz e Metzger (1963) é expresso pela equação:

$$\ln g(\alpha) = \frac{E_a \theta}{RT_{\max}} \quad \text{Equação 12}$$

Onde o gráfico de $\ln g(\alpha)$ em função de θ ($\theta = T - T_{\max}$) fornece uma linha reta cuja inclinação é $\frac{E_a}{R \cdot T_{\max}}$.

4.2.7.4 Método de Van Krevelen (VK)

No método de Van Krevelen (1951) a equação 13 é utilizada:

$$\ln g(\alpha) = \ln B + \left[\frac{E_a}{RT_{\max}} + 1 \right] \ln T \quad \text{Equação 13}$$

Onde,

$$B = \frac{A}{\beta} \left[\frac{E_a}{RT_{\max}} + 1 \right]^{-1} \left[\frac{0,368}{T_{\max}} \right]^{E_a/RT_{\max}} \quad \text{Equação 14}$$

No gráfico de $\ln g(\alpha)$ x $\ln T$ é possível obter os parâmetros cinéticos E_a e A pela inclinação e intersecção da reta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modificação química do amido de mandioca

A Figura 6 mostra a imagem do amido de mandioca modificado com 1,0 e 2,0 mL de cloreto de lauroíla e palmitoíla.

Figura 6. Produtos obtidos após a reação de esterificação do amido de mandioca com os cloretos de lauroíla AL1 e AL2, e cloreto de palmitoíla AP1 e AP2



Tabela 2. Condições de reação da modificação química do amido utilizando NaOH 0,1667 M, 1 g de amido a 25 °C e rendimento obtido

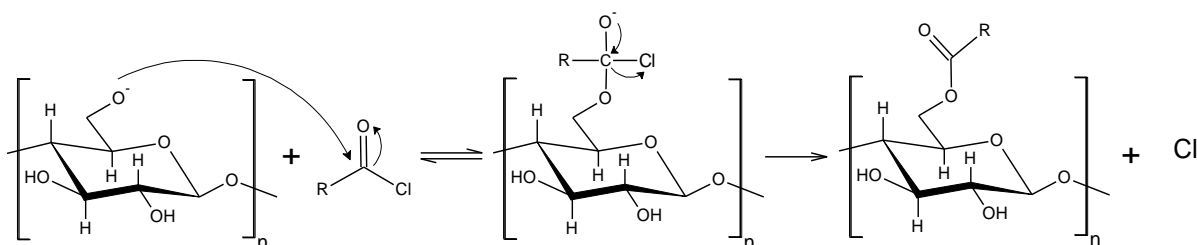
Cloreto de ácido	Nº de carbonos	Quantidade (ml)	Rendimento (%)
Lauroíla	C ₁₂	1,0	50,76 ± 0,83
		2,0	33,49 ± 0,76
Palmitoíla	C ₁₆	1,0	52,60 ± 1,40
		2,0	33,66 ± 0,72

Com a adição dos ácidos graxos, inicialmente, a viscosidade do meio reacional aumentou, sendo necessária agitação manual. Após alguns minutos de agitação manual, observou-se uma diminuição gradual da viscosidade, possibilitando a agitação magnética. O material obtido apresentou coloração branca leitosa e consistência granulosa.

As quantidades de cloreto de ácido utilizadas foram escolhidas levando em consideração o estudo desenvolvido previamente por Namazi e colaboradores (2011), que modificaram quimicamente amidos de batata e milho com os mesmos ácidos graxos e determinaram as quantidades ideais para a reação.

Ao aumentar a quantidade de reagente, de 1,0 para 2,0 mL, observou-se a diminuição do rendimento para os dois reagentes. Os rendimentos máximos obtidos foram de 50,76% para o AL1 e 52,60% para o AP1 (Tabela 2). Namazi e colaboradores (2011) obtiveram 75% de rendimento ao modificar amido de batata com 1,5 mL de cloreto de lauroíla e 85% com 2 mL de cloreto de palmitoíla.

Figura 7. Proposta de mecanismo de reação de esterificação do cloreto de ácido com o amido de mandioca nativo



Fonte: adaptado de Muljana e colaboradores(2010)

As reações de esterificação do amido foram conduzidas com duas quantidades diferentes dos ácidos graxos escolhidos (lauroíla e palmitoíla) para verificar a influência da variação da quantidade empregada no grau de substituição. Na Tabela 3 estão descritos os graus de substituição obtidos das amostras.

Tabela 3. Grau de substituição obtido por titulação

Amostra	% de cadeia hidrofóbica inserida	GS
AL1	13,12	0,11
AL2	25,59	0,25
AP1	21,98	0,17
AP2	24,73	0,19

O maior grau de substituição obtido no amido esterificado com cloreto de lauroíla foi no AL2, 0,25, e no amido esterificado com cloreto de palmitoíla foi no AP2, 0,19. Com estes resultados, observou-se que o aumento da quantidade de ácido graxo no meio reacional aumentou o grau de substituição, em maior escala nos amidos modificados com cloreto de lauroíla e menor escala nos modificados com cloreto de palmitoíla. Em outros trabalhos, foi relatado que a hidrólise sobressai à substituição do grupo acila, devido à baixa miscibilidade em água de cloretos de ácido com cadeias acima de 10 carbonos (NAMAZI et al., 2011; FANG et al., 2004). Considerando o tamanhos das cadeias dos dois ácidos graxos utilizados neste trabalho, cloreto de lauroíla (12 carbonos) e cloreto de palmitoíla (16 carbonos), pode-se presumir que o cloreto de palmitoíla é menos miscível em água do que o cloreto de lauroíla, o que pode ter favorecido a hidrólise e levado a apresentar o menor grau de substituição.

5.2 Caracterização do amido de mandioca modificado com cloretos de ácido

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 8 está representado o Espectro de Infravermelho do Amido de mandioca nativo. Dentre as bandas características do amido podemos salientar aquelas em 3380 cm^{-1} (estiramento OH), 3200 cm^{-1} (ligação de hidrogênio intramolecular), 2931 cm^{-1} (estiramento C-H) (MARQUES et al, 2006; BARRIOS et al, 2013).

Nos espectros de FT-IR dos amidos modificados (Figura 9) podemos salientar novas bandas em aproximadamente 2855 cm^{-1} referente às ligações dos

grupos metilas e metilenos inseridos na cadeia do amido e em 1740 cm^{-1} característico do estiramento da ligação C=O do éster (FANG et al, 2002; JUNISTIA et al, 2008; BARRIOS et al, 2013; VANMARCKE et al, 2017)

Figura 8. Espectro de FTIR de amido de mandioca nativo

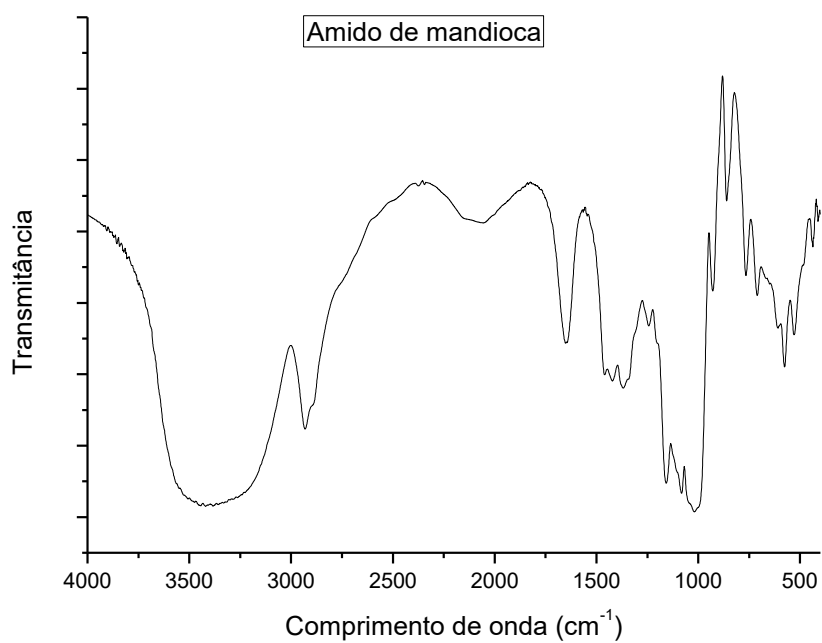
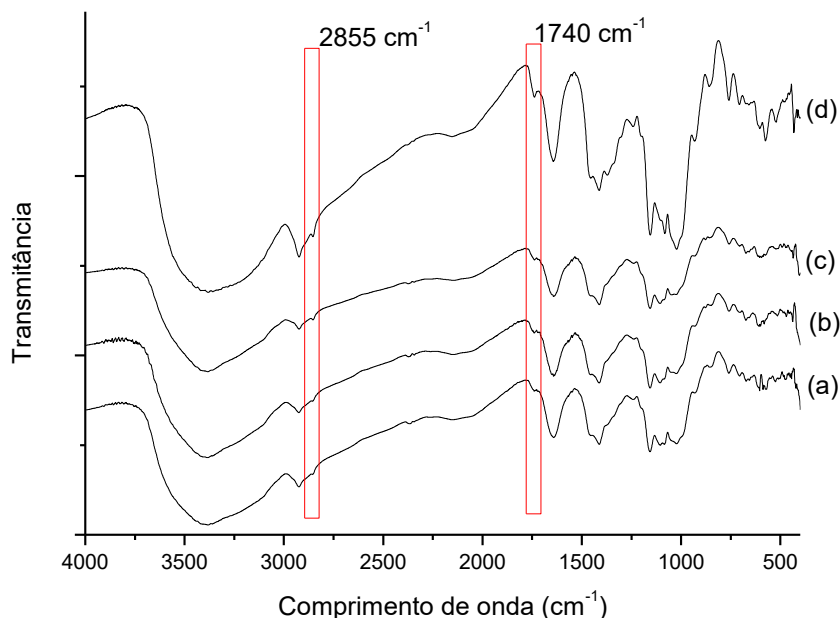


Figura 9. Espectros de FTIR do (a) AL1; (b) AL2; (c) AP1; e (d) AP2



As novas bandas, presentes nos espectros dos produtos modificados e ausentes no espectro do amido nativo, confirmaram que houve esterificação e adição de cadeias carbônicas longas na estrutura do amido. Segundo Aburto et al (1999) a inserção de ésteres pode diminuir a intensidade da banda referente ao estiramento O-H, devido a diminuição da concentração deste grupo na estrutura principal.

O não aparecimento de bandas em 1710 cm⁻¹ e 1780 cm⁻¹, referentes a grupos carbonila, pode ser associada a ausência de ácido graxo e cloreto de ácido graxo, respectivamente, que não reagiram, assim como descrito por Namazi e Dadkhah (2010). Este fato é um indício da pureza do produto obtido e a eficácia do método de Soxhlet para purificação da amostra.

5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear ¹³C

As sinalizações dos prótons da estrutura do amido e das cadeias laterais estão exemplificadas da Figura 10. Na Figura 11 está o espectro de RMN ¹³C do amido de mandioca.

Nos espectros de RMN ^{13}C das amostras de AL1 e AL2, Figuras 12 e 13, é visível um deslocamento químico em 30 ppm associado ao átomo de carbono na posição C-8 e os deslocamentos químicos em 61, 72, 82 e 102 ppm são referentes aos carbonos nas posições C6, C2-5, C4 e C1, respectivamente. Em trabalhos publicados é relatado que quando a esterificação ocorre preferencialmente no carbono C-6, o deslocamento químico característico, em torno de 60 ppm, diminui de intensidade. (PRAKASH; MAHADEVAN, 2008; SINGH et al, 2014)

Figura 12. Espectros de RMN ^{13}C do amido modificado AL1

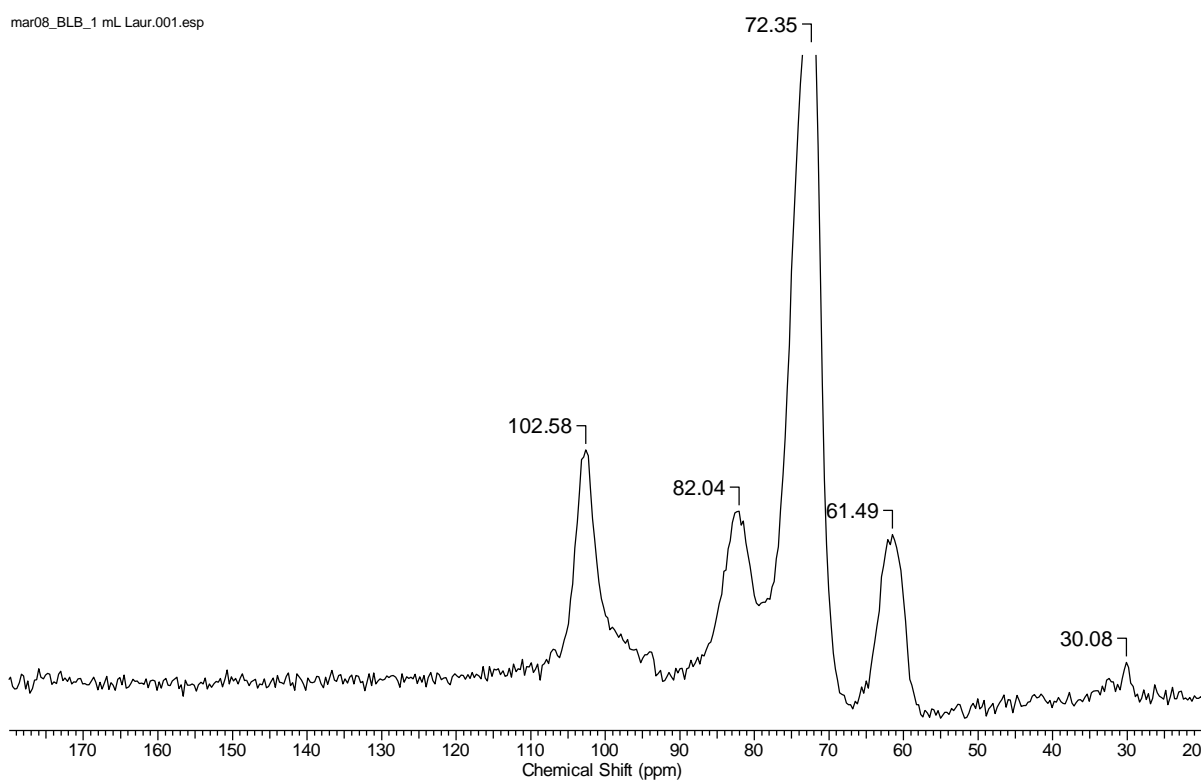
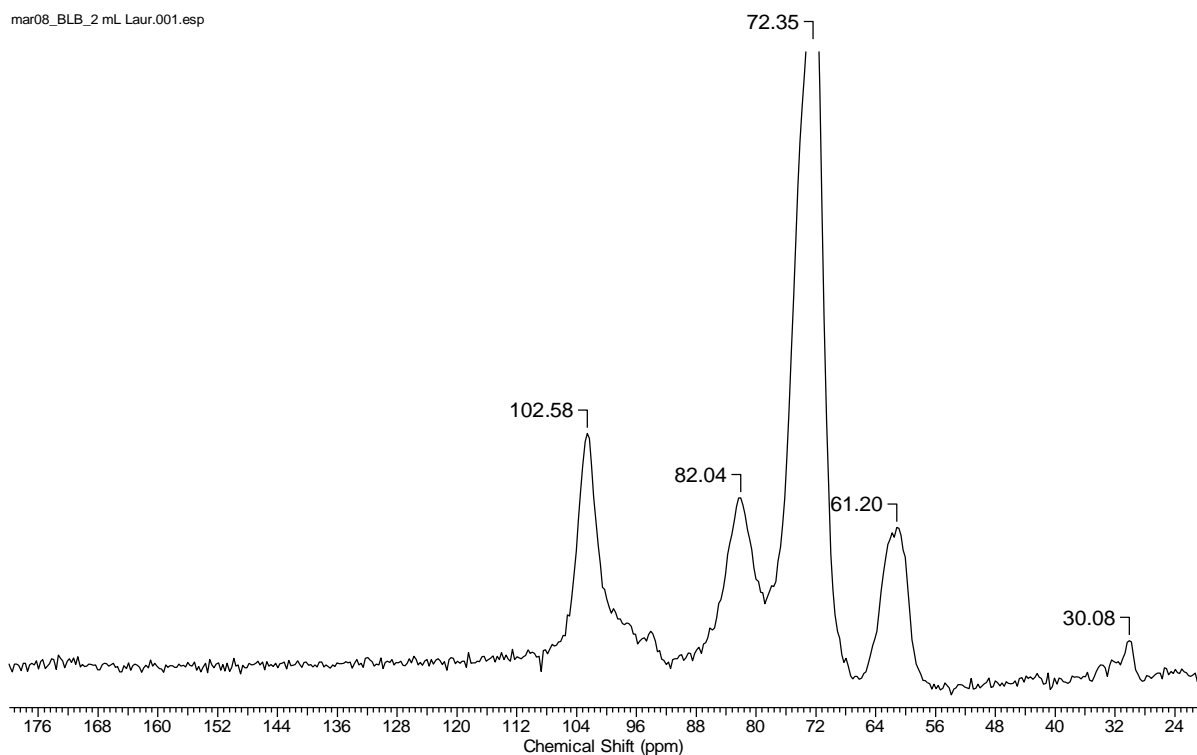


Figura 13. Espectros de RMN ^{13}C do amido modificado AL2

As figuras 14 e 15, referentes a deslocamentos químicos de RMN ^{13}C do AP1 e AP2, mostram deslocamentos químicos referentes a absorção do carbono C-6 em 61 ppm, em 72 ppm referente ao carbono C-2 da estrutura do amido e em 30 ppm referente ao grupo metil adjacente a carbonila do éster. Os resultados obtidos estão de acordo com os descritos por Prakash e Mahadevan (2008) que obtiveram sinais similares após esterificar celulose com cloreto de palmitoíla.

Figura 14. Espectros de RMN ^{13}C do amido modificado AP1

mar07_BLB_1 mL palm.001.esp

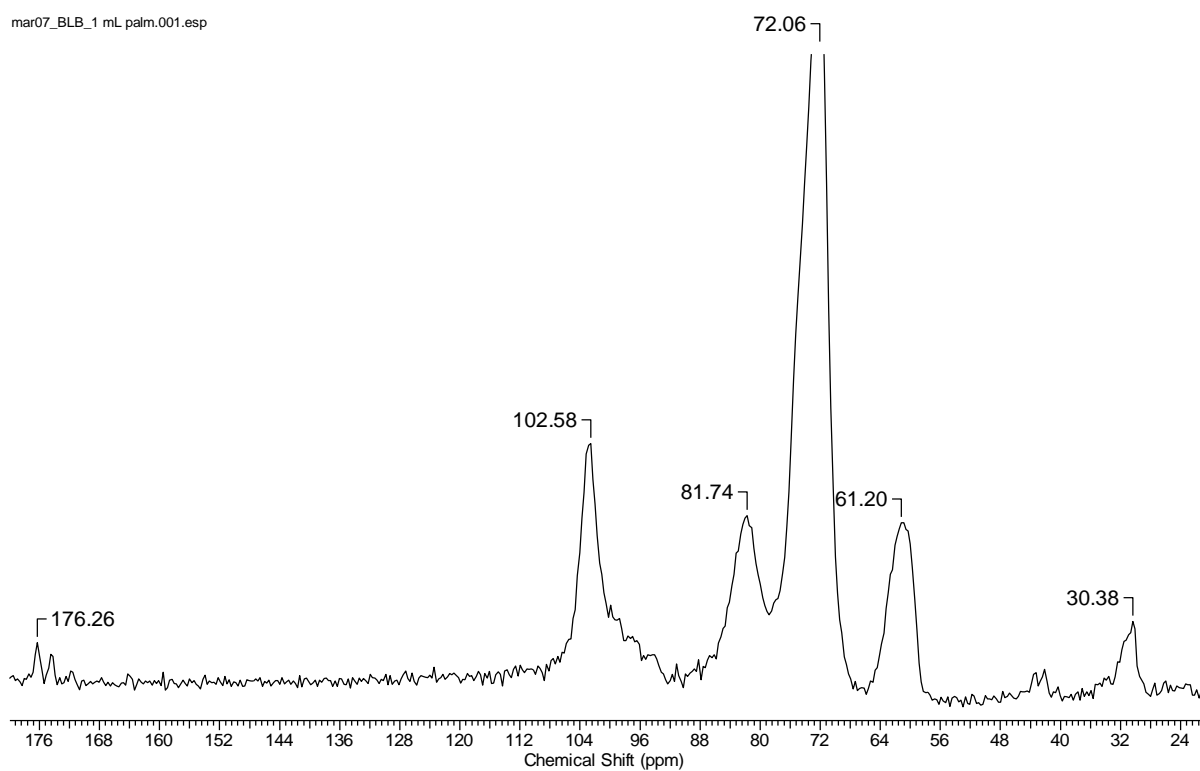
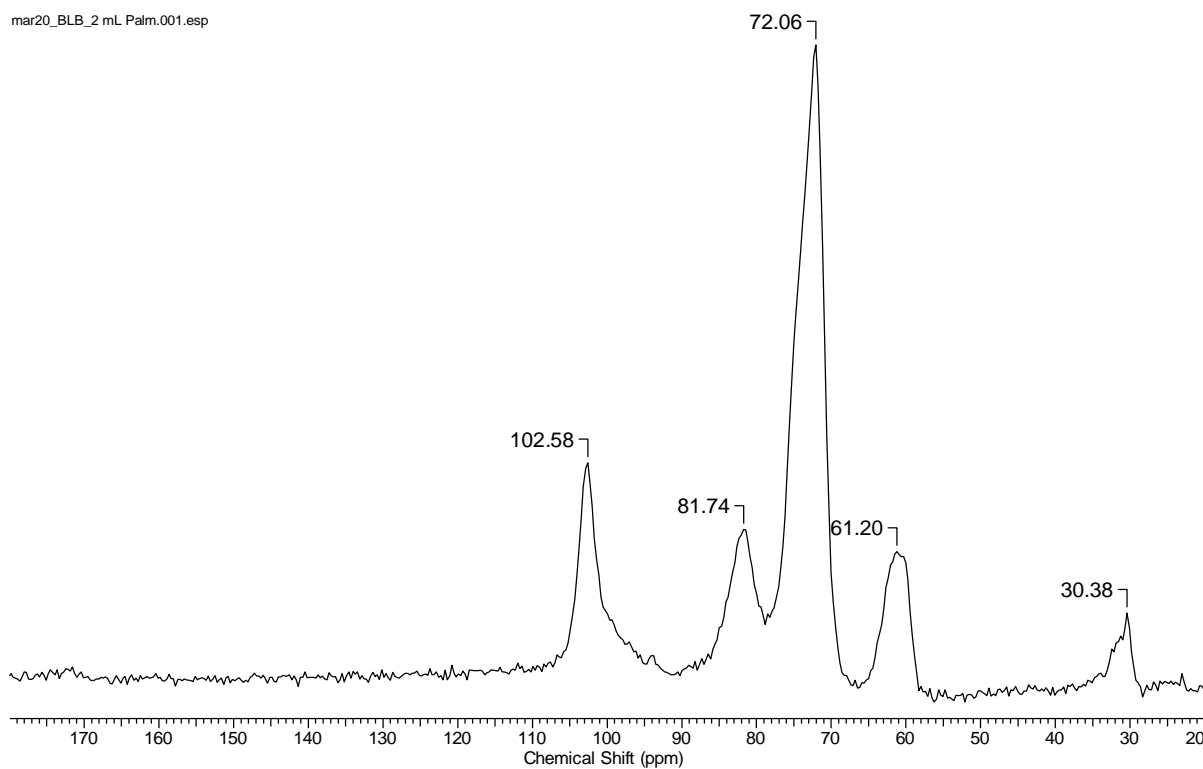
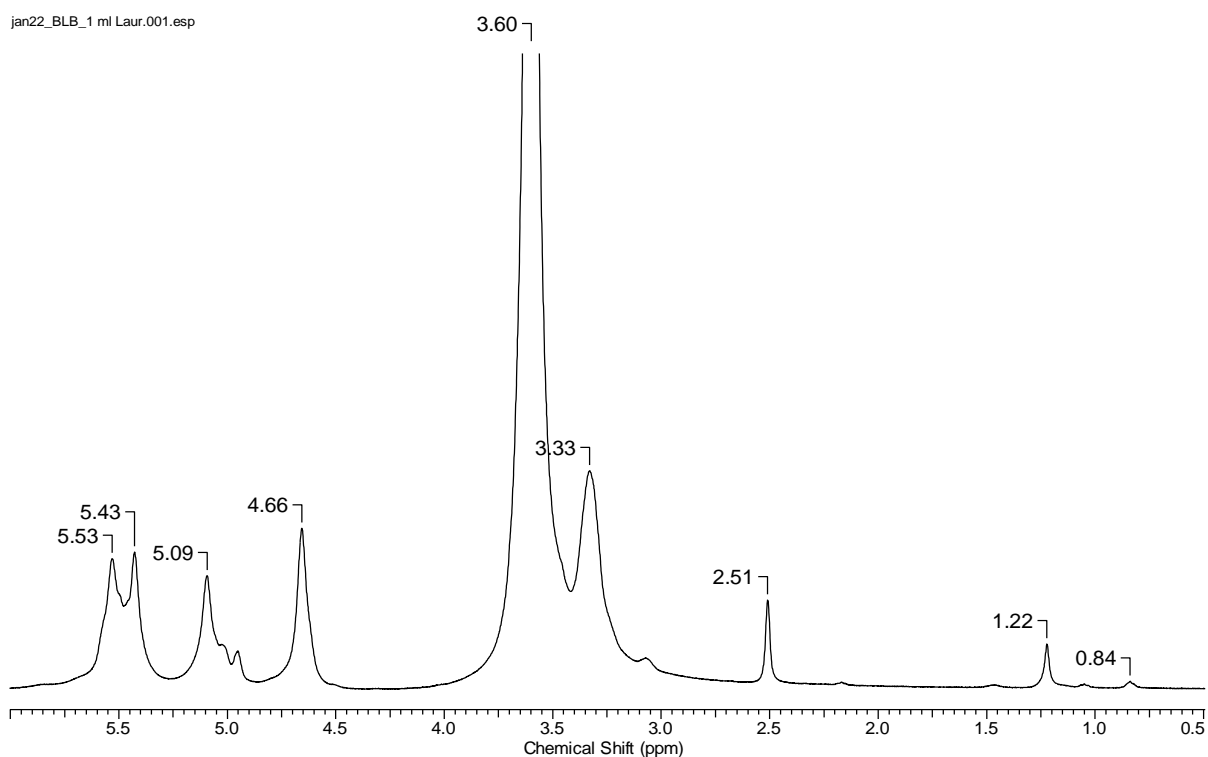


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C do amido modificado AP2

5.2.3 Ressonância Magnética Nuclear ^1H

O espectro de RMN ^1H em DMSO do amido esterificado AL1, AL2 e AP2 são apresentados nas Figuras 16, 17 e 18. Os espectros das amostras são semelhantes e os deslocamentos químicos foram determinados de acordo com a literatura e as sinalizações da estrutura presentes na Figura 10.

Figura 16. Espectro de RMN ^1H do amido modificado AL1

Os deslocamentos químicos entre 3,33-3,64 ppm correspondem aos prótons das unidades de anel de anidroglicose e os deslocamentos químicos entre aproximadamente 4,66-5,58 ppm são associados aos prótons H-1 e OH-2, 3 e 6. O deslocamento químico em aproximadamente 0,8 ppm é atribuído aos três prótons da metila terminal do grupo hidrofóbico, confirmando a presença deste grupo na estrutura do amido (GU et al, 2015; ZARSKI et al, 2016).

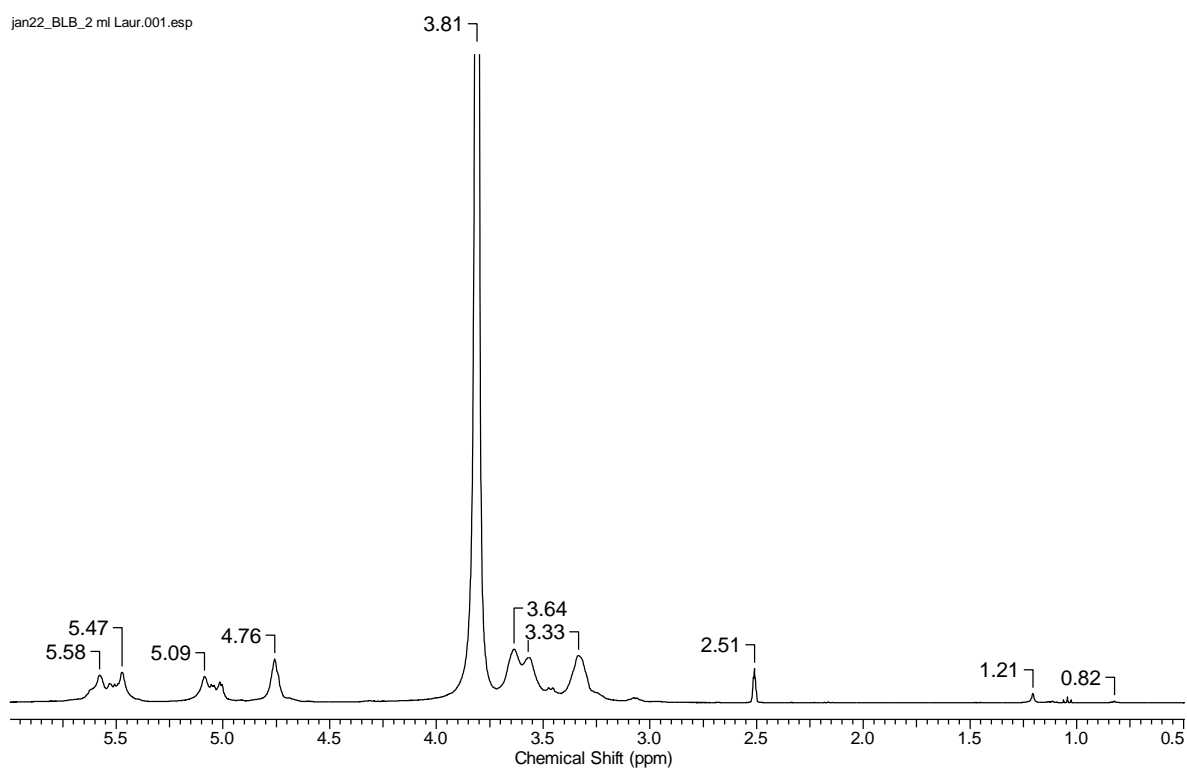
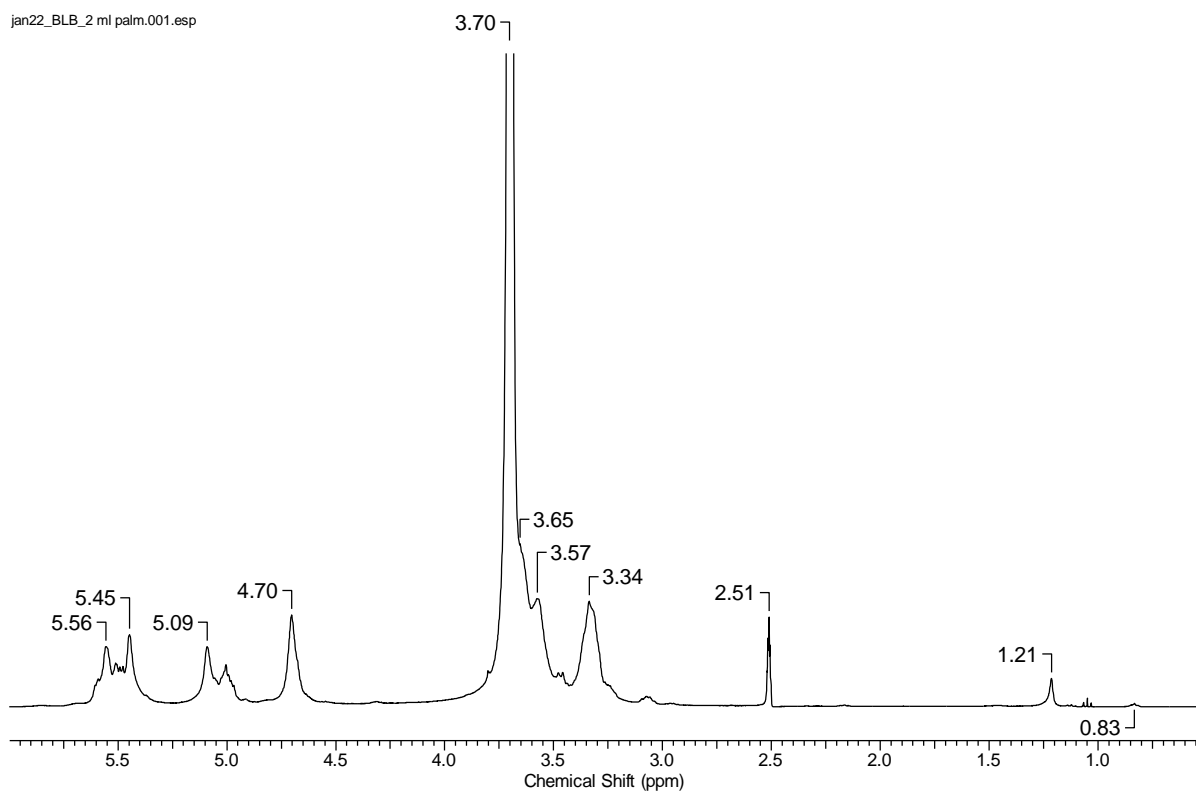
Figura 17. Espectro de RMN ^1H do amido modificado AL2

Figura 18. Espectro de RMN ^1H do amido modificado AP2

Em estudo realizado em 2004, Fang e colaboradores não obtiveram êxito ao modificar amido com cloretos de ácido com cadeias de 2, 4 e 18 carbonos, tendo obtido amido esterificado somente com cloreto de ácido de comprimento de 8 carbonos. Devido à baixa miscibilidade em água do cloreto de ácido com cadeia acima de 10 carbonos, a hidrólise sobressai a substituição do grupo acila (NMAZI et al., 2011; FANG et al., 2004). Porém, a obtenção de amidos modificados com cloretos de ácido com cadeias de 12 e 16 carbonos foi possível, após a diminuição da concentração da solução de NaOH utilizada na reação, diminuindo assim as chances de hidrólise.

Não foi possível obter o espectro do AP1, pois não solubilizou no solvente DMSO.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O amido de mandioca nativo (Figura 19) possui forma esférica, superfície lisa e alguns grânulos com bordas incompletas (CAVALLINI; FRANCO,

2010; HUANG et al, 2007). Após a modificação química com os cloretos de ácido (Figuras 20 e 21) a alteração morfológica dos grânulos de amido é visível, de acordo com o descrito por Thitisomboon e Boonyarattanakalin (2017) que descreveram que o material obtido apresenta superfície irregular e estrutura na forma de cluster.

Figura 19. MEV do amido de mandioca nativo, aumento de 600x e 2400x

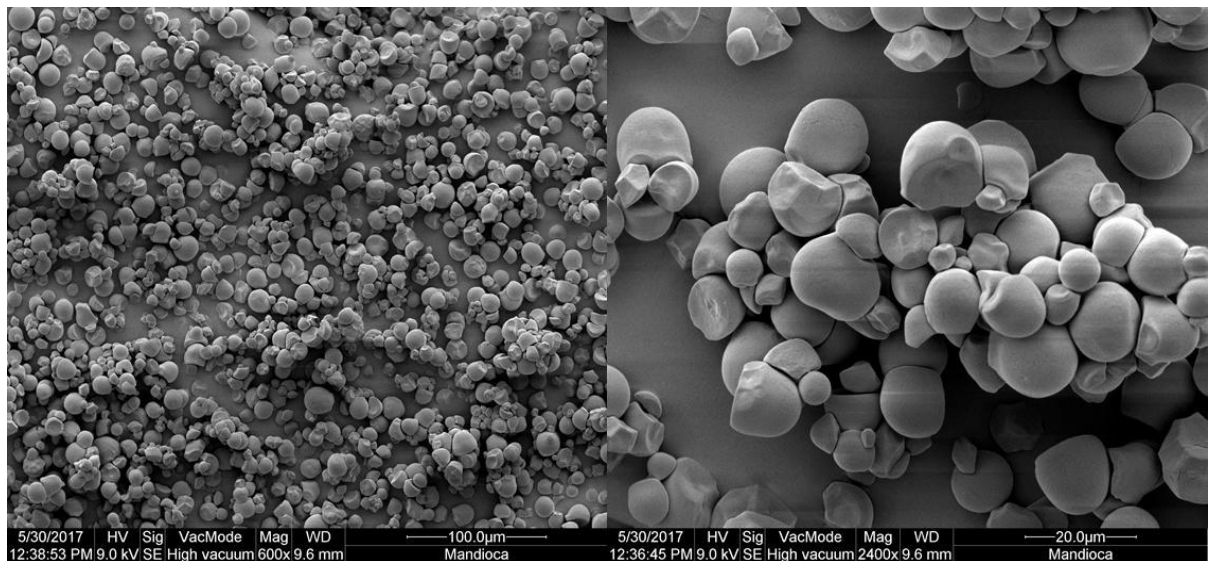


Figura 20. MEV do (a) AL1 e (b) AL2, aumento de 2400x

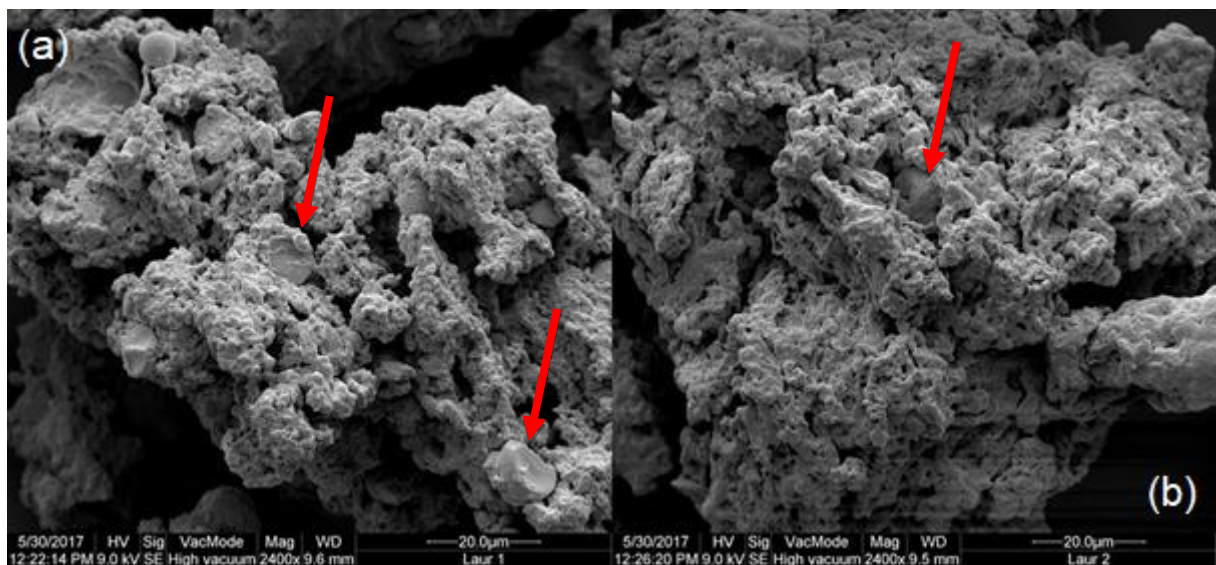
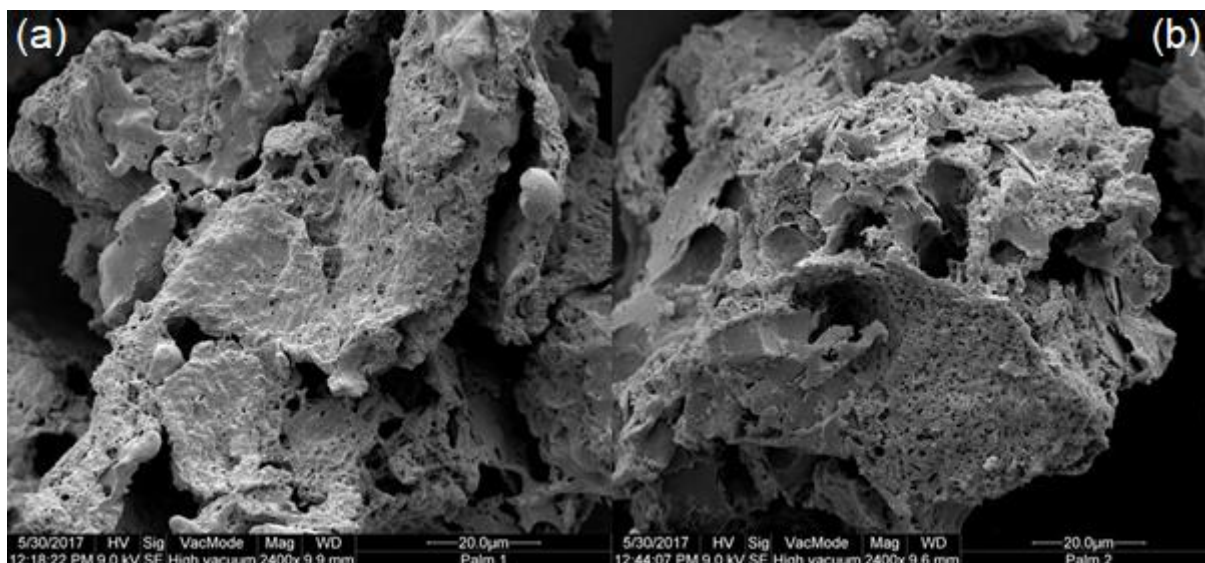


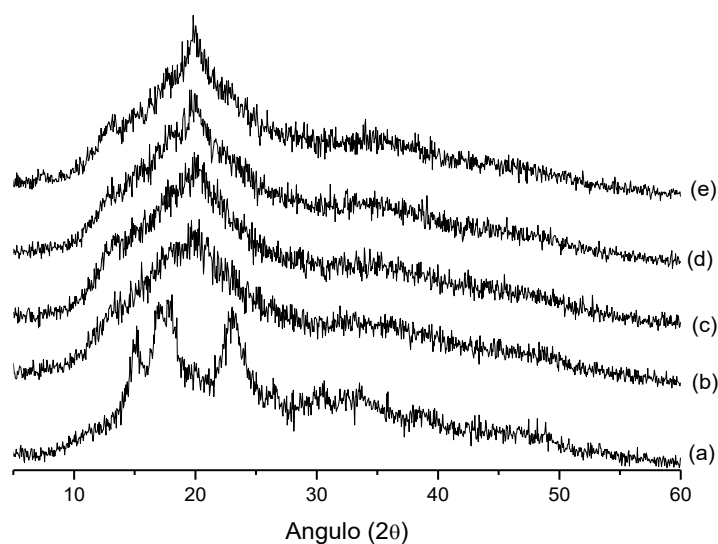
Figura 21. MEV do (a) AP1 e (b) AP2, aumento 2400x

Após a esterificação do amido, a estrutura granular foi alterada. Nas imagens apresentadas na Figura 20(a) e Figura 21(a) do AL1 e AP1 é possível observar alguns grânulos de amido que não tiveram sua estrutura rompida, possivelmente devido à quantidade insuficiente do ácido graxo empregado na reação (1:1 m/v). Nas imagens apresentadas na Figura 20(b) e Figura 21(b) AL2 e AP2 não são mais observados grânulos de amido, comprovando que a quantidade de ácido graxo empregada na reação (1:2 m/v) foi suficiente para romper a estrutura granular do amido. Kapusniak e Przemyslaw (2007) modificaram amido com ácido linoleico e obtiveram ésteres. Um fato observado pelos autores foi que quanto maior a quantidade de ácido graxo empregada na reação, mais aparente era a ruptura dos grânulos.

5.2.5 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios-X foi realizada para verificar como a esterificação nas cadeias do amido afetou sua cristalinidade. O difratograma do amido de mandioca nativo [Figura 22 (a)] mostrou um padrão A de cristalinidade, com reflexões em aproximadamente 15° e 23° , e dupletos em 17° e 18° (CHEN et al., 2011; REN et al, 2016)

Figura 22. Difratogramas das amostras de (a) amido de mandioca nativo e esterificado (b) AL1, (c) AL2, (d) AP1 e (e) AP2



Nos difratogramas do amido de mandioca modificado com os cloretos de ácido graxo (Figura 22 (b), (c), (d) e (e)), é possível verificar a redução da cristalinidade pelo aumento da banda referente a um padrão de difração amorfo entre $2\theta = 16^\circ$ - 24° . A presença de um pico menor em torno de 14° é associado à inserção das cadeias de carbono na estrutura do amido (VANMARCKE et al, 2017; NAMAZI; DADKHAH, 2010).

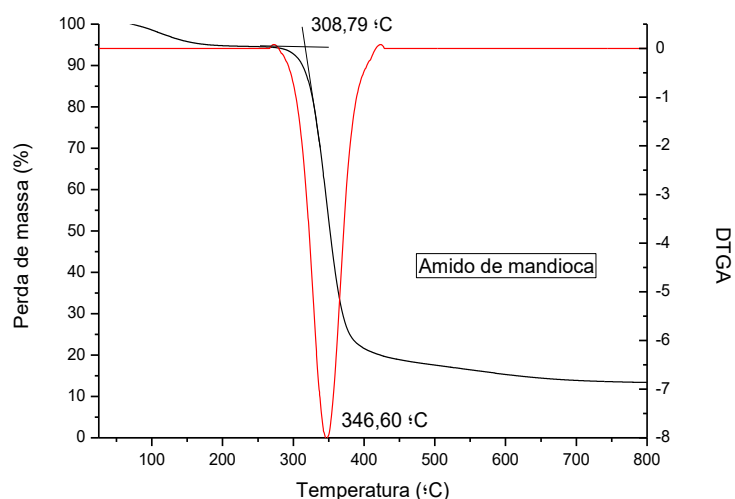
5.2.6 Termogravimetria (TGA)

Análise de TGA foi conduzida com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do amido de mandioca nativo e dos produtos obtidos após esterificação. Nas Figuras 23 e 24 são representadas as curvas de TGA e DTG das amostras. Nos termogramas do AL1, AL2 e AP1, o primeiro evento, abaixo de 100°C , é ligado a perda de água. O evento próximo a 300°C , $T_{\text{max}}(1)$, presente em todos os termogramas, está relacionado à decomposição da estrutura do amido, que teve sua temperatura máxima entre 303°C e 346°C (Tabela 4) (ZARSKI et al, 2016).

Tabela 4. Parâmetros de análise termogravimétrica (TGA) em amostras de amido nativo e modificadas com cloreto de ácido graxo

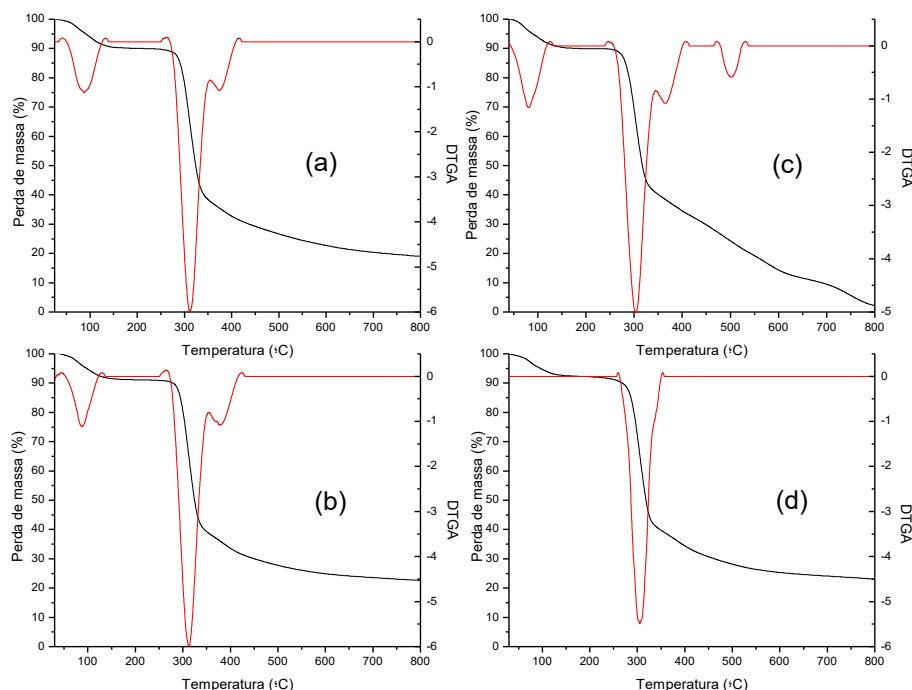
Amostra	T_{onset} (°C)	T_{max} (1) (°C)	T_{max} (2) (°C)	Massa residual (%) a 800 °C
Amido nativo	308	346	-	13,36
AL1	286	311	375	19,06
AL2	294	312	382	22,59
AP1	279	303	364	2,23
AP2	286	305	-	23,09

Figura 23. Curvas de TGA e DTG do amido de mandioca nativo



O terceiro evento presente nos termogramas do AL1, AL2 e AP1, T_{max} (2), que ocorreu em temperaturas mais altas, entre 364 °C e 382 °C, é devido a decomposição do éster formado através da reação do cloreto de ácido com o amido. Conforme demonstrado em outros estudos, após esterificação, o produto obtido se decompõe em duas etapas, a T_{max} (1) referente a decomposição da estrutura do amido e a T_{max} (2) referente à quebra das ligações éster, sendo que as T_{max} (1) do AL1, AL2, AP1 e AP2 foram mais baixas do que a T_{max} (1) do amido nativo (DESALEGN et al, 2014; ZARSKI et al, 2016; ELOMAA et al, 2004).

Figura 24. Curvas de TGA e DTG (a) AL1, (b) AL2, (c) AP1 e (d) AP2



Segundo Guo et al (2012) produtos com estrutura mais desordenada (menos cristalina) são mais susceptíveis à decomposição térmica. Os resultados obtidos na análise de TGA confirmam esta afirmação e estão de acordo com os resultados obtidos no DRX, pois as temperaturas de T_{onset} e T_{max} (1) obtidas dos amidos esterificados foram mais baixas do que os mesmos parâmetros do amido nativo, indicando que são materiais mais amorfos. As temperaturas obtidas também indicaram que o AP1 e o AP2 são materiais mais amorfos do que o AL1 e o AL2.

Ao observar as temperaturas T_{onset} dos materiais observou-se que a maior quantidade de ambos ácidos graxos, AL2 e AP2, favoreceu a obtenção de materiais com maior estabilidade térmica, em comparação aos obtidos com menor quantidade de ambos ácidos graxos, AL1 e AP1. Com relação à proporção de amido:ácido graxo utilizada, verificou-se que, independentemente do tipo de ácido utilizado, maiores quantidades de ácido acarretam em maior estabilidade térmica.

5.2.7 Teste de solubilidade

Os solventes escolhidos para o teste de solubilidade foram DMSO, clorofórmio, etanol, THF e água. Estes solventes foram escolhidos, pois abrangem um intervalo amplo de temperatura de ebulição e constante dielétrica (Tabela 6).

Os testes foram realizados com quantidades de aproximadamente 0,1000 g. Esta quantidade foi escolhida, pois estudos publicados previamente (BARRIOS et al, 2013; MULJANA, 2010) mostraram a dificuldade de se encontrar um solvente apropriado para os ésteres de amido, devido ao tamanho da cadeia carbônica inserida na estrutura do amido, que aumenta a hidrofobicidade do material.

A Tabela 5 apresenta a solubilidade dos materiais nos solventes escolhidos e as Figuras 25 e 26 apresentam as imagens do amido nativo e modificado na presença de DMSO e etanol após 30 minutos e 5 dias.

Tabela 5. Solubilidade do amido de mandioca nativo e esterificado nos solventes a 25 °C

Amostras	Clorofórmio	DMSO	Etanol	Água	THF
Amido	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
AL1	-	Solúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel
AL2	-	Solúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel
AP1	-	Solúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel
AP2	-	Solúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel

A Tabela 5 mostra que a inserção de cadeias hidrocarbônicas na estrutura do amido contribuiu para a obtenção de polímeros totalmente solúveis apenas em DMSO (Figura 26B), insolúvel em etanol (Figura 26A) e THF e parcialmente solúvel em água. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que descreve a solubilização completa em DMSO de derivados de amido esterificado com baixo grau de substituição (BARRIOS et al, 2013).

O amido nativo não possui afinidade por solventes orgânicos (DMSO, THF, clorofórmio e alcoóis), porém, apresenta certa solubilidade em água após aquecimento em meio básico (BARRIOS et al, 2013). Porém, na literatura existem relatos de que a solubilidade em água dos amidos modificados com grupos hidrofóbicos começa a decrescer em graus de substituição acima de 1 e a aumentar em solventes menos polares, como clorofórmio e tolueno (SHOGREN; BISWAS, 2006; GARCIA, 2017).

Diante disto, e do grau de substituição obtido na titulação, obteve-se amidos esterificados com baixo grau de substituição e, conseqüentemente, baixa hidrofobicidade, com solubilidade parcial em água e total em DMSO, solventes mais polares, com maior constante dielétrica.

Figura 25. Fotografias dos tubos contendo amido nativo, AL1, AL2, AP1 e AP2, respectivamente, após 30 minutos em: (A) etanol e (B) DMSO

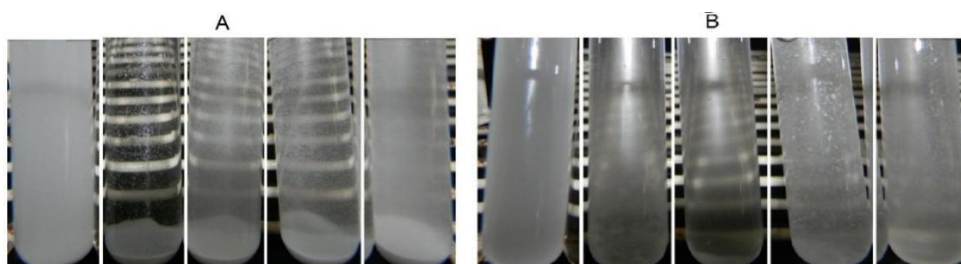


Figura 26. Fotografias dos tubos contendo amido nativo, AL1, AL2, AP1 e AP2, respectivamente, após 5 dias em: (A) etanol e (B) DMSO

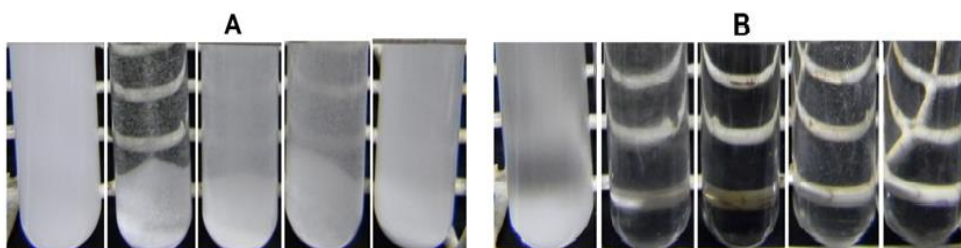


Tabela 6. Propriedades dos solventes

Solvente	Temperatura ebulição °C	Constante Dielétrica
DMSO	189,00	46,68
Clorofórmio	61,15	4,81
Etanol	78,32	24,55
Água	100,00	80,1
THF	66,00	7,58

Fonte: <http://macro.lsu.edu>

5.3 NPS esterificadas de amido reticulado

Após o procedimento de reticulação, descrito na seção 4.2.3 o material obtido foi denominado de NPS amido reticulado. O material obtido possui consistência de um pó fino e coloração branca, e o peso obtido foi de 5,2963 g \pm 0,51 (Figura 27). As NPS reticuladas obtidas foram então esterificadas de acordo com as condições apresentadas na Tabela 7.

Figura 27. Fotografia das NPS amido reticulado, das NPS amido reticulado e esterificado com cloreto de lauroíla NPAL1 e NPAL2, e das NPS amido reticulado e esterificado como cloreto de palmitoíla NPAP1 e NPAP2

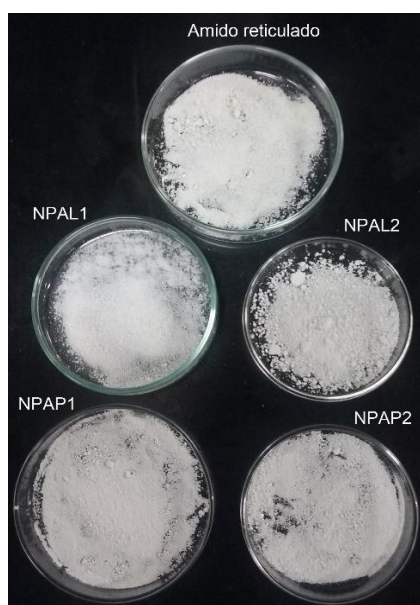


Tabela 7. Condições de reação da modificação química das NPS de amido, rendimento e grau de substituição obtido a 25 °C

Cloreto de ácido	Nº de carbonos	Quantidade (ml)	Rendimento (%)	Grau de substituição
Lauroíla	C ₁₂	1,0	35,91	0,03
		2,0	20,43	0,07
Palmitoíla	C ₁₆	1,0	35,85	0,03
		2,0	21,32	0,05

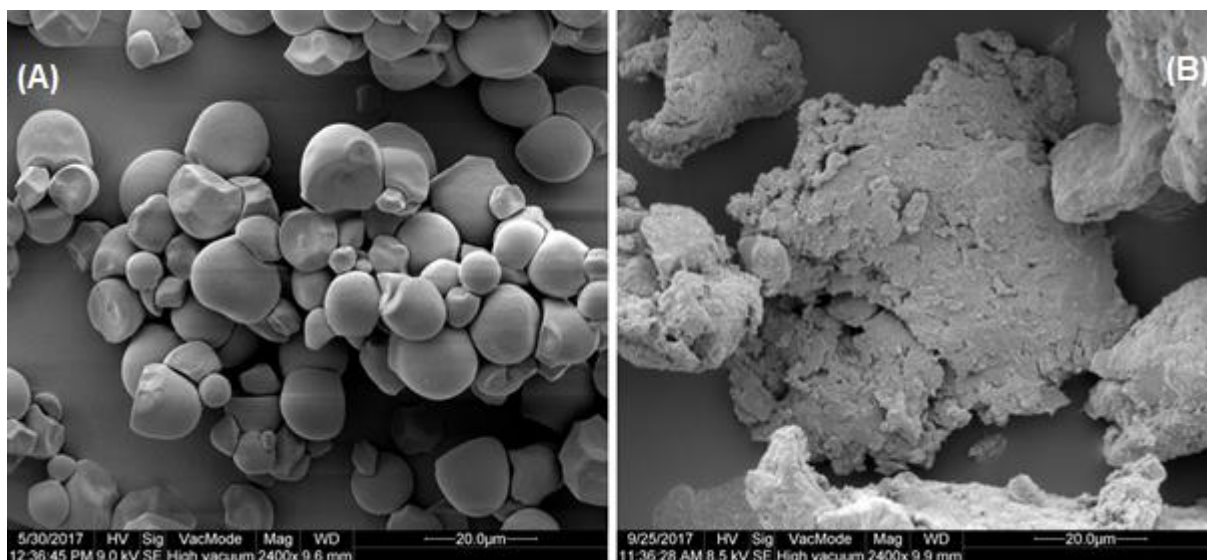
O grau de substituição obtido variou entre 0,07 e 0,03. Um fato notado foi a diminuição do grau de substituição na esterificação dos amidos reticulados, em comparação a esterificação do amido nativo (Tabelas 3 e 7). Este resultado pode ser explicado pela indisponibilidade de algumas hidroxilas, que também reagiram com o trimetafosfato de sódio (TMFS) na reação de reticulação, realizada antes da esterificação e pelo impedimento estérico causado pelo tamanho das cadeias de ácido graxo utilizadas.

5.4 Caracterização das NPS esterificadas de amido reticulado

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens do amido de mandioca nativo e após reticulação com TMFS são apresentadas na Figura 28. Como mostra a imagem, a estrutura granular do amido foi totalmente rompida, dando lugar a uma estrutura aglomerada e sem forma definida.

Figura 28. MEV do (A) amido de mandioca nativo e (B) NPS amido reticulado, aumento de 2400x

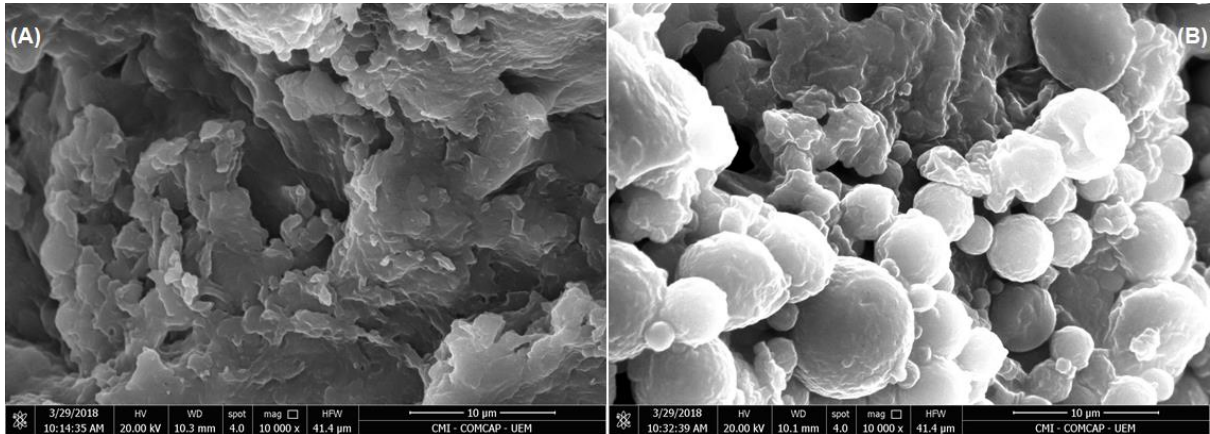


Na Figura 29 estão apresentadas as imagens de MEV do material após reticulação e esterificação com cloreto de lauroíla NPAL1 [Figura 29(A)] e cloreto de palmitoíla NPAP1 [(Figura 29(B)]. Na Figura 29(A), MEV do NPAL1, é possível observar que não foi obtido micropartículas desta formulação, pela formação de um material aglomerado e sem forma, diferente da forma esférica que normalmente apresentam as micropartículas.

Na figura 29(B) observa-se a presença de partículas que apresentaram diâmetro médio de $4,06 \pm 1,60 \mu\text{m}$. A partir destes valores pode-se concluir que foram obtidas micropartículas ao invés de nanopartículas como inicialmente almejado. Entretanto optou-se por manter a nomenclatura inicialmente utilizada em todo o trabalho. Estes resultados não estão de acordo com os descritos por Ma e colaboradores (2008), que obtiveram nanopartículas reticuladas com ácido cítrico de 50 a 100 nm. O autor adicionou o etanol, o não solvente, gota a gota no momento da precipitação, diferente da forma feita neste trabalho, em maiores quantidades. A forma de adicionar o não solvente na precipitação pode ter sido um dos fatores que influenciaram no tamanho das partículas obtidas.

Não foi possível obter imagens das NPS de amido reticulado e esterificado com cloreto de lauroíla NPAL2 e com cloreto de palmitoíla NPAP2.

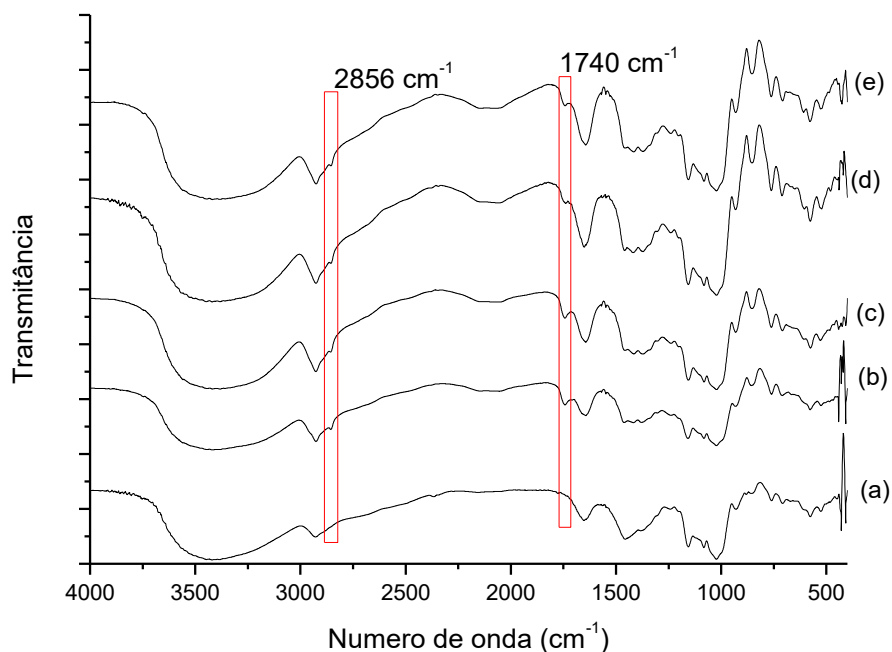
Figura 29. MEV do amido de mandioca reticulado e esterificado com (A) cloreto de lauroíla NPAL1 e com (B) cloreto de palmitoíla NPAP1, aumento de 10000x



5.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Após reticulação do amido e obtenção de micropartículas esterificadas, o produto foi caracterizado por FTIR (Figura 30), para verificar a eficácia das reações realizadas.

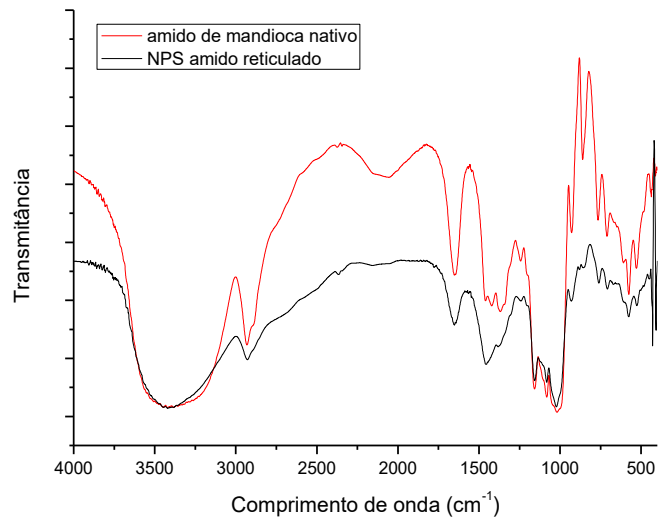
Figura 30. Espectros de FTIR das (a) NPS de amido reticulado, (b) NPAL1, (c) NPAL2, (d) NPAP1 e (e) NPAP2



Os espectros obtidos das NPS esterificadas de amido reticulado NPAL1, NPAL2, NPAP1 e NPAP2 mostram o aparecimento de uma banda em 2856 cm^{-1} (estiramento simétrico do $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$) e uma outra nova banda, em 1740 cm^{-1} , associada a vibração da carbonila dos ésteres ($-\text{C}=\text{O}$ estiramento). Estas bandas não aparecem no espectro do amido reticulado e comprovam a reação de esterificação entre as NPS de amido reticulado e os cloretos de ácidos. (CRÉPY et al, 2011).

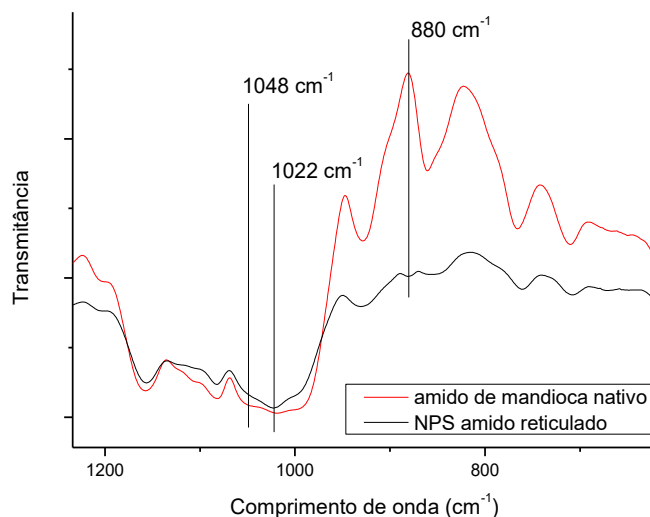
Algumas bandas características do TMFS localizam-se em uma região de intensas bandas no amido, o que impede concluir à respeito de sua natureza. Como exemplo, podemos citar a banda em 520 cm^{-1} nas amostras reticuladas, que pode ser atribuída ao amido, a fosfatos adicionados pela reação ou a fosfatos não ligados residuais na superfície do material (CARBINATTO et al, 2012; LI et al, 2009).

Figura 31. Espectros de FTIR do amido de mandioca nativo e NPS de amido reticulado



Na literatura são citadas modificações provocadas nas bandas a 1022 cm⁻¹ e a 1047 cm⁻¹ dos espectros de infravermelho de amido, devido ao processamento e sua relação com a mudança de cristalinidade do material (DE OLIVEIRA et al, 2018). Neste trabalho pode-se verificar que o formato destas bandas é alterado após a reação de reticulação e pode ser visto na Figura 29. Na Figura 30 é apresentado o espectro do amido nativo e do amido reticulado, com a região de 700 a 1200 cm⁻¹ ampliado, para melhor visualização. A melhor definição da banda em 1022 cm⁻¹ está de acordo com dados da literatura, que considera que ocorrem mudanças na organização estrutural do amido devido ao processo de reticulação, ao meio reacional (básico) e à temperatura utilizada, favorecendo a estrutura amorfa do material.

Figura 32. Espectros de FTIR do amido de mandioca nativo e NPS amido reticulado ampliado



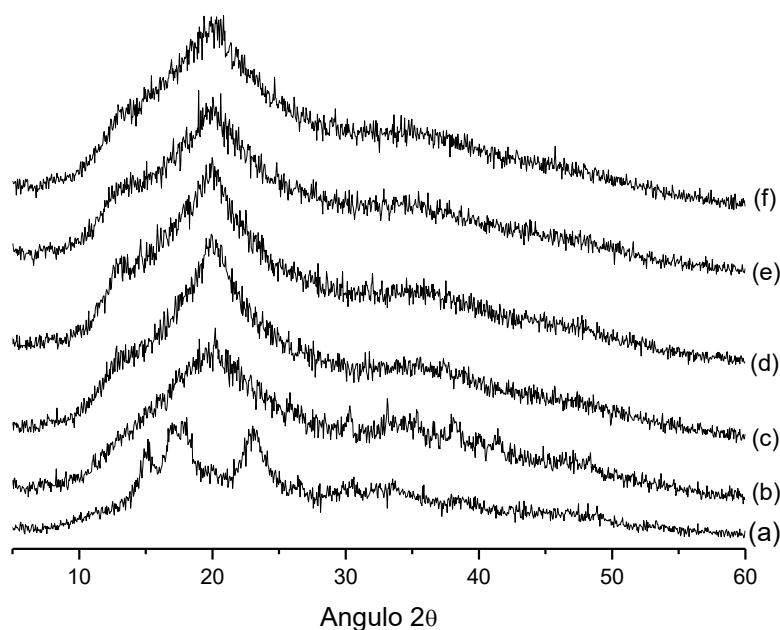
O pico em 895 cm^{-1} é relativo ao estiramento assimétrico de P-O-P. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Entretanto a ausência da banda em 810 cm^{-1} e em 1210 cm^{-1} , referente aos estiramentos P-O-C e P=O respectivamente, torna a técnica de FTIR inconclusiva para determinar a eficácia do processo de reticulação do amido (LI et al, 2009; SUFLET; CHITANU; POPA, 2006)

5.4.3 Difração de Raios-X (DRX)

Difração de Raios-X foi estudada nas amostras para avaliar as mudanças ocorridas na estrutura do amido, após as reações de reticulação e esterificação. Os difratogramas obtidos estão representados na Figura 33.

Figura 33. Difratoograma do (a) amido de mandioca, (b) NPS de amido reticulado, (c) NPAL1, (d) NPAL2, (e) NPAP1 e (f) NPAP2



As micropartículas esterificadas de amido reticulado apresentaram padrão de difração de material amorfo. Após as reações de reticulação e esterificação a estrutura cristalina, característica do amido nativo, é alterada. Outros autores obtiveram resultado semelhante ao esterificar o amido com outros reagentes. (GARG; JANA, 2011; SHOGREN, 1995).

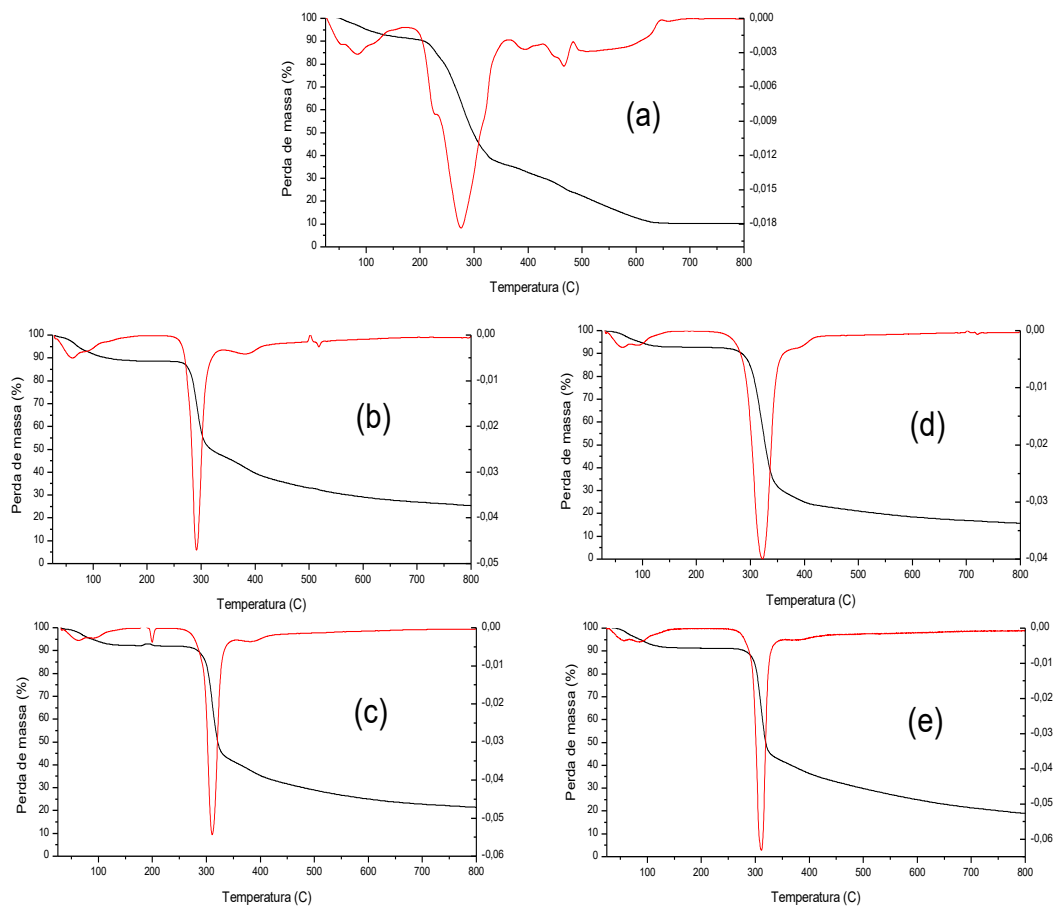
O DRX, então, não pode ser conclusivo quanto à incorporação do TMFS, porém garante que houveram modificações na cristalinidade do amido após o processo de reticulação, que passa a ser menos cristalino do que o amido nativo, possivelmente devido ao processamento em meio básico. A ausência dos picos relativos ao TMFS confirma a eficácia da lavagem no Soxhlet. (BANDEIRA, 2016)

5.4.4 Termogravimetria (TGA)

Na Figura 34 estão representados os termogramas do amido reticulado e micropartículas esterificadas de amido reticulado obtidos no TGA. O primeiro evento em todos os termogramas abaixo de 100 °C pode ser associado à

perda de água. Os eventos próximos a 300 °C, T_{max} , são relacionados à degradação da estrutura principal do amido e as temperaturas variaram entre 276 e 321 °C (Tabela 8) (ZARSKI et al, 2016).

Figura 34. Curvas de TGA e DTG do (a) NPS amido reticulado, (b) NPAL1, (c) NPAL2, (d) NPAP1 e (e) NPAP2



Materiais com estrutura menos cristalina, como as obtidas, são mais susceptíveis à decomposição térmica (GUO et al 2012). Os resultados obtidos na análise de TGA demonstram esta afirmação, onde as partículas obtidas com amido reticulado, esterificadas ou não, apresentaram estabilidade térmica menor do que o amido nativo. Estes resultados concordam com os resultados obtidos no DRX, pois os padrões apresentados nos difratogramas indicam a obtenção de materiais mais amorfos do que o amido nativo.

Com os termogramas obtidos, é possível observar que as micropartículas esterificadas produzidas a partir de amido reticulado possuem estabilidade térmica maior que as micropartículas de amido reticulado sem esterificação. Observou-se também que o aumento da quantidade de ácido graxo empregado no meio reacional aumentou a estabilidade térmica, da mesma forma que o amido de mandioca esterificado (Tabela 4), pois as amostras que tiveram os maiores valores de T_{onset} foram a NPAL2 em 281 °C e a NPAP2 em 283 °C. Em relação ao tipo de ácido graxo utilizado, o NPAP1 e o NPAP2 apresentaram valores de T_{onset} maiores do que os apresentados pelo NPAL1 e NPAL2.

Tabela 8. Parâmetros de TGA em amostras de amido nativo, NPS esterificadas com cloretos de ácido graxo de amido reticulado

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Massa residual (%) a 800 °C
Amido nativo	308	346	13,36
NPS amido reticulado	205	276	10,27
NPAL1	268	291	25,34
NPAL2	281	310	21,46
NPAP1	278	321	15,79
NPAP2	283	310	19,01

5.4.5 Cinética de degradação térmica do amido nativo e esterificado

O mecanismo envolvido na degradação térmica dos amidos nativo e esterificados foi avaliado utilizando a equação de Coats-Redfern e as funções $g(\alpha)$ apresentadas na Tabela 1. Os resultados do ajuste das curvas para os modelos testados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Coeficiente de correlação (R^2) obtidos para os diferentes mecanismos de degradação do amido nativo e esterificado utilizando o modelo de Coats-Redfern

Mecanismo	Amido nativo	AL1	AL2	AP1	AP2
A2	0,99373	0,99331	0,99165	0,99404	0,99260
A3	0,99469	0,99442	0,99289	0,99511	0,99377
A4	0,99469	0,99442	0,99289	0,99511	0,99377
R1	0,96938	0,98012	0,97459	0,98822	0,97658
R2	0,96184	0,97473	0,96842	0,98496	0,97043
R3	0,96938	0,98012	0,97459	0,98822	0,97658
D1	0,97237	0,98222	0,97704	0,98948	0,97898
D2	0,98158	0,98726	0,98348	0,99181	0,98504
D3	0,99161	0,99387	0,99448	0,99347	0,99554
D4	0,96576	0,98022	0,98044	0,98789	0,98266
F1	0,99469	0,99442	0,99289	0,99511	0,99377
F2	0,94549	0,97071	0,97383	0,97792	0,97609
F3	0,95070	0,97442	0,97664	0,98227	0,97875

Através da Tabela 9 observa-se que os produtos AL2 e AP2 são controlados pelo mecanismo D3, pois possuem o coeficiente de correlação mais próximo da unidade. O amido nativo, AL1 e AP1 apresentaram os maiores e mesmos valores do R^2 nos mecanismos A3, A4 e F1. Com estes resultados, verificou-se que o método de melhor ajuste linear não distingue entre os mecanismos A3, A4 e F1. Segundo Hatakeyama e Quinn (1999) devido a natureza heterogênea dos sistemas reacionais no estado sólido, a forma funcional de $g(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, onde n é a ordem da reação, tem sido considerada mais comum para estes sistemas e permanecendo constante durante toda a reação. Diante disto, o mecanismo de primeira ordem foi utilizado para a determinação de E_a e A para todas as amostras.

Os dados da ordem de reação foram usados para estimar os valores de E_a e A utilizando os modelos de Coats-Redfern (Equação 10), Broido (Equação 11), Horowitz-Metzger (Equação 12) e Van Krevelen (Equação 13), considerando a cinética de primeira ordem para o amido nativo e os amidos esterificados. Neste

método o valor da E_a calculado é o valor médio, considerando que o mecanismo de degradação do amido acontece em um único estágio. Os valores de E_a e A obtidos de cada modelo estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Energia de ativação e fator pré exponencial obtidos pelos diferentes métodos de ajuste para degradação amido nativo e esterificado pela reação de 1ª ordem

		Amido nativo	AL1	AL2	AP1	AP2
CR	E_a (KJ/mol)	143,82	121,19	134,52	109,20	126,09
	A (min^{-1})	$7,61 \cdot 10^{11}$	$0,32 \cdot 10^{11}$	$5,38 \cdot 10^{11}$	$0,03 \cdot 10^{11}$	$1,23 \cdot 10^{11}$
HM	E_a (KJ/mol)	154,46	130,60	143,75	119,09	134,98
	A (min^{-1})	-	-	-	-	-
BR	E_a (KJ/mol)	154,09	130,90	144,26	118,77	135,73
	A (min^{-1})	$2,77 \cdot 10^{29}$	$1,99 \cdot 10^{26}$	$1,19 \cdot 10^{29}$	$6,77 \cdot 10^{23}$	$4,21 \cdot 10^{27}$
VK	E_a (KJ/mol)	149,17	126,03	139,26	114,18	130,57
	A (min^{-1})	$2,27 \cdot 10^{12}$	$9,13 \cdot 10^{10}$	$1,51 \cdot 10^{12}$	$7,80 \cdot 10^9$	$3,29 \cdot 10^{11}$

Através dos valores apresentados na Tabela 10, observou-se que o AP1 apresentou os menores valores de E_a e A em todos os modelos testados, com valores entre 109,20 e 119,09 KJ/mol para a energia de ativação e valores entre $7,80 \cdot 10^9$ e $6,77 \cdot 10^{23} \text{ min}^{-1}$ para o fator pré-exponencial. Também foi observado que o material com os maiores valores de E_a e A para todos os modelos foi o amido nativo.

Os resultados obtidos estão de acordo com os dados apresentados nas análises de TGA, onde o amido nativo foi o material que apresentou maior estabilidade térmica, iniciando a degradação em 308 °C, necessitando de mais energia para sua degradação, e o AP1 o material de menor estabilidade térmica, com início de degradação em 279 °C, precisando de menos energia para sua degradação, em relação aos outros materiais.

Os valores de E_a e A são compatíveis com os resultados do TGA. Ao observar as temperaturas T_{onset} dos materiais verificou-se que o AL2 e o AP2 tiveram maior estabilidade térmica do que o AL1 e AP1, respectivamente, onde todos os modelos cinéticos aplicados os valores de E_a e A do AL2 e do AP2 são maiores do que do AL1 e AP1. Este mesmo fato foi também observado ao comparar os valores de E_a , A e T_{onset} do AL1 com o AP1 e do AL2 com o do AP2, onde os valores destes

parâmetros do AL1 e do AL2 são maiores.

5.4.6 Cinética de degradação térmica das NPS esterificadas de amido reticulado

A equação de Coats-Redfern também foi utilizada para avaliar o mecanismo envolvido na degradação térmica das NPS esterificadas de amido reticulado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Coeficiente de correlação (R^2) obtidos para os diferentes mecanismos de degradação das NPS esterificadas de amido reticulado utilizando o modelo de

Mecanismo	Coats-Redfern				
	NPS amido reticulado	NPAL1	NPAL2	NPAP1	NPAP2
A2	0,99089	0,98787	0,99472	0,99729	0,99164
A3	0,99443	0,98935	0,99522	0,99768	0,99242
A4	0,99443	0,98935	0,99522	0,99768	0,99242
R1	0,98252	0,97911	0,98729	0,98645	0,98277
R2	0,96605	0,97516	0,98552	0,98335	0,98043
R3	0,98252	0,97911	0,98729	0,98645	0,98277
D1	0,98673	0,98075	0,98806	0,98770	0,98380
D2	0,99024	0,98425	0,99106	0,99220	0,98733
D3	0,98522	0,98894	0,99143	0,98754	0,98865
D4	0,99317	0,98737	0,97257	0,96057	0,97203
F1	0,99443	0,98935	0,99522	0,99768	0,99242
F2	0,97608	0,98465	0,96984	0,93951	0,96932
F3	0,98339	0,98630	0,97243	0,94599	0,97199

Através dos valores de R^2 apresentados na Tabela 11, também foi observado que o método não distinguiu entre os mecanismos A3, A4 e F1, que apresentaram os maiores valores, porém iguais. Por isso, o mecanismo de primeira ordem foi utilizado para a determinação de E_a e A através dos métodos de CR, BR, HM e VK.

Tabela 12. Energia de ativação e fator pré exponencial obtidos pelos diferentes métodos de ajuste para a degradação térmica das NPS esterificadas de amido reticulado para reação de 1ª ordem

		NPS amido reticulado	NPAL1	NPAL2	NPAP1	NPAP2
CR	E _a (KJ/mol)	47,18	152,87	206,55	142,90	207,20
	A (min ⁻¹)	5875,54	8,05.10 ¹³	2,32.10 ¹⁸	2,27.10 ¹²	2,74.10 ¹⁸
HM	E _a (KJ/mol)	56,25	161,47	217,35	155,03	218,25
	A (min ⁻¹)	-	-	-	-	-
BR	E _a (KJ/mol)	56,31	162,27	217,44	152,71	216,88
	A (min ⁻¹)	2,03.10 ¹¹	9,27.10 ³³	2,18.10 ⁴⁴	3,02.10 ³⁰	1,79.10 ⁴⁴
VK	E _a (KJ/mol)	51,73	157,27	212,55	148,95	212,73
	A (min ⁻¹)	18827,15	2,15.10 ¹⁴	8,26.10 ¹⁸	8,19.10 ¹²	8,84.10 ¹⁸

Com os resultados obtidos foi observado que a NPS de amido reticulado apresentou os menores valores de E_a e A em todos os modelos testados, entre 47,18 e 56,31 KJ/mol para a energia de ativação e 5875,54 e 2,03.10¹¹ min⁻¹ para o fator pré-exponencial. O NPAP2 apresentou os maiores valores de E_a e A nos modelos de CR, HM e VK. No modelo de Broido o material com os maiores valores de energia de ativação e fator pré-exponencial foi o NPAL2. Porém, o NPAL1, NPAL2, NPAP1 e NPAP2 apresentaram resultados de E_a e A maiores que do amido nativo.

Os valores obtidos corroboram os resultados observados com a análise de TGA, onde as NPS de amido reticulado se mostraram menos estável termicamente, pois a degradação se iniciou em uma temperatura mais baixa em relação aos outras NPS esterificadas, aproximadamente 205 °C. Foi observado que as NPS esterificadas com maiores quantidades de ácido graxo, NPAL2 e NPAP2, foram os materiais que apresentaram os maiores valores nos parâmetros E_a, A e T_{onset}, em comparação ao NPAL1 e NPAP1 respectivamente.

Zhou e colaboradores (2009) preparam blendas de acetato de polivinila e amido por extrusão e realizaram o estudo da cinética de degradação térmica através de alguns modelos. No modelo de Coats-Redfern eles também observaram que o mecanismo de degradação foi o A4, nucleação e crescimento.

Os estudos realizados neste trabalho consideraram que a pirólise do

amido e dos materiais sintetizados ocorre em uma única etapa. Esta é uma aproximação válida quando a energia de ativação é constante em todo o processo de degradação e o valor obtido é um valor médio. Considerando que as curvas de TGA dos amidos esterificados e das NPS apresentam indícios de mais de um evento de degradação, estudos deverão ser aprofundados considerando outros métodos que possam fornecer informações mais detalhadas sobre a degradação do material.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizada a esterificação do amido utilizando dois cloretos de ácido graxo, cloreto de lauroíla e palmitoíla, que possuem 12 e 16 carbonos, respectivamente, em meio reacional básico. A inserção da cadeia hidrofóbica na estrutura do amido foi confirmada através de FTIR. As imagens obtidas pelo MEV mostraram que a estrutura granular do amido foi destruída após a esterificação. O amido esterificado apresentou estabilidade térmica menor do que o amido nativo, visto que no TGA as temperaturas iniciais e máximas de degradação foram menores. Através da aplicação dos modelos matemáticos de cinética de degradação térmica nos resultados de TGA verificou-se que os mesmos não distinguiram entre os mecanismos A3, A4 e F1. Porém, utilizando os dados do mecanismo F1, os resultados obtidos indicaram que os amidos esterificados apresentaram menores valores de E_a e A do que o amido nativo. No teste de solubilidade, realizado com cinco solventes diferentes, concluiu-se que os amidos modificados são totalmente solúveis em DMSO e parcialmente em água, o que indica que o material obtido possui baixo grau de substituição e baixa hidrofobicidade, em concordância com os graus de substituição obtidos por titulação.

Foram obtidas nanopartículas reticuladas e esterificadas com os ácidos graxos e a esterificação também foi confirmada através do FTIR. O grau de substituição alcançado foi baixo, concluindo que a reticulação influenciou na quantidade de cadeias hidrofóbicas inseridas na estrutura do amido. O difratograma de Raio-X indicou uma estrutura amorfa. Obtiveram-se nanopartículas esféricas da amostra NPAP1, atestadas pelas imagens obtidas no MEV. Concluiu-se que a introdução de cadeias carbônicas nas NPS de amido reticulado aumentou a estabilidade térmica das mesmas, comparadas as NPS que foram somente reticuladas, pois apresentaram valores maiores nos parâmetros T_{onset} , E_a e A .

REFERÊNCIAS

- 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.
- ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer degradation and stability**, v. 84, n. 1, p. 13-21, 2004.
- ANGELLIER, H. et al. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 4, p. 1545-1551, 2004.
- BALDWIN, P. M. Starch Granule - Associated Proteins and Polypeptides: A Review. *Starch - Stärke*, v. 53, n. 10, p. 475-503, 2001.
- BANDEIRA, E. I. et al. **Desenvolvimento e caracterização de micropartículas de amido reticuladas com agente fosfatado e avaliação da adsorção do azul de metileno**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- 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.
- BIANCHI, O. et al. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, v. 20, n. 5, p. 395-400, 2010.
- BROIDO, A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. **Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, v. 7, n. 10, p. 1761-1773, 1969.
- BRUICE, P. Y. Química Orgânica. 4 ed. vol 2. São Paulo: **Pearson Prentice Hall**, 2006.
- BULÉON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International journal of biological macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85-112, 1998.
- CARBINATTO, F. M. et al. Physical properties of pectin–high amylose starch mixtures cross-linked with sodium trimetaphosphate. **International journal of pharmaceuticals**, v. 423, n. 2, p. 281-288, 2012.
- CAVALLINI, C. M.; FRANCO, Celia ML. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch-Stärke**, v. 62, n. 5, p. 236-245, 2010.
- CHANG, Y. et al. High efficiency and low cost preparation of size controlled starch nanoparticles through ultrasonic treatment and precipitation. **Food Chemistry**, v. 227, p. 369-375, 2017.

CHEN, Y. et al. Structural changes of cassava starch granules hydrolyzed by a mixture of α -amylase and gluco amylase. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 272-275, 2011.

CHI, H. et al. Effect of acetylation on the properties of corn starch. **Food Chemistry**, v. 106, n. 3, p. 923-928, 2008.

CHIN, S. F.; AZMAN, A.; PANG, S. C. Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a microemulsion method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 9, 2014.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, n. 4914, p. 68, 1964.

COMMON SOLVENT PROPERTIES. Disponível em:
<<http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents.htm>>. Acesso em: 20 de março de 2018

CRÉPY, L. et al. Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters. **Carbohydrate polymers**, v. 83, n. 4, p. 1812-1820, 2011.

CURI, R. et al. Entendendo a Gordura – Os Ácidos Graxos. **Editores Manole Ltda**, 2001.

DE AZEVEDO, A. C. N. et al. Starch/rice husk ash based super absorbent composite: High methylene blue removal efficiency. **Iranian Polymer Journal**, v. 26, n. 2, p. 93-105, 2017.

DE OLIVEIRA, N. R. et al. Acetylated Starch - Based Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Studies of Interaction With Antioxidants. **Starch - Stärke**, v. 70, n. 3-4, p. 1700170, 2018.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, 2008.

DESALEGN, T. et al. Enzymatic synthesis of epoxy fatty acid starch ester in ionic liquid–organic solvent mixture from vernonia oil. **Starch-Stärke**, v. 66, n. 3-4, p. 385-392, 2014.

DI FILIPPO, S. et al. Organocatalytic route for the synthesis of propionylated starch. **Carbohydrate polymers**, v. 137, p. 198-206, 2016.

EL-FEKY, G. S. et al. Utilization of crosslinked starch nanoparticles as a carrier for indomethacin and acyclovir drugs. **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 1, 2015.

ELIASSON, A. C. **Carbohydrates in Food**. New York: Marcel Dekker, 1996.

ELIASSON, A.C. **Starch in food: Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC Press, 2004.

ELOMAA, M. et al. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, ^1H NMR and TGA/IR. **Carbohydrate Polymers**, 2004, 57.3: 261-267.

FANG, J. M. et al. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. **Carbohydrate polymers**, v. 55, n. 3, p. 283-289, 2004.

FANG, J. M. et al. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches. **Carbohydrate polymers**, v. 47, n. 3, p. 245-252, 2002.

FAO (Food and Agricultural Organization of the United Nations). (2016). **The statistical division**. FAO. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Acessado em Janeiro, 2018).

GARCIA, C. S. N. **Laurato de amido obtido a partir de amido extraído do caroço da manga Tommy Atkins: síntese, caracterização e aplicação em fluidos de perfuração não aquosos**. 2017. Dissertação de Mestrado. Brasil.

GARCÍA, N. L. et al. Physico - mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 3, p. 169-177, 2009.

GARG, S.; JANA, A. K. Characterization and evaluation of acylated starch with diferente acyl groups and degrees of substitution. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1623-1630, 2011.

GREENWOOD, C. T. The thermal degradation of starch. In: **Advances in carbohydrate chemistry**. Academic Press, 1967. p. 483-515.

GU, F. et al. Preparation of starch nanospheres through hydrophobic modification followed by initial water dialysis. **Carbohydrate polymers**, v. 115, p. 605-612, 2015.

GUINESI, L. S. et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 2, p. 190-196, 2006.

GUO, Y. et al. Synthesis and characterization of hydrophobic long-chain fatty acylated cellulose and its self-assembled nanoparticles. **Polymer bulletin**, v. 69, n. 4, p. 389-403, 2012.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. 2ed. John Wiley & Sons: Chichester, 1999.

HOROWITZ, H. H.; METZGER, G. A new analysis of thermogravimetric traces. **Analytical Chemistry**, v. 35, n. 10, p. 1464-1468, 1963.

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.

IURCKEVICZ, G. **Utilização de amido reticulado como matriz para imobilização do fármaco diclofenaco de sódio**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

JANKOVIĆ, B. Thermal characterization and detailed kinetic analysis of Cassava starch thermo-oxidative degradation. **Carbohydrate polymers**, v. 95, n. 2, p. 621-629, 2013.

JOBLING, S. Improving starch for food and industrial applications. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 7, n. 2, p. 210-218, 2004.

JUNIOR, W. E. F. Carboidratos: estrutura, propriedades e funções. **ConCeitos CientífiCos em Destaque**, n. 29, 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.

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.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 146-158, 2007.

LI, B. et al. Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 3, p. 255-260, 2009.

LI, C.; SUN, P.; YANG, C. Emulsion stabilized by starch nanocrystals. **Starch - Stärke**, v. 64, n. 6, p. 497-502, 2012.

LIU, X. et al. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of corn starches with different amylose/amylopectin ratios. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 3 - 4, p. 139-146, 2010.

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.

LU, X. et al. Two-step method of enzymatic synthesis of starch laurate in ionic liquids. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 41, p. 9882-9891, 2013.

LU, Y.; DING, Y.; WU, Q. Simultaneous saccharification of cassava starch and fermentation of algae for biodiesel production. **Journal of Applied Phycology**, v. 23, n. 1, p. 115-121, 2011.

MA, X. et al. Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 11, p. 3314-3320, 2008.

MARQUES, P. T. et al. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 4, p. 726-732, 2006.

MEI, J. et al. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food chemistry**, v. 187, p. 378-384,

2015.

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

NAJAFI, S. H. M.; BAGHAIE, M.; ASHORI, A. Preparation and characterization of acetylated starch nanoparticles as drug carrier: ciprofloxacin as a model. **International journal of biological macromolecules**, v. 87, p. 48-54, 2016.

NAMAZI, H.; DADKHAH, A. Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 731-737, 2010.

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.

NOURMOHAMMADI, J.; GHAEI, A.; LIAVALI, S. H. Preparation and characterization of bioactive composite scaffolds from polycaprolactone nano fibers-chitosan-oxidized starch for bone regeneration. **Carbohydrate polymers**, v. 138, p. 172-179, 2016.

OATES, C. G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, n. 11, p. 375-382, 1997.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, n. 1, p. 1-17, 2001.

PERDOMO, J. et al. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 305-313, 2009.

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.

PRAKASH, G. K.; MAHADEVAN, K. M. Enhancing the properties of wood through chemical modification with palmitoyl chloride. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 6, p. 1751-1756, 2008.

RAFE, A.; RAZAVI, S. M.A. Scaling law, fractal analysis and rheological characteristics of physical gels cross-linked with sodium trimetaphosphate. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 58-65, 2017.

REN, L. et al. Dual modification of starch nanocrystals via crosslinking and esterification for enhancing their hydrophobicity. **Food Research International**, v. 87, p. 180-188, 2016.

SAARI, H. et al. Production of starch nanoparticles by dissolution and non-solvent precipitation for use in food-grade Pickering emulsions. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 558-566, 2017.

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.

SANTANDER-ORTEGA, M. J. et al. Nanoparticles made from novel starch derivatives for transdermal drug delivery. **Journal of controlled release**, v. 141, n. 1, p. 85-92, 2010.

SHOGREN, R. L. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 1, p. 57-62, 1996.

SHOGREN, R. L.; BISWAS, A. Preparation of water-soluble and water-swelling starch acetates using microwave heating. **Carbohydrate polymers**, v. 64, n. 1, p. 16-21, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SIMI, C. K.; ABRAHAM, T. E. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery. **Bioprocess and biosystems engineering**, v. 30, n. 3, p. 173-180, 2007.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. **Food hydrocolloids**, v. 21, n. 1, p. 1-22, 2007.

SINGH, R. K.; SHARMA, O. P.; SINGH, A. K. Evaluation of cellulose laurate esters for application as green biolubricant additives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 25, p. 10276-10284, 2014.

SUFLET, D. M.; CHITANU, G. C.; POPA, V. I. Phosphorylation of polysaccharides: new results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 11, p. 1240-1249, 2006.

SUN, Q. et al. Green preparation and characterization of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation. **Food chemistry**, v. 162, p. 223-228, 2014.

SWINKELS, J. J. M. Composition and properties of commercial native starches. **Starch-Stärke**, v. 37, n. 1, p. 1-5, 1985.

TAN, Y. et al. Fabrication of starch-based nanospheres to stabilize pickering emulsion. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1358-1363, 2012.

MACCALLUM, J. R.; TANNER, J. The kinetics of thermogravimetry. **European Polymer Journal**, v. 6, n. 7, p. 1033-1039, 1970.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151-165, 2004.

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**, 2017.

TUMWESIGYE, K. S.; OLIVEIRA, J. C.; SOUSA-GALLAGHER, M. J. New sustainable approach to reduce cassava borne environmental waste and develop biodegradable materials for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 7, p. 8-19, 2016.

TUOVINEN, L.; PELTONEN, S.; LIIKOLA, M.; HOTAKAINEN, M.; LAHTELA-KAKKONEN, M.; POSO, A.; JARVINEN, K. Drug release from starch-acetate microparticles and films with and without incorporated α -amylase. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4355-4362, 2004.

VAN KREVELEN, D. W.; VAN HEERDEN, C.; HUNTJENS, F. J. Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds. **Fuel**, v. 30, n. 11, p. 253-259, 1951.

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.

VILLAMIZAR, M. C. N. et al. Effect of the addition of coal-ash and cassava peels on the engineering properties of compressed earth blocks. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 276-286, 2012.

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

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

XIAO, X. et al. One-step method to prepare starch-based super absorbent polymer for slow release of fertilizer. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 607-616, 2017.

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.

ZARSKI, A. et al. Esterification of potato starch by a biocatalysed reaction in anionic liquid. **Carbohydrate polymers**, v. 137, p. 657-663, 2016.

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.

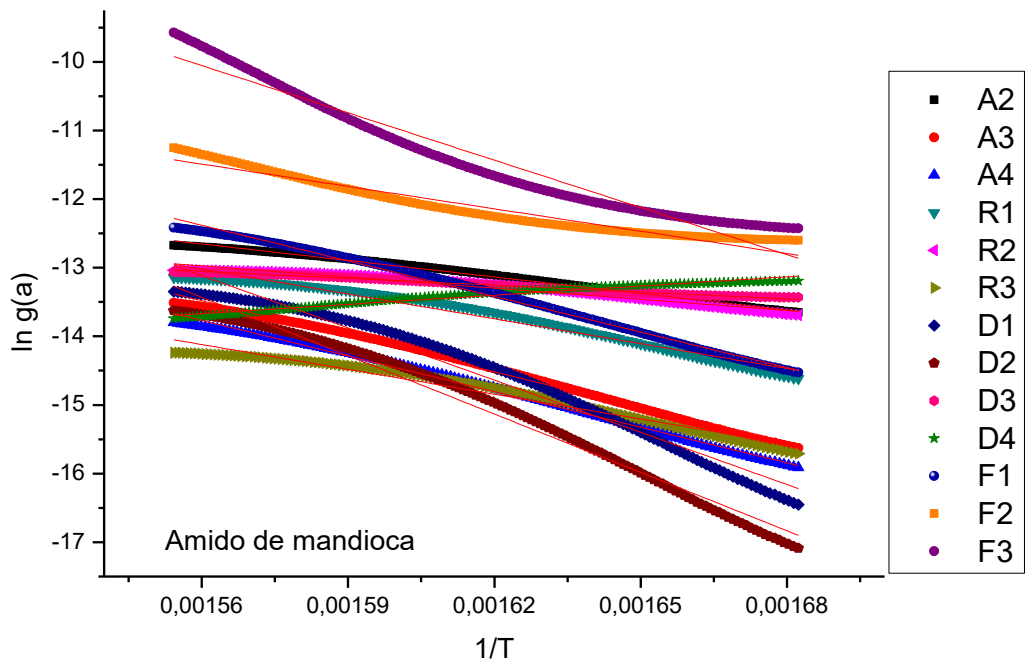
ZHOU, X. et al. Kinetics analysis of thermal degradation reaction of PVA and PVA/starch blends. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, n. 22, p. 2771-2780, 2009.

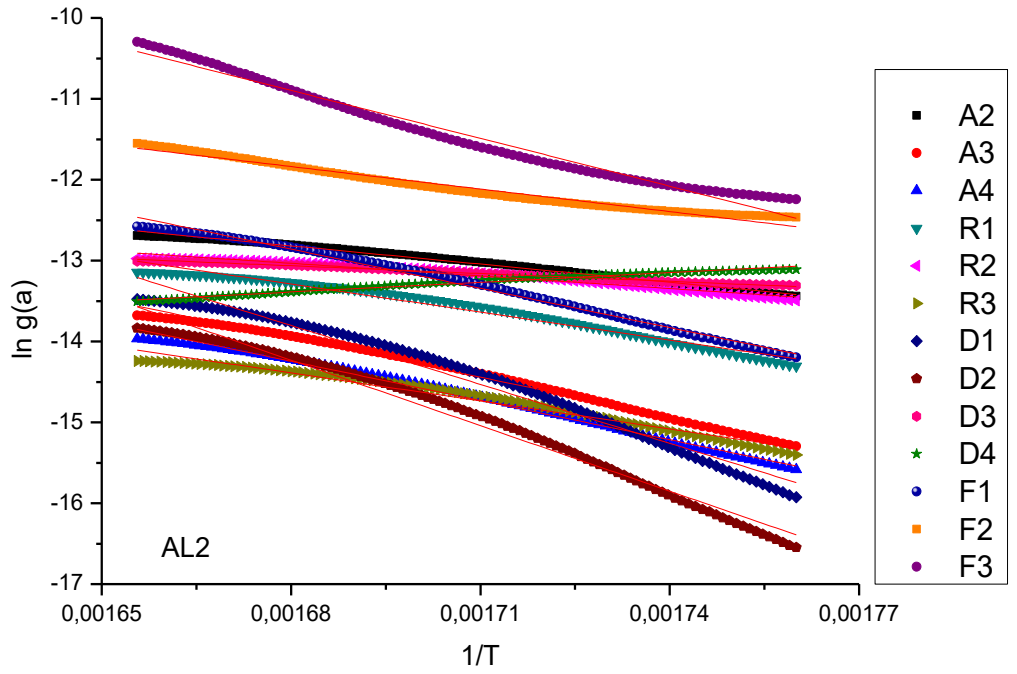
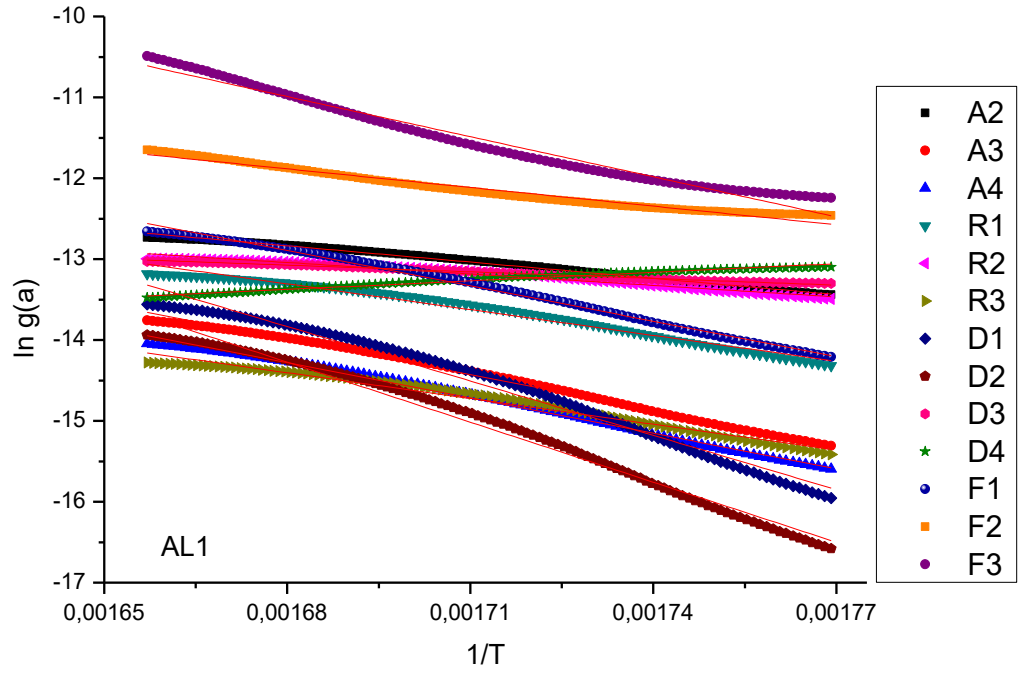
ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate polymers**, v. 122, p. 456-480, 2015.

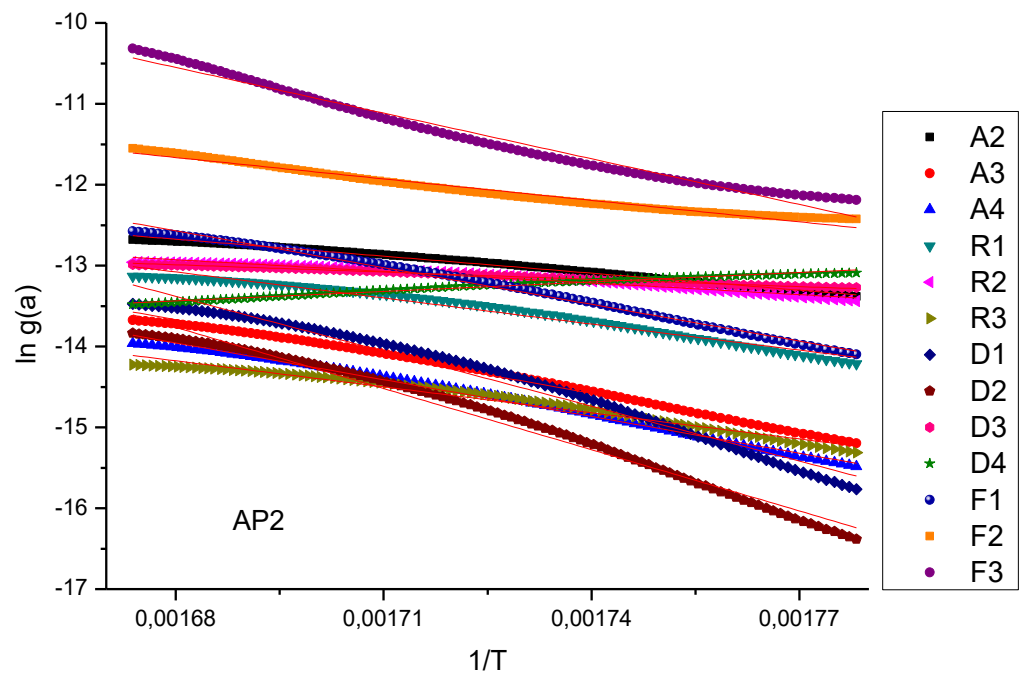
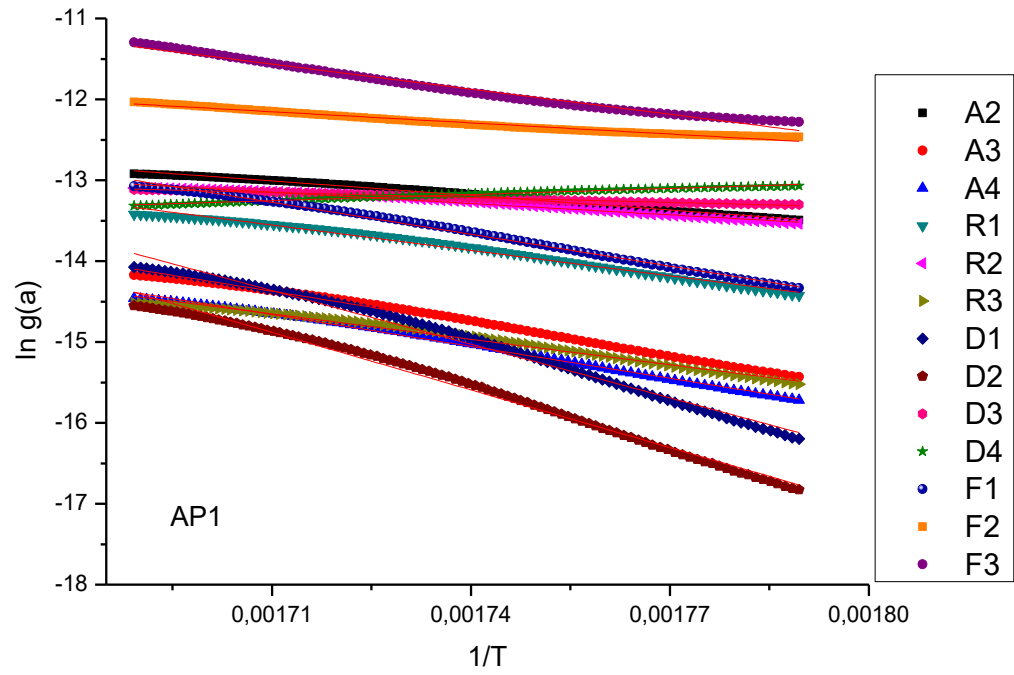
ANEXOS

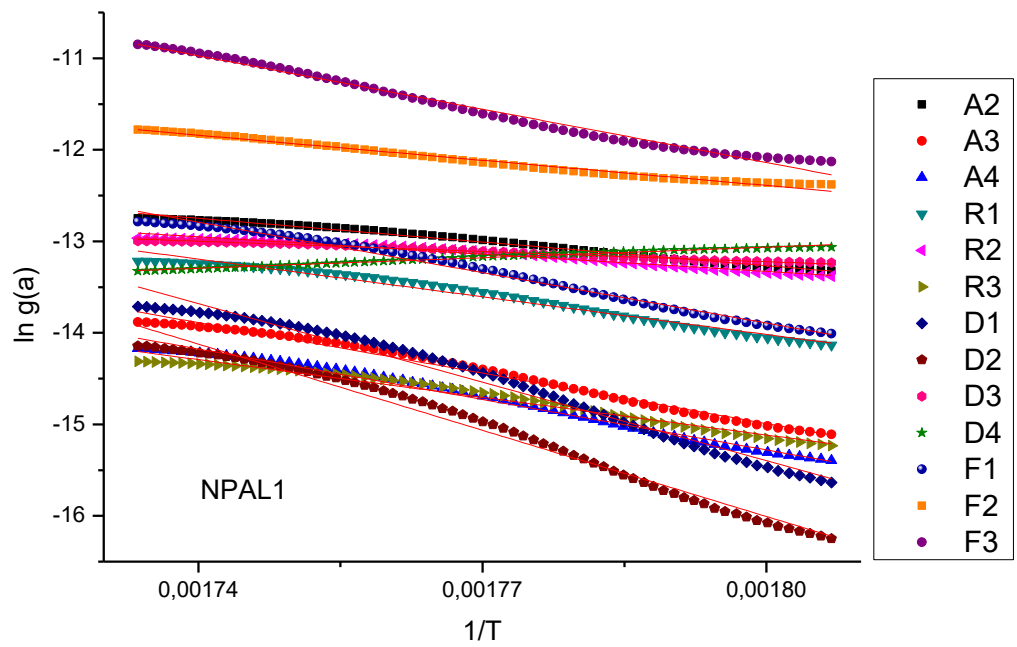
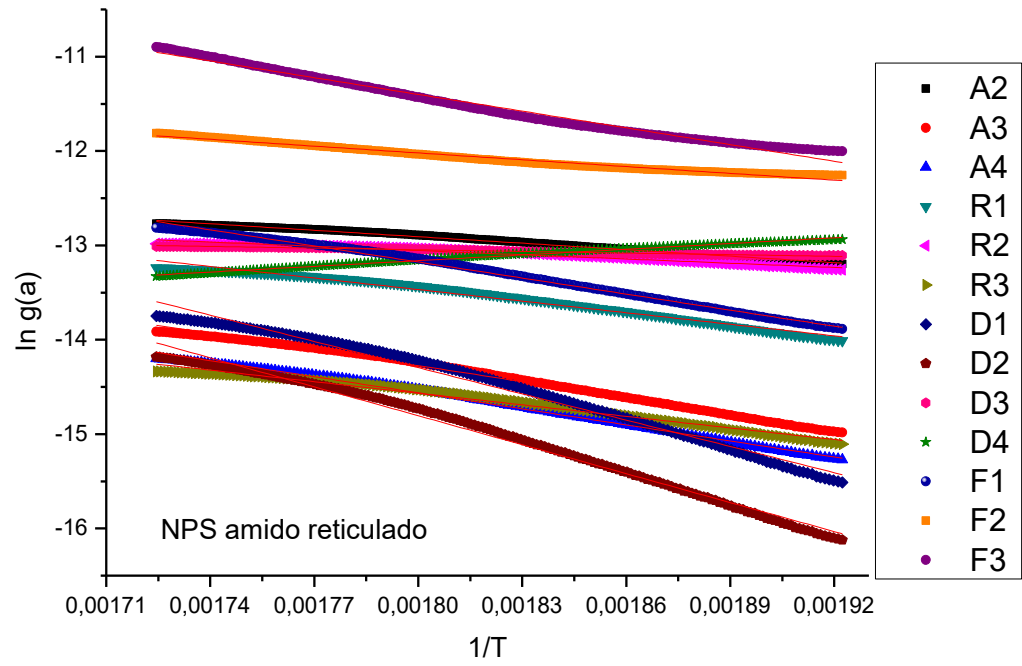
ANEXO A

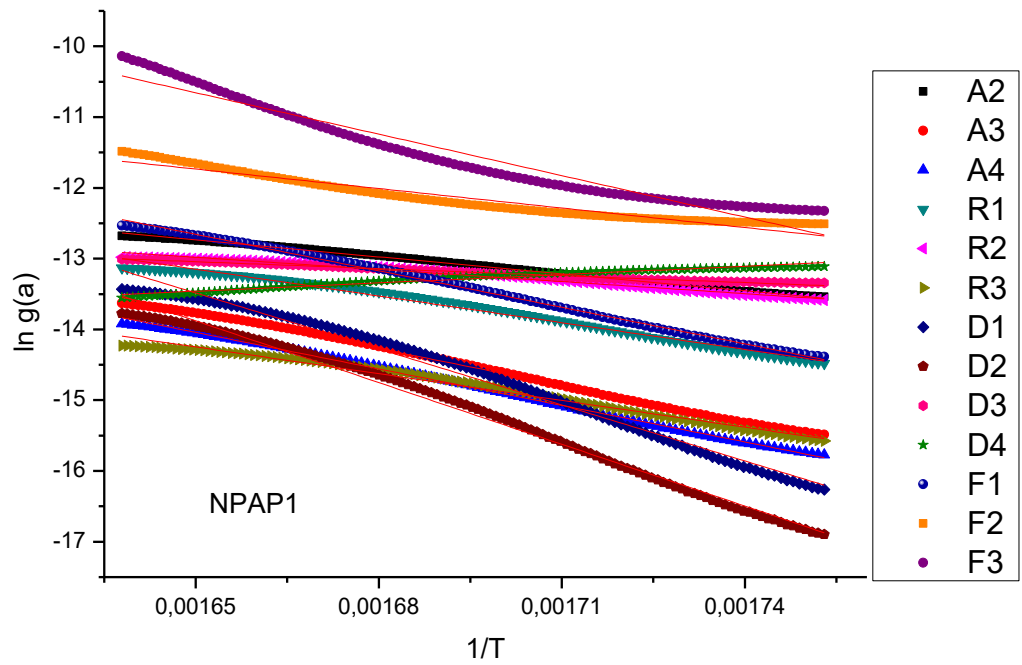
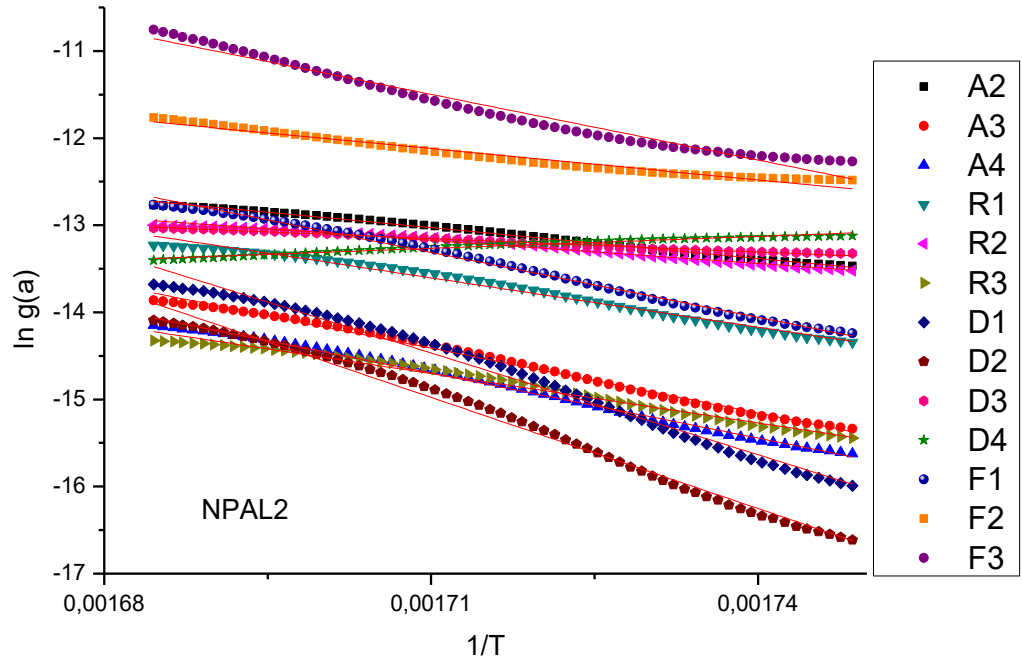
Gráficos obtidos através do método de Coats-Redfern e ajustes lineares para os materiais

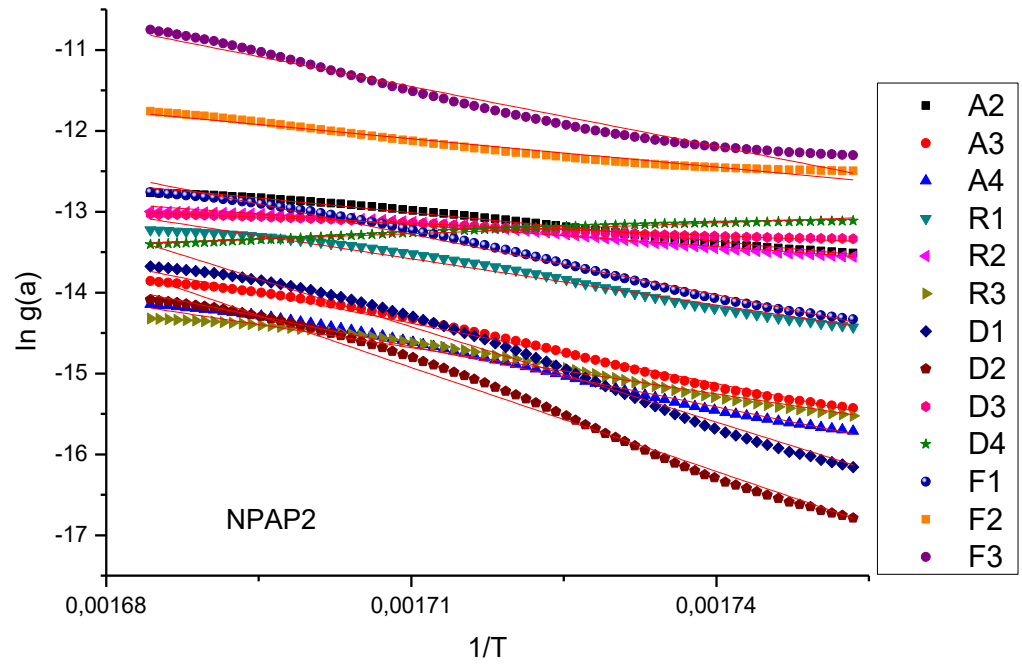






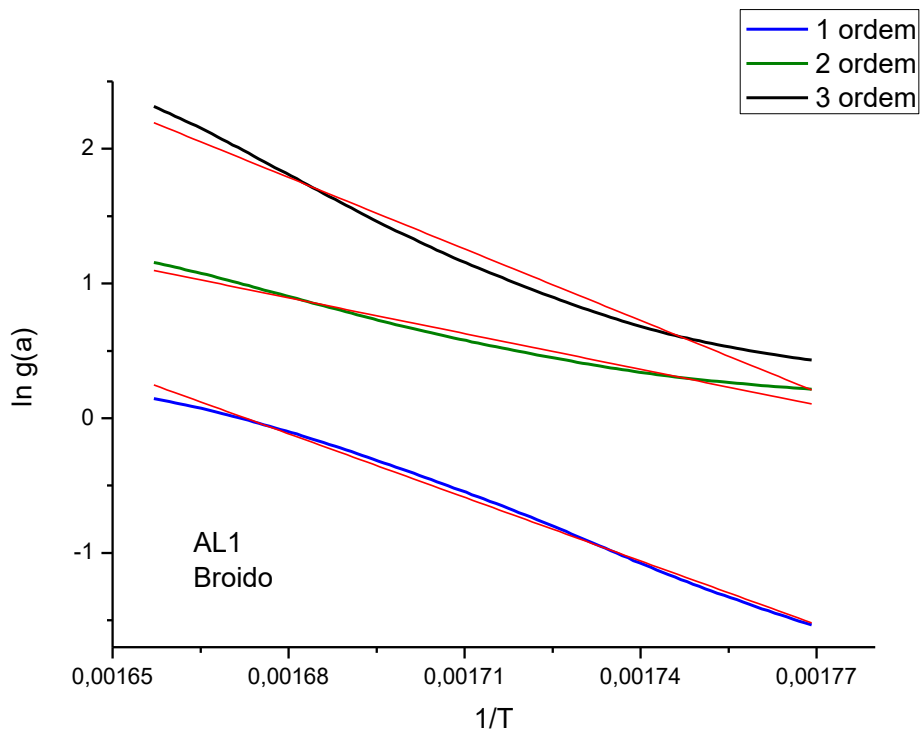
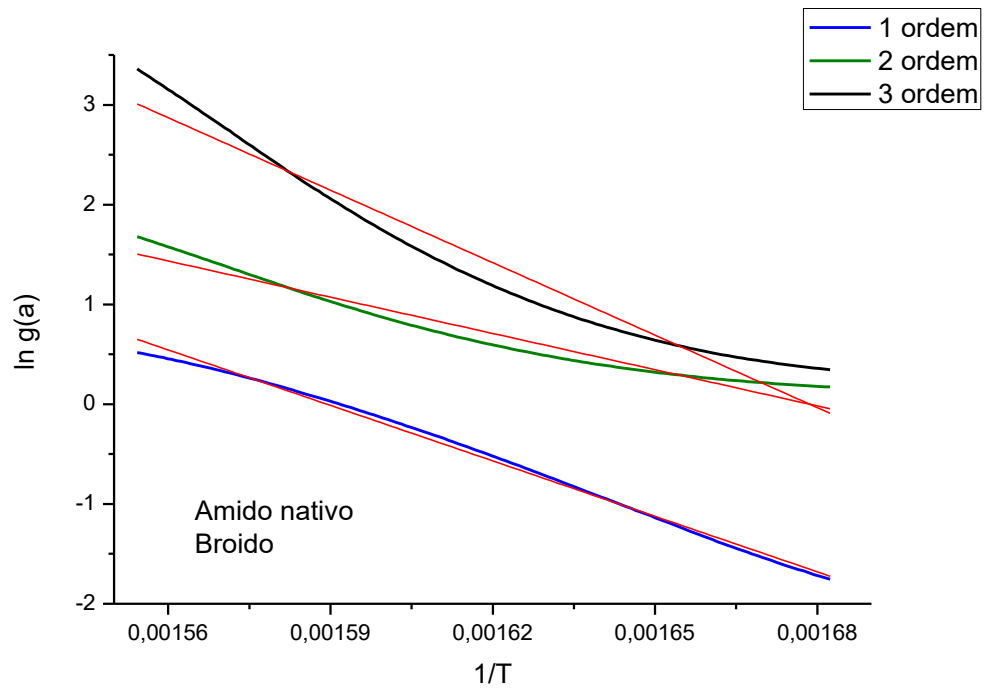


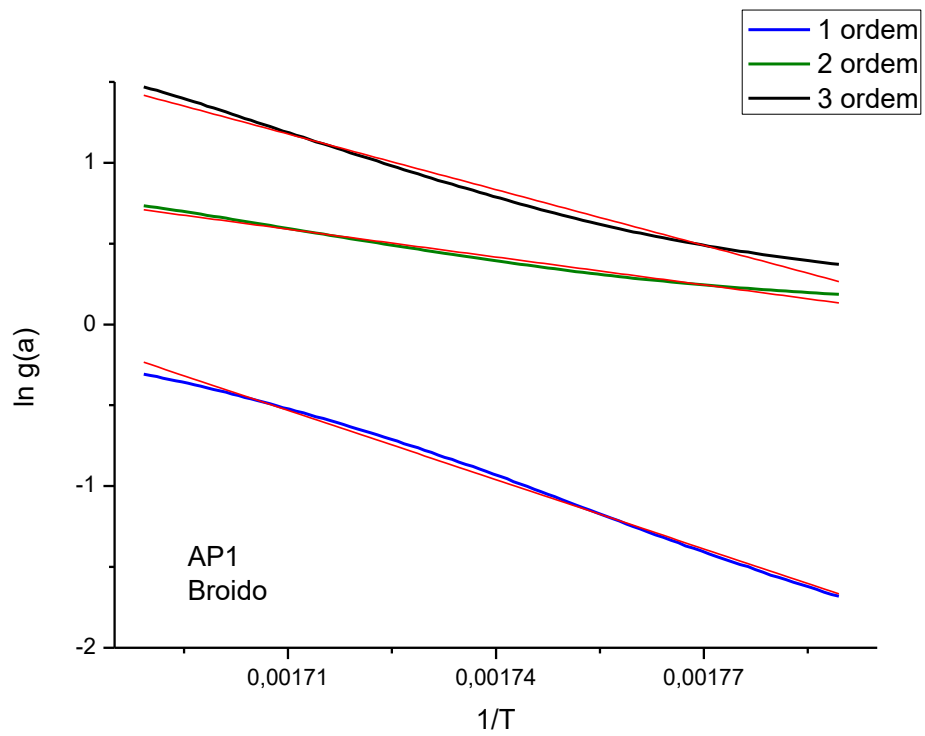
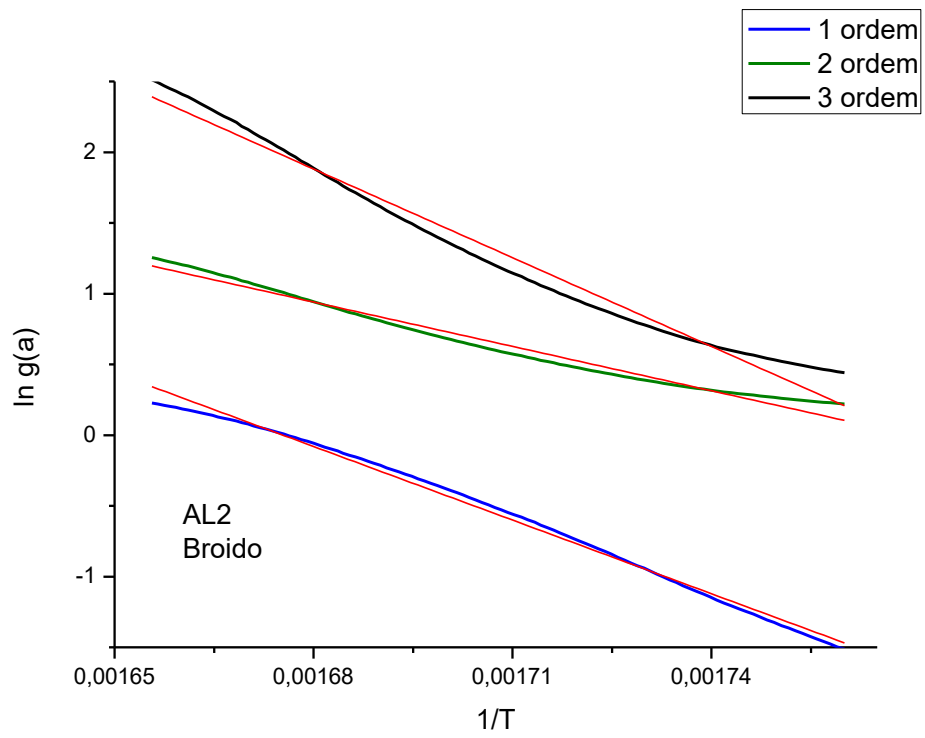


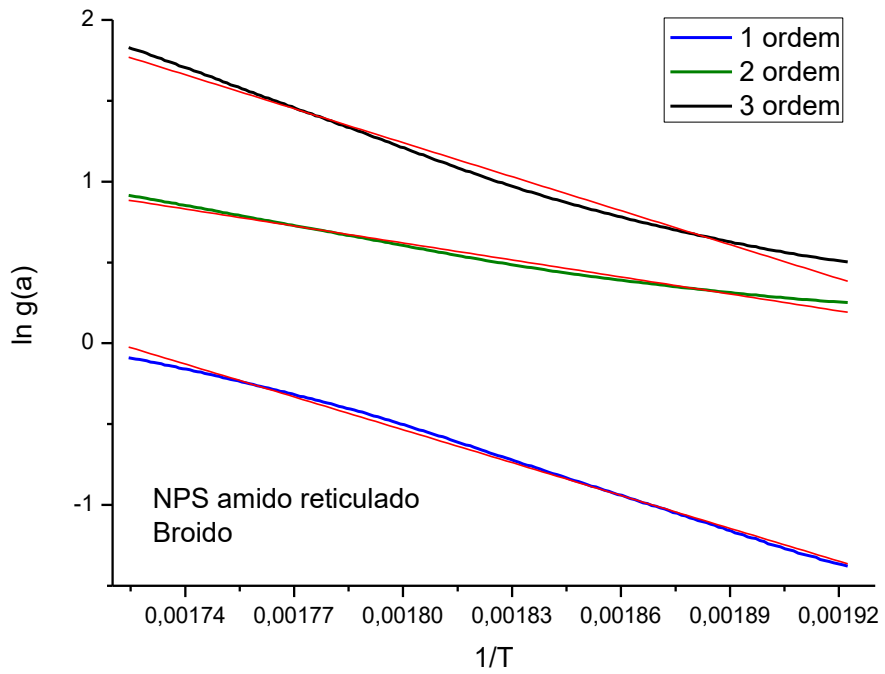
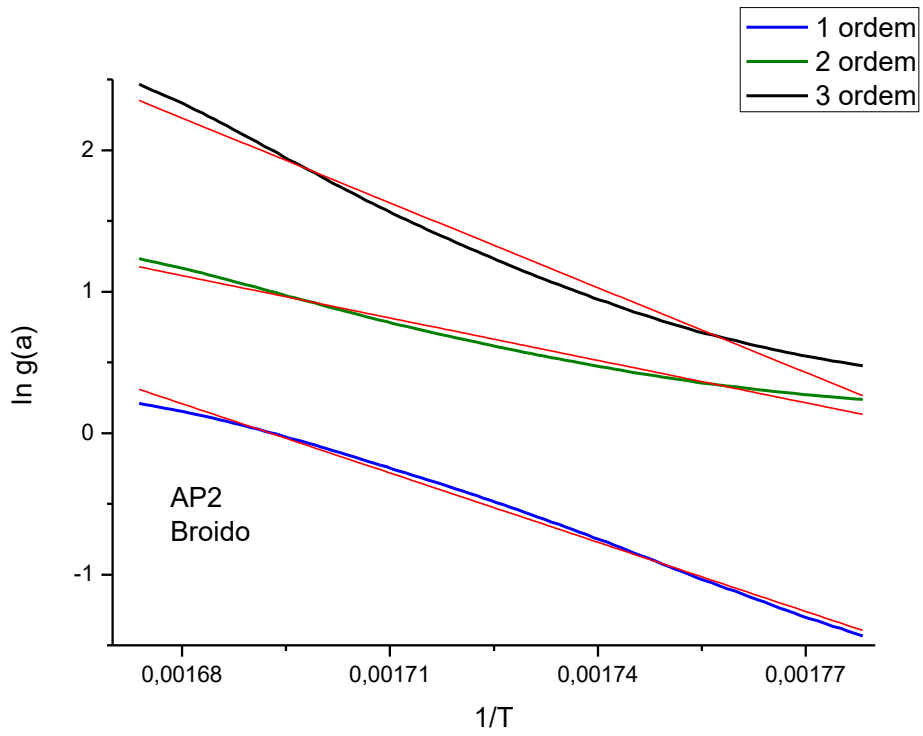


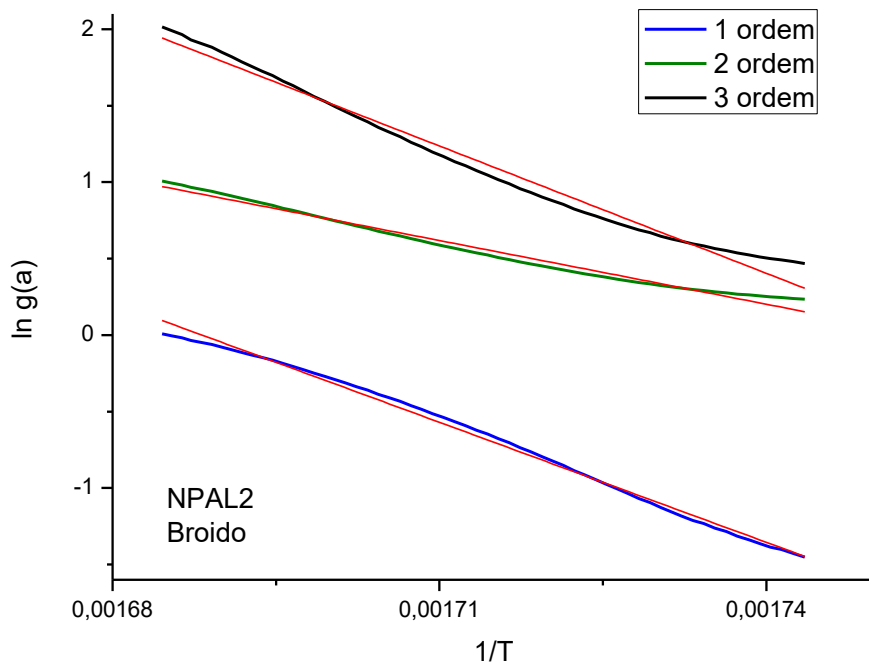
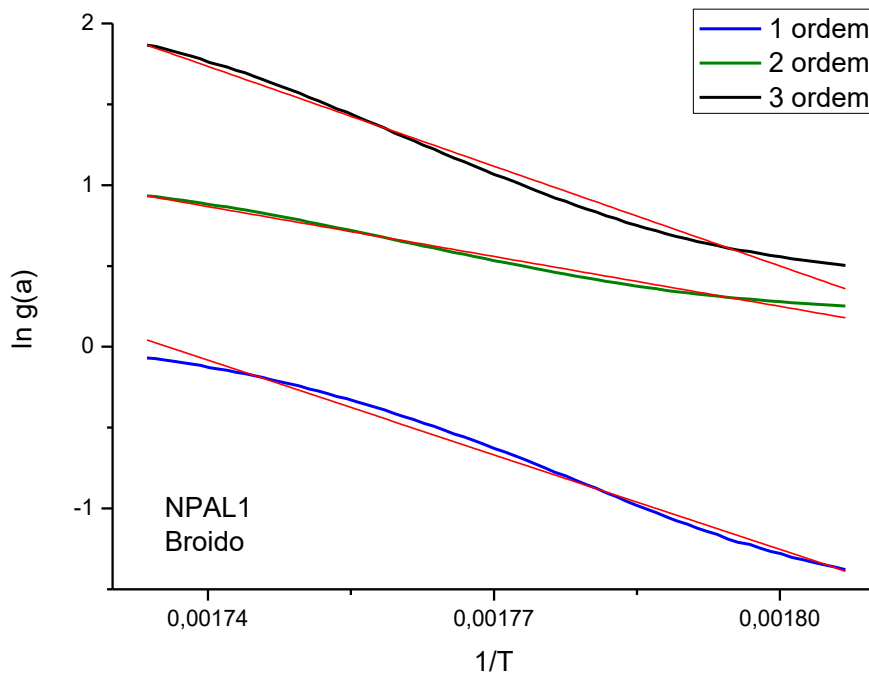
ANEXO B

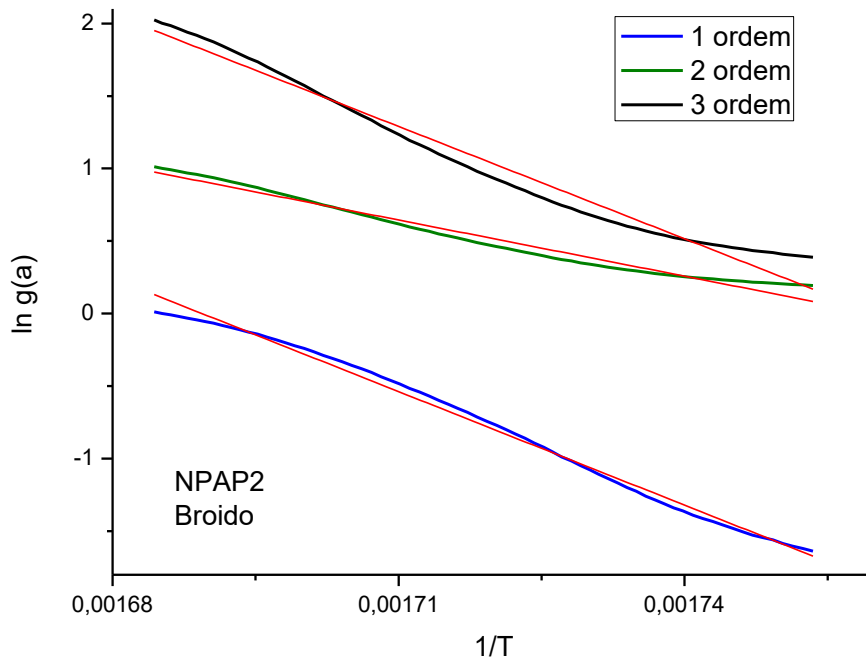
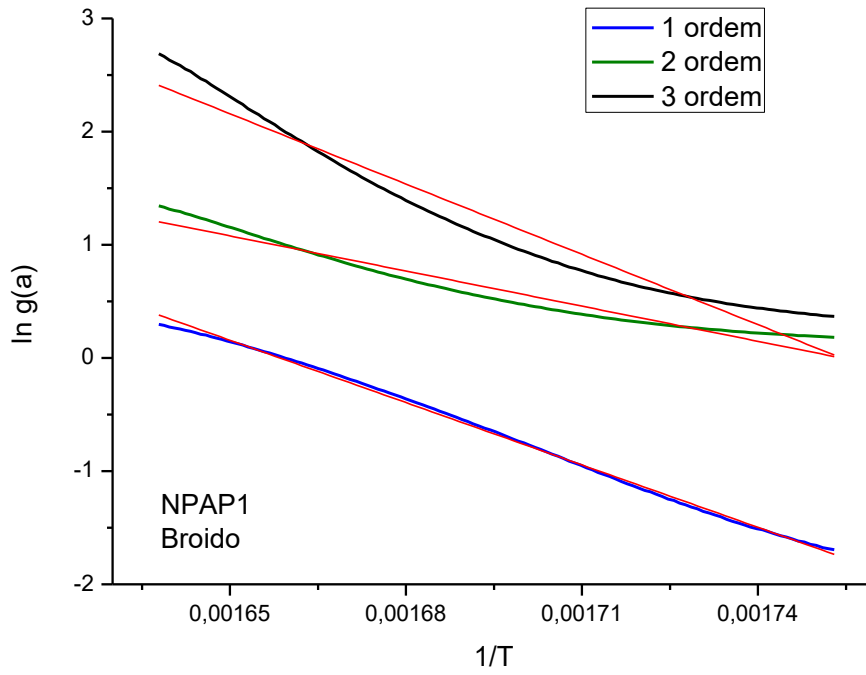
Gráficos obtidos através do método de Broido e ajustes lineares para os materiais





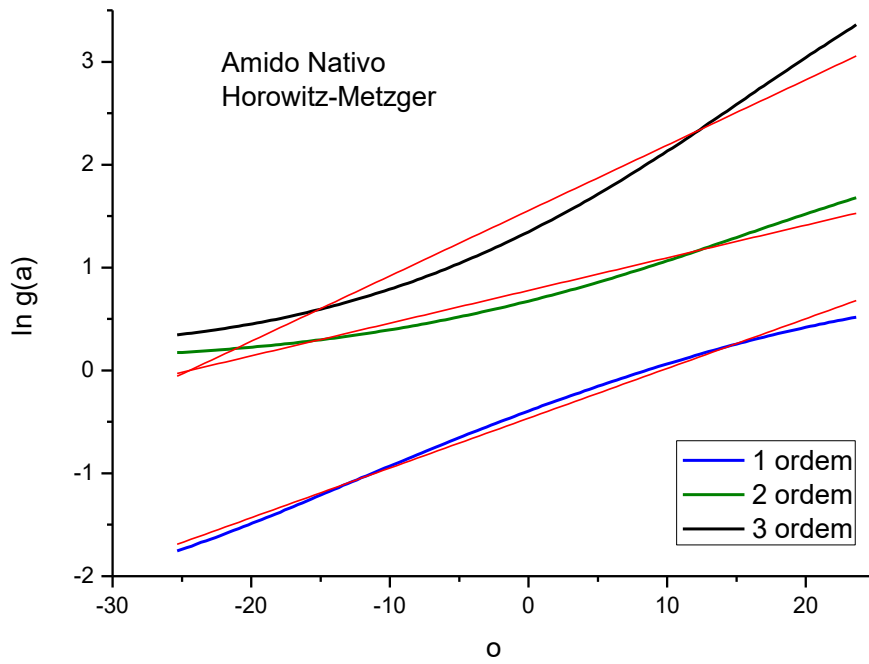


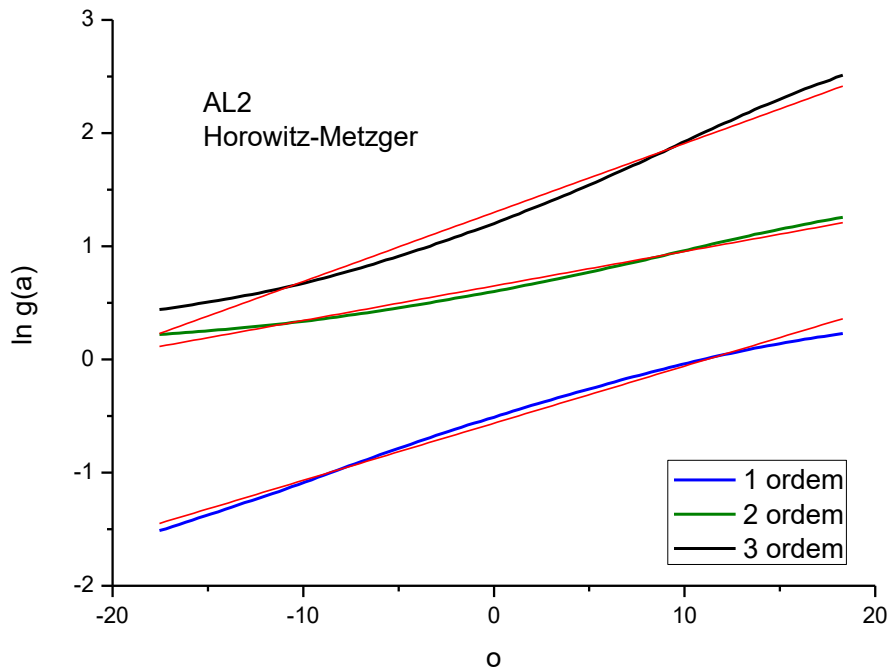
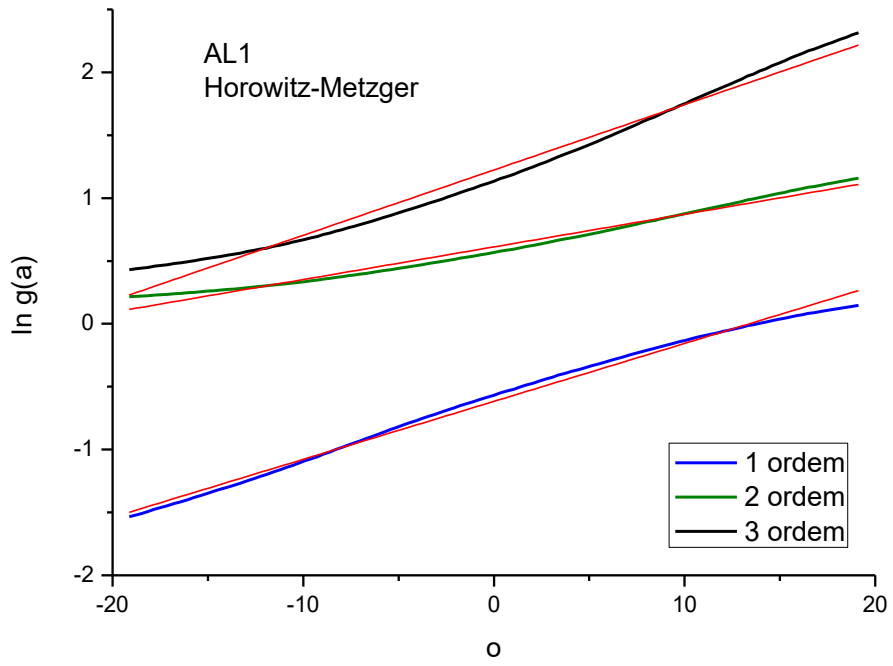


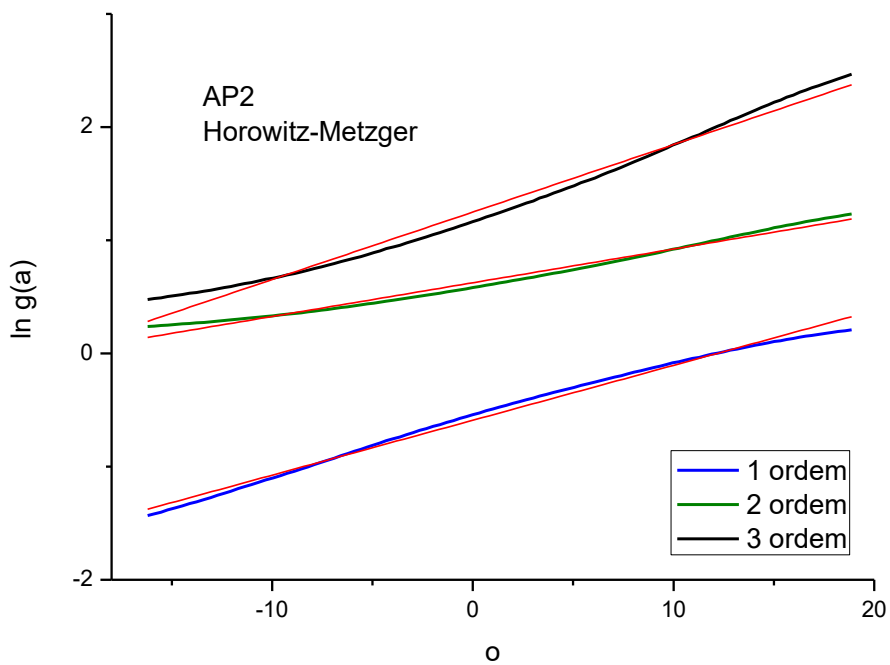
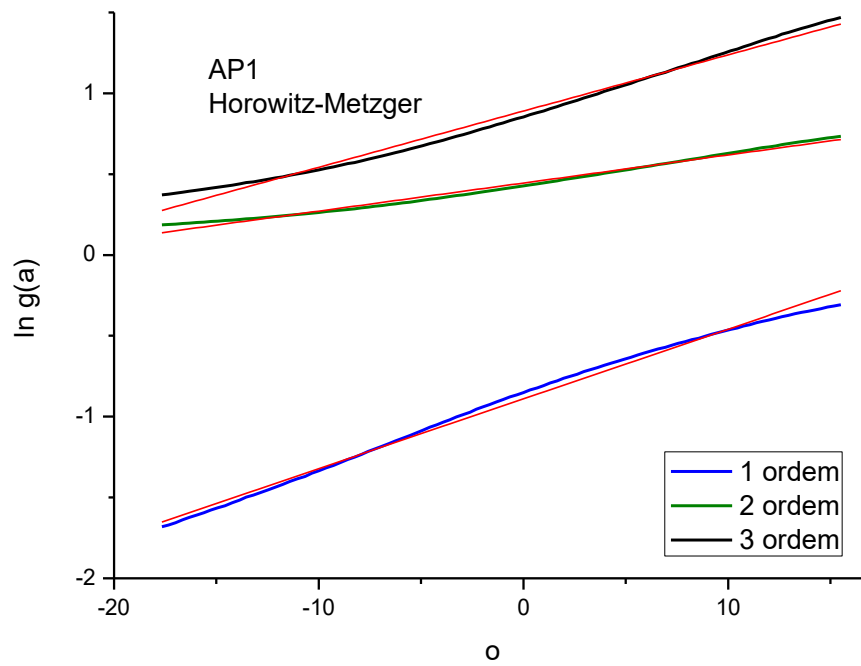


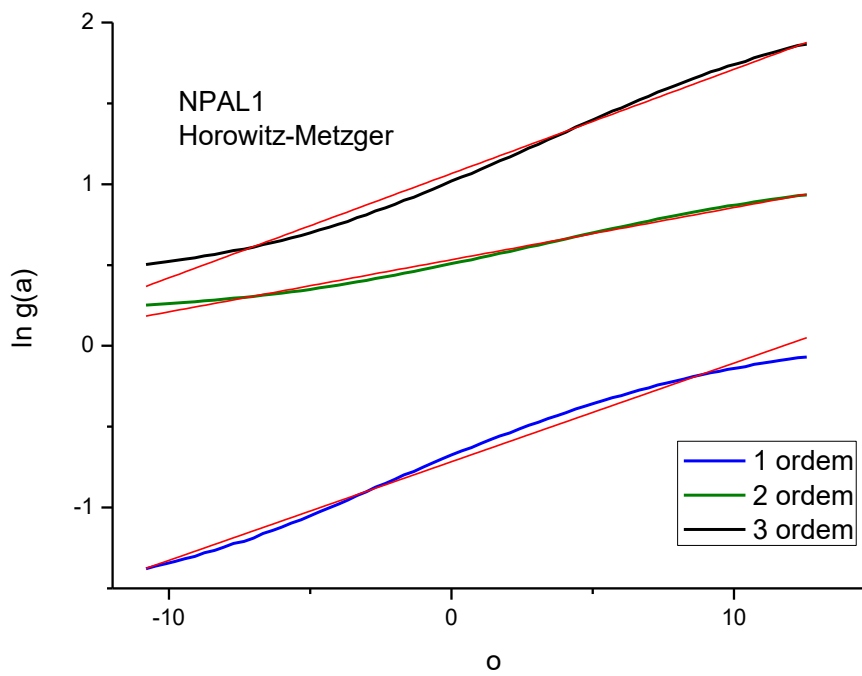
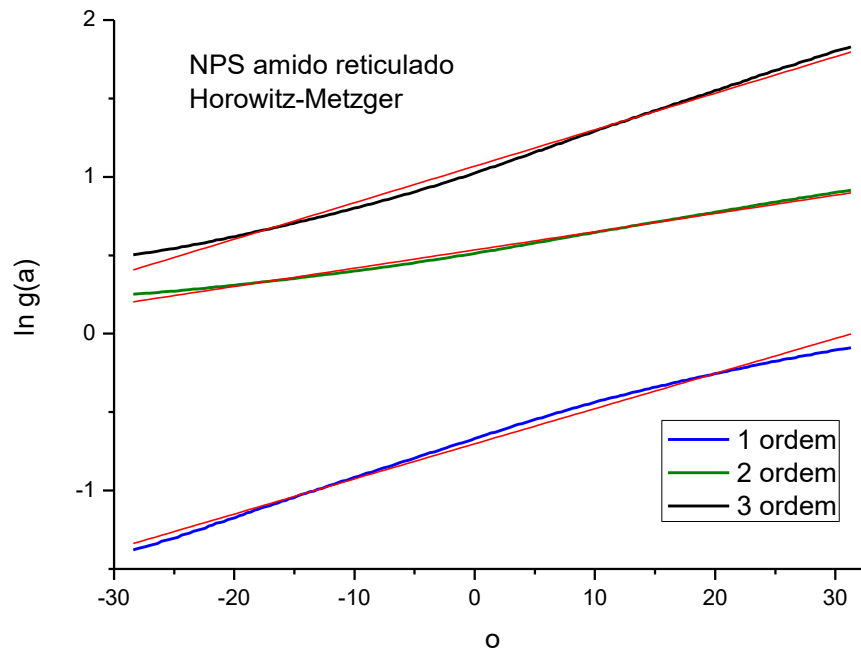
ANEXO C

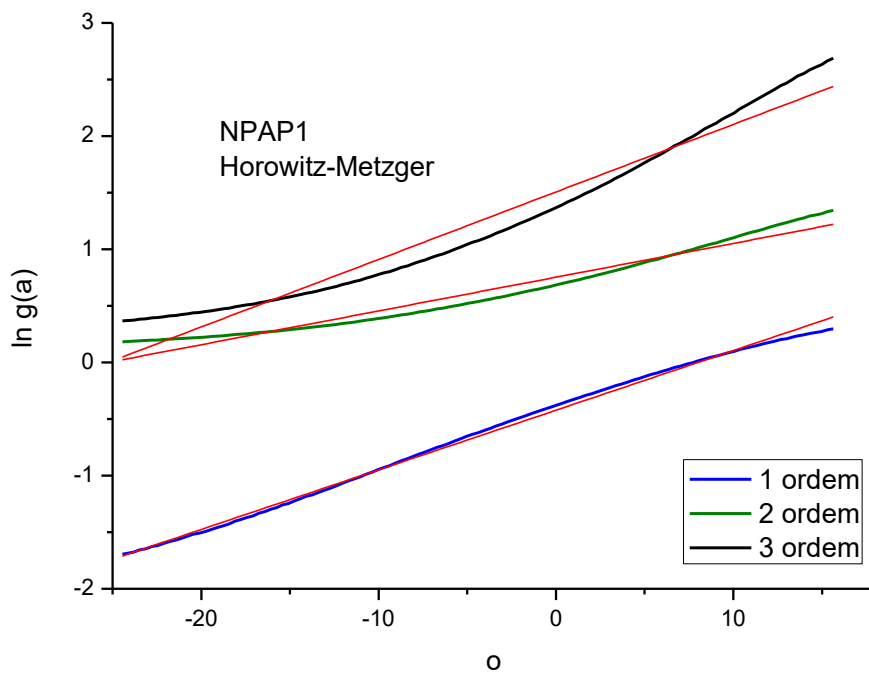
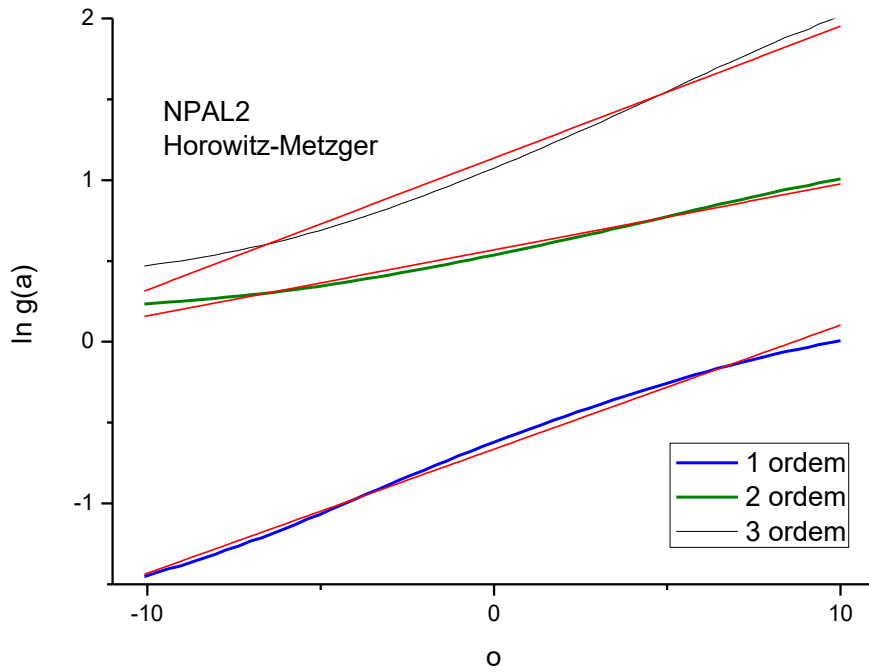
Gráficos obtidos através do método de Horowitz-Metzger e ajustes lineares para os materiais

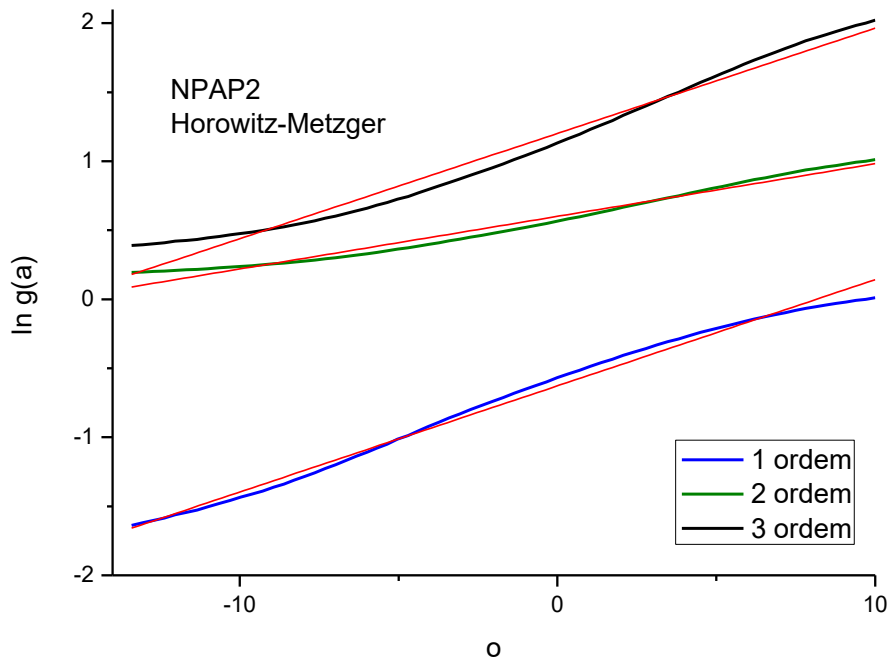












ANEXO D

Gráficos obtidos através do método de Van Krevelen e ajustes lineares para os materiais

