

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**OBTENÇÃO DE POLIELETRÓLITO POLIMÉRICO A PARTIR DA MODIFICAÇÃO
QUÍMICA DE AMIDO DE MANDIOCA**

José Manoel Couto da Feira

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**OBTENÇÃO DE POLIELETRÓLITO POLIMÉRICO A PARTIR DA MODIFICAÇÃO
QUÍMICA DE AMIDO DE MANDIOCA**

José Manoel Couto da Feira
Bacharel em Química Tecnológica

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2010

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a. Flávia O. M. S. Abreu

Prof. Dr^a. Nádyá Pesce da Silveira

Prof. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

"Se você quiser alguém em quem confiar, confie em si mesmo. Quem acredita sempre alcança".
Renato Russo.

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, pelas oportunidades que me concedeu até hoje, por me dar forças para enfrentar as dificuldades e sempre me guiar para o melhor caminho.
A Jesus, autor da vida, e principal guia deste trabalho.

Agradecimentos

Meu primeiro agradecimento faço em especial a Deus que nos concede a vida e me deu saúde e força para vencer mais esta etapa, sem jamais me abandonar me propiciando dentre tantos outros acontecimentos a realização deste trabalho.

A todas as pessoas que contribuíram de certa forma, direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte pela orientação, dedicação, estímulo, confiança, paciência, convivência amiga e pelo apoio e incentivo nas horas difíceis na realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Ao prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira pela co-orientação e apoio na realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, em especial aos da sala 111, Betina, Carol, Cris Becker, Cláudia Mahlmann, Dinha, Eliane, Fran, Marcele, Jeanne e Mauro, pelo apoio, ajuda, companheirismo e alegre convivência. A Micheli, Laíse, Ricardo e Matheus pela realização de análises.

Ao grupo do Laboratório de Dinâmica Molecular e Instrumentação do Instituto de Química da UFRGS, em especial à Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira, Yasmine Micheletto e Gisele Louro Peres pela ajuda e apoio nas análises de espectroscopia de espalhamento de luz.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFRGS na pessoa do prof. Dr. Marco Antônio Zachia Ayub, pelo acesso e permissão de uso do banho – maria com agitação (shaker Dubnoft) do seu laboratório (Laboratório de Biotecnologia de Alimentos - BiotecLab).

Ao Laboratório LACOR/ da Escola de Engenharia da UFRGS em nome do prof. Dr. Hugo Marcelo Veit pelo acesso e ajuda no uso do Micro-ondas Industrial.

Ao prof. Dr. Álvaro Meneguzzi pelas sugestões dadas ao trabalho e ensinamentos transmitidos, pela amizade, generosidade, paciência e compreensão.

À prof.Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana pelas valiosas sugestões no decorrer do trabalho de pesquisa, pela gentileza e paciência.

À CAPES pela bolsa e ao CNPq pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

Ao amigo Arlindo Cristiano Felipe (Indústria de amidos Felipe) pela doação do amido de mandioca objeto de estudo nesta pesquisa.

Ao colega Álvaro Moraes, pela ajuda em infinitas ocasiões, pelas conversas divertidas nos momentos de descontração e pelos cafezinhos.

Aos meus grandes amigos Mário Belmudes e Renato Raieto que sempre me ajudaram e me apoiaram em todos os momentos difíceis para que eu pudesse estudar mesmo estando longe.

Ao GRÊMIO DE FOOTBALL PORTO ALEGRENSE umas das grandes paixões da minha vida pelos momentos de descontração e alegria durante o meu mestrado.

Trabalhos Apresentados e Publicados em Anais de congressos.

- José Manoel Couto da Feira, Laíse Costa Borba, Maria Madalena de Camargo Forte, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira; Graftização de amido através do método de micro-ondas. 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Foz do Iguaçu, Outubro 2009 (*Trabalho completo*).
- José Manoel Couto da Feira, Carol Scheuermann, Maria Madalena de Camargo Forte, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira; Obtenção de polieletrólito polimérico através da modificação Química de amido de mandioca. 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Porto de Galinhas, novembro 2008 (*Trabalho completo*).

SUMÁRIO

Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabelas	xii
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xiii
Resumo	xiv
Abstract.....	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Polissacarídeos	3
2.2. Natureza química e física do Amido	6
2.3 Modificação química de amido	17
2.4 Floculantes Polieletrólitos Poliméricos	22
3. OBJETIVOS.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Materiais.....	28
4.2 Equipamentos	29
4.3 Reação de esterificação e grafting	29
4.3.1 Gelatinização do amido de mandioca acompanhada por DSC	29
4.3.2 Esterificação do Amido por Radiação Micro-ondas- Sistema Aberto	30
4.3.3 Reação de <i>grafting</i> por Radiação Micro-ondas- Sistema Aberto.....	30
4.3.4 Reação de <i>grafting</i> por Radiação Micro-ondas-Sistema Fechado	31
4.3.5 Graftização do amido por método Convencional.....	32
4.4 Caracterização	32
4.4.1 Determinação do Grau de Substituição (GS)	32
4.4.2 Determinação da Eficiência de <i>grafting</i>	33
4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho	34
4.4.4 Análise Termogravimétrica.....	34
4.4.5 Calorimetria Diferencial Exploratória	34
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
4.4.7 Espalhamento de Luz.....	35
4.4.8 Tamanho de partícula e Potencial Zeta.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Avaliação do processo de gelatinização do amido por DSC	37

5.2 Reação de Esterificação do Amido de Mandioca através de Micro-ondas.....	40
5.3 Graftização do Amido por Método Convencional	47
5.4 Graftização do Amido por Radiação Micro-ondas	48
5.4.1. Reação de <i>grafting</i> em sistema aberto.....	49
5.4.2. Reação de <i>grafting</i> em sistema fechado	54
5.5 Considerações finais	66
6. CONCLUSÕES	69
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

Índice de Figuras

Figura 1: Ciclo do Amido	5
Figura 2. Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).	7
Figura 3. Unidade repetitiva do amido – mero de glicose	11
Figura 4. Representação diagramática da porção de uma cadeia (esquerda) e de agrupamentos acumulados típicos (direita) de amilopectina	12
Figura 5. Representação da formação e estrutura do grânulo de amido em diferentes níveis de magnificação	13
Figura 6. Modelo da “micela franjada” para a estrutura cristalina-amorfa de polímeros parcialmente cristalinos	14
Figura 7. Termograma de DSC idealizado e transições térmicas características de polímero amorfo (a) e semicristalino (b) e amorfo cristalizável (c) (Tg = transição vítrea; Tm = temperatura de fusão, Td = temperatura de cristalização).....	15
Figura 8. Representação figurativa do processo de gelatinização do amido	17
Figura 9. Micrografias dos grânulos de amido nativo (A) e amido modificado (B) (2000X)	20
Figura 10. Esquema representativo do processo de floculação de partículas	25
Figura 11. Fotomicrografia de MO de efluente frigorífico tratado com PAM aniônica e Fe ₂ (SO ₄) ₃ (20x)	26
Figura 12. Micro-ondas doméstico utilizado nas reações de esterificação e <i>grafting do amido</i>	30
Figura 13. Micro-ondas Industrial utilizado nas reações de <i>grafting</i> em sistema fechado.	32
Figura 14. Fluxograma da obtenção de amido graftizado com acrilamida.	38
Figura 15. Curva endotérmica de DSC– Gelatinização do amido de mandioca.....	39
Figura 16. Fotografia do pó de éster de amido obtido neste trabalho.	41
Figura 17. Espectros de FTIR do amido de mandioca (a), do ácido linoleico (b) e dos ésteres obtidos com r.m A/a = 1:0,5 (c), 1:1 (d) e 1:2 (e).....	42
Figura 18. Esquema da reação de esterificação total do amido pelo ácido linoleico. 43	
Figura 19. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) do amido e dos ésteres obtidos com r.m. A/a = 1/0,5; 1/1 e 1/2.....	45
Figura 20. Micrografias de MEV do amido nativo e ésteres obtidos com r.m. A/a 1:0,5; 1:1 e 1:2.	47
Figura 21. Espectros de FTIR do amido de mandioca (A), éster de amido 1:1 (B) e amido graftizado por método convencional 1:2 (C).....	48
Figura 22. Esquema da reação de graftização da acrilamida no éster de amido.	49
Figura 23. Espectro de FTIR do amido, acrilamida, éster de amido 1:1, e do amido graftizado em potência de 420 W; 490 W; e 560 W.	50
Figura 24. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) do amido puro e graftizado com acrilamida.....	52
Figura 25. Micrografias de MEV do amido (a), do éster de amido (b), e do amido graftizado com acrilamida em potência de 420 (c), 490 (d) e 560 W (e).	53
Figura 26. Espectros de FTIR do amido, poli(acrilamida), éster de amido, e amido graftizado (<i>grafting</i> 1:1, 1:2 e 1:3) obtidos a (A) 560 e (B) 960 W.....	55
Figura 27. Fotografia da poli(acrilamida) obtida neste trabalho.	57
Figura 28. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) da poli(acrilamida) graftizada na razão molar 1:3 com 960 W.	59

Figura 29. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) do amido graftizado nas razões molares 1:1 (a), 1:2 (b) e 1:3 (c) a 560 W..60

Figura 30. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) do amido graftizado nas razões molares 1:1 (a), 1:2 (b) e 1:3 (c) a 960 W..62

Figura 31. Micrografias de MEV do amido graftizado com acrilamida em razões molares 1:1 (A); 1:2 (B); 1:3 (C) a 960 W, e 1:1 (D); 1:2 (E); 1:3 (F) a 560 W. ..63

Índice de Tabelas

Tabela 1. Características físico-química da amilose e amilopectina	8
Tabela 2. Composição de amidos de diversas fontes	11
Tabela 3. Faixa de Temperatura de gelatinização de alguns amidos	16
Tabela 4. Percentual e grau de substituição das hidroxilas função da r.m. amido/ácido.....	44
Tabela 5. Eficiência de Grafting (E%) da reação de graftização do amido por micro- ondas Sistema Aberto.....	51
Tabela 6. Eficiência de <i>grafting</i> (E%) da reação de graftização do amido por micro- ondas em sistema fechado	57
Tabela 7. Raio hidrodinâmico aparente a 90°C do amido de mandioca e amidos graftizados em solução de DMSO a temperatura ambiente.....	64
Tabela 8. Tamanho de partícula de amostras de amido graftizado a 560 W analisadas em solução ácida de HCl (pH=3) (Zetasizer Malvern).....	65
Tabela 9. Potencial zeta de amostras graftizadas a 560 W analisadas em solução ácida de HCl (pH=3) (Zetasizer Malvern).....	66

Lista de abreviaturas e símbolos

a	Ácido linoleico
A	Amido de mandioca
Aa	Amido/ácido linoleico
Ac	Acrilamida
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GS	Grau de substituição
LS	Espalhamento de luz
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscópio óptico
MW	Micro-ondas
PAM	Poliacrilamidas
r.m	Razão molar
R_h	Raio hidrodinâmico
T_d	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo o estudo e adequação de uma metodologia para a preparação de polímero polieletrólito a partir de amido de mandioca, visando a obtenção de um polieletrólito biodegradável com potencial de aplicação como floculante em tratamento de efluentes. Duas rotas alternativas foram investigadas para a produção de compostos modificados a partir da fécula de mandioca sendo uma delas a reação de esterificação catalisada por enzima, e a outra a graftização do amido modificado com ácido graxo insaturado por radiação microonda para a produção de polímero polieletrólito. Para a modificação química do amido de mandioca primeiramente foi feita uma reação de esterificação com ácido linoleico catalisada por enzima, via radiação de micro-ondas em sistema aberto para obtenção de um éster de amido insaturado, seguida de uma reação de polimerização de acrilamida para formação de *grafting* deste nas moléculas de amido através do éster insaturado. As reações de esterificação e de graftização dos compostos modificados foram acompanhadas por espectroscopia de FTIR, e os produtos obtidos foram caracterizados quanto ao Grau de Substituição e Eficiência de *grafting*, e por Termogravimetria (TGA), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por Espalhamento de Luz. Os resultados mostraram que a melhor razão molar amido/ácido para esterificação do amido foi a 1:1, possibilitando a maior substituição (maior GS), ou seja, a substituição de uma hidroxila por unidade repetitiva de glicose. O rendimento da reação de *grafting* realizada com potência de 560 W e razões molares de 1:2 e 1:3 foi de 100%, condição esta que gerou formação de um maior número de radicais livres, e, portanto mais sítios graftizados no amido.

Abstract

The aim of this work was to study an appropriate methodology for the preparation of polymer polyelectrolyte from cassava starch in order to obtain a biodegradable polyelectrolyte that could be used as a potential compound as flocculant in wastewater treatment. Two routes were investigated for the production of cassava starch modified compounds, an esterification reaction catalyzed by enzyme and a grafting reaction with unsaturated fatty acid by using microwave radiation. In the first route, the chemical modification of cassava starch was carried out with linoleic acid in a microwave radiation open system to obtain an unsaturated ester starch. In the following reaction, acrylamide was added in the modified starch by free radical polymerization mechanism. The esterification and grafting reactions was followed by FTIR spectroscopy and the products were characterized by the degree of substitution (DS) and grafting efficiency, thermogravimetry (TGA), Differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and light scattering. The results showed that the best molar ratio starch/acid for the esterification reaction was 1:1, allowing the greatest DS, ie a hydroxyl-substituted per glucose repeating unit. The grafting yield using 560 W of power and molar ratios of 1:2 and 1:3 was 100%, due to the higher free radicals concentration, which in turn could generate more grafted sites on the starch.

1. INTRODUÇÃO

A maior conscientização quanto a necessidade de preservação do meio ambiente e adoção de novas legislações tem levado a uma busca por novos produtos e processos ambientalmente corretos. Sustentabilidade, ecologia industrial e química verde são princípios que estão norteando uma nova geração de produtos e processos. O impacto do uso dos recursos naturais na fabricação de um produto e o destino final (descarte) deste tem sido considerado no seu desenvolvimento. O uso de polímeros naturais, um recurso renovável, e a biodegradabilidade ou reciclabilidade dos produtos tem se tornado um critério importante para os novos desenvolvimentos, gerando oportunidade para o surgimento de produtos de maior valor agregado [1].

Nos últimos anos, em nível mundial, tem-se observado um interesse crescente por polímeros biodegradáveis, principalmente por aqueles com menor impacto ambiental [2]. Dentro deste contexto é desejável que processos de decomposição destes materiais resultem em subprodutos inertes ou assimiláveis pelo meio ambiente. O interesse pelo uso de matéria prima vegetal em processos industriais é uma consequência natural deste panorama e vem se intensificando nos últimos anos. Entre as matérias primas vegetais o amido vêm recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis, pois é abundante na natureza, possui caráter renovável, custo relativamente baixo, sendo grande fonte de exploração econômica, podendo ser convertido química, física e biologicamente em compostos úteis a indústria [3].

Dentre as culturas agrícolas a que mais produz amido no Brasil é a da mandioca, sendo este o terceiro país com maior produção desta raiz, estando somente atrás da Nigéria e da Tailândia [4]. Alguns pesquisadores [5] têm explorado as formas de usar amidos para substituir polímeros derivados do petróleo como uma das formas de aumentar a biodegradabilidade de artefatos plásticos. No entanto, a natureza hidrofílica do amido tem sido a principal limitação na obtenção de novos materiais mais hidrofóbicos e menos sensíveis a umidade com propriedades estáveis. Sendo assim a derivação química há muito tempo tem sido estudada como uma maneira de contornar esta limitação e produzir materiais mais hidrofóbicos com melhores propriedades. Dependendo da natureza dos substituintes e do grau de

substituição (GS), as propriedades do amido modificado podem variar de forma ampla [6].

Na maioria das modificações químicas do amido, normalmente referidas como derivatizações químicas, a forma granular é mantida e grupos hidroxilas são parcialmente substituídos produzindo éteres ou ésteres de amido, assim como amidos polieletrólitos aniônicos e catiônicos. A esterificação do amido por ácidos graxos de cadeia longa permite o seu uso na indústria farmacêutica, em aplicações biomédicas na fixação óssea e liberação controlada de drogas, e como agentes bioativos [7], bem como no setor alimentício em diversas aplicações [8]. Atualmente, tem se buscado novas aplicações de polissacarídeos modificados e do amido em particular em busca do “desenvolvimento sustentável”. Copolímeros de polissacarídeos naturais como o amido graftizado apresentam boas propriedades de floculação, e o amido de mandioca graftizado com poliácridamida é uma maneira eficiente de se obter este em solução aquosa [9].

Reações químicas ativadas por radiação micro-ondas têm se tornando um método muito promissor para obtenção de novos materiais, cujos experimentos têm sido realizados em forno de micro-ondas doméstico ou em reatores específicos para esta finalidade [10].

Neste trabalho serão abordados os tipos de amidos e flocculantes e as principais modificações químicas em amido. Foram estudadas duas rotas alternativas para a produção de compostos modificados a partir da fécula de mandioca sendo uma delas a reação de esterificação catalisada por enzima, e a outra a graftização do amido modificado com ácido graxo insaturado por radiação micro-onda para a produção de polímero polieletrólito.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo se encontra uma revisão geral sobre a obtenção e utilização de polímeros naturais biodegradáveis, assim como as vantagens e desvantagens da sua utilização. O mesmo contém uma breve revisão sobre a cultura da mandioca e a obtenção do amido, suas aplicações na indústria, sua utilização como polímero biodegradável e as modificações em sua estrutura com as reações de esterificação e grfitização do amido para obtenção de novos materiais. A seguir é apresentada uma revisão da literatura sobre a classificação dos polímeros floculantes quanto ao tipo de carga.

2.1 Polissacarídeos

Polissacarídeos são macromoléculas naturais formadas pela condensação de monossacarídeos ou seus derivados, unidos entre si por ligações glicosídicas. Os polissacarídeos são encontrados em quase todos os organismos vivos onde exercem várias funções, se constituindo de polímeros de alta massa molar que em alguns casos pode ser superior a 10^6 g/mol e diferem dos oligossacarídeos pela maior facilidade de combinações possíveis durante a biossíntese podendo ter ramificações formadas por vários monossacarídeos assumindo diferentes configurações, apresentando estrutura de cadeias linear, ramificada e, raramente, cíclica (ex. ciclodextrinas ou dextrinas de Shardingier).

Os polissacarídeos de baixa massa molar são na sua grande maioria solúveis em água, e esta solubilidade diminui não só com o aumento da massa molar, como também com o grau de associação das moléculas entre si. A alta solubilidade dos polissacarídeos se deve à sua facilidade de hidratação, com transferência das ligações de hidrogênio intermoleculares entre cadeias de polissacarídeos para ligações de hidrogênio polissacarídeo-água. Os Polissacarídeos de baixa solubilidade ocorrem normalmente na parede celular dos vegetais e sua função é a de reforçar a estrutura destes, razão pela qual são denominados polissacarídeos estruturais. Os polissacarídeos também ocorrem na parede celular de algas marinhas (celulose, hemicelulose, pectina) e de animais (quitina, mucopolissacarídeos), e servem também como reserva metabólica de plantas

(amido, dextranas, frutanas) e de animais (glicogênio). Os polissacarídeos agem como substâncias protetoras de plantas, devido à sua capacidade de reter grandes quantidades de água, formando soluções coloidais e controlando desse modo a atividade de água de um sistema, o que possibilita aos processos enzimáticos continuidade mesmo em condições anidras [11].

O desenvolvimento de novos materiais que sejam renováveis e biodegradáveis tem tido os polissacarídeos como fonte natural o que tem levado as indústrias e o mercado a intensificar novos desenvolvimentos a partir de fontes naturais. Grandes inovações foram obtidas utilizando-se matéria prima de origem agrícola a base de carboidratos, dentre os quais se destacam a celulose, o amido e a quitina [12]. Dentre esses, vários estudos têm demonstrado que o amido é uma matéria prima particularmente interessante devido à combinação atrativa de preço e facilidade de obtenção, sendo totalmente biodegradável formando dióxido de carbono e água [13,14]. Havendo outras categorias importantes que são as dos poliésteres (polihidroxialcanoatos), e proteínas entre outras [15].

A biodegradação é um processo natural no qual um composto orgânico é convertido em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. A biodegradação ocorre somente dentro da biosfera na qual os microrganismos têm papel fundamental no processo de mineralização [16], e os polímeros biodegradáveis são aqueles capazes de sofrer quebra da cadeia polimérica por estes microrganismos. O amido é um polímero biodegradável que pode ser metabolizado por um grande número de microrganismos [15]. A **Figura 1** mostra o ciclo do amido a partir da mandioca, sendo esta uma fonte renovável, o qual envolve diferentes etapas de atuação, desde a plantação e colheita da mandioca, processamento e industrialização da fécula, consumo e descarte, compostagem e degradação, com conseqüente fechamento do ciclo, pela mineralização deste pelos microrganismos. O uso de polímeros naturais de fontes renováveis como o amido dispensa a etapa de incineração do produto final, logo contribuem para a redução do uso dos combustíveis fósseis. O descarte destes materiais pode ser por compostagem, sendo mineralizados a baixas temperaturas pelos microorganismos. O dióxido de carbono liberado no processo de degradação é consumido pelas plantas que o utilizam na síntese dos biopolímeros, não havendo liberação deste para a atmosfera, tendo-se um balanço nulo [17].



Figura 1: Ciclo do Amido [18].

A obtenção do amido é relativamente simples. Sendo a raiz da mandioca ou outra fonte submetida ao processo de moagem com água, cujo produto é o amido na forma de pó branco, insolúvel em água fria, que é filtrado, centrifugado e seco, sendo obtido na forma granular. A prática e o uso industrial de produtos amiláceos vem se desenvolvendo desde um período muito primitivo. Há milênios o homem aprendeu como utilizar as plantas amiláceas para obter alimentos e bebidas tão importantes quanto o pão e a cerveja. Descrições das técnicas de processamento de matérias-primas amiláceas constam da história da civilização. Foram encontradas tiras de papiros egípcios, coladas entre si com uma pasta adesiva obtida de amido gomificado datando de 4.000-3.500 anos a.c. Esse papel primitivo era tratado de maneira a reter a tinta, mostrando notável avanço tecnológico. Documentos romanos datados de 23 a 74 d.c. já descreviam outras fontes datadas de 130 a.C., onde papiros haviam sido modificados com uso de pastas de amido de forma que já pareciam papel primitivo [19].

Uma das primeiras descrições da extração do amido foi dada por Cato em um tratado Romano de Agricultura, escrito em 170 d.c. Em 1719, Leenwenhoek, o inventor do microscópio, realizou estudos sobre as dimensões apresentadas pelos grânulos de amido, que estão entre as maiores partículas sub-microscópicas

encontradas na natureza. A partir daí, muitas outras observações foram feitas e possibilitaram o avanço dos conhecimentos sobre a estrutura do amido. No século XIX, o amido era um artigo comum no comércio Europeu e suas propriedades começam a se tornarem conhecidas, sendo que a maior descoberta nessa época foi a de Kirchoff, que em 1811 comprovou ser possível produzir açúcar do milho por hidrólise ácida. Em 1821 foi descoberta a dextrinização do amido em função de um incêndio ocorrido numa fábrica têxtil em Dublin, que utilizava amido para engomagem de fios. O amido armazenado transformado em cinzas se dissolvia facilmente em água para produzir uma pasta espessa e adesiva [19].

O uso de amido para produzir bioplásticos iniciou-se nos anos 70, e, portanto, a noção de amido termoplástico ou TPS (Termo Plastic starch) é recente, passando a ser uma das principais fontes para pesquisa na produção de materiais biodegradáveis. O amido não é um termoplástico verdadeiro, no entanto a adição neste de plastificante como água, glicerina, sorbitol, ou outros, em temperaturas de 90 a 180°C em meio cisalhante, o amolece e este flui. Para obter um amido termoplástico é necessário que o mesmo perca a sua estrutura granular semicristalina e adquira comportamento similar a de um plástico viscoso ou fundido [20]. Uma desvantagem dos materiais a base de amido é a sua sensibilidade à água e ao envelhecimento. Variação no teor de água adsorvida pelo material em função da umidade relativa do ar leva a mudanças na temperatura de transição vítrea (T_g) do amido ou na temperatura de cristalização da amilose e da amilopectina. A mudança do valor destas temperaturas tem efeitos incontrolláveis nas propriedades mecânicas do amido termoplástico [21].

2.2. Natureza química e física do Amido

O termo amido não é fácil de ser precisamente definido, já que este pode ter várias definições, dependendo do contexto em que é usado. De um modo geral, o termo amido é usado para nomear o principal polissacarídeo de reserva energética, encontrado nos tecidos fotossintéticos e em muitos outros órgãos de armazenamento em sementes, caules e raízes, sendo a principal fonte de reserva de carboidratos em plantas. É considerada a segunda biomassa de maior produção na terra, próxima da celulose [22,23]. Pela legislação brasileira, seguindo portaria do

Ministério da Saúde (BRASIL, 1978), a denominação amido refere-se ao polissacarídeo de reserva de partes aéreas de vegetais, e fécula refere-se ao polissacarídeo proveniente das partes subterrâneas dos vegetais, sendo utilizados amido e fécula como sinônimos [24].

Do ponto de vista químico, o amido difere da celulose devido principalmente a composição e a forma de ligação entre os anéis de glicose, onde o amido tem a ligação através dos átomos de carbono 1 e 4 formando ligações α , enquanto na celulose estas ligações são do tipo β . O amido é composto por uma fração de amilose e outra de amilopectina cujas estruturas químicas estão apresentadas na **Figura 2**.

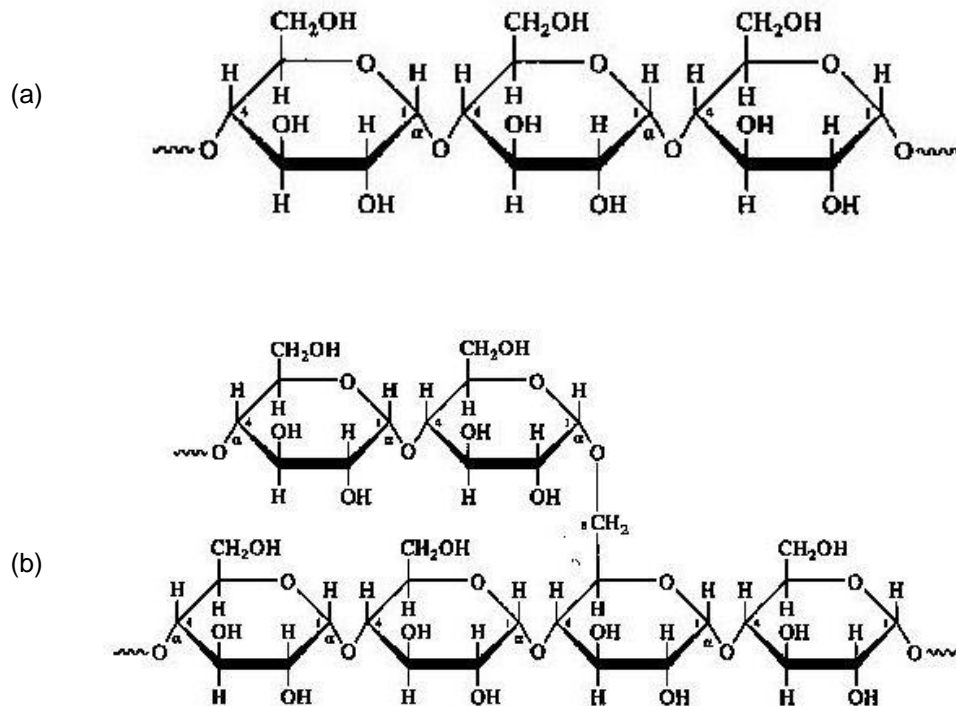


Figura 2. Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).

A amilose apresenta estrutura de cadeias linear composta por cerca de 250 a 300 unidades de glicose em ligações α - 1,4-glicosídicas, lembrando a estrutura da celulose, e a amilopectina apresenta cadeia ramificada contendo em torno de 1000 unidades de glicose, tendo a cada 25 unidades uma ramificação com ligação α -1,6-glicosídeas. Embora existam inúmeras controvérsias, hoje já é aceito que algumas moléculas de amilose possuam poucas ramificações, situando-se em torno de 0,3 a 0,5% do total das ligações, de ligações α (1 \rightarrow 6) [25,26]. Assim como a amilopectina,

a amilose também apresenta tendência a formar hélices mesmo interagindo com várias moléculas de amilopectina [26,27]. As moléculas de amilose e amilopectina podem ser diferenciadas através da ordem de grandeza da massa molar, grau de polimerização e demais propriedades físico-químicas, conforme mostrado na **Tabela 1** [28].

Tabela 1. Características físico-química da amilose e amilopectina [28]

Características	Amilose	Amilopectina
Fração percentual da massa no grânulo	15-35%	65-85%
Porcentagem de ramificações α -1,6	<1%	4-6%
Massa molar (Da)	10^4 - 10^5	10^7 - 10^8
Grau de polimerização	10^2 - 10^3	10^3 - 10^4
Comprimento da cadeia	3-1000	3-50

A fração relativa entre amilose e a amilopectina no amido depende da origem deste, no entanto quase sempre há predominância de amilopectina. Em valores médios, o amido de mandioca apresenta 17% de amilose e cerca de 83% de amilopectina, o de milho apresenta 24 e 76%, e o de batata 20 e 80%, respectivamente. [29]. O amido também apresenta propriedades diferenciadas conforme a origem botânica, além da proporção amilose/amilopectina notadamente na forma e tamanho dos grânulos, capacidade de absorção de água e temperatura de gelatinização [24].

A estrutura do amido está intimamente ligada a sua formação na célula viva. O amido armazenado nas células de sementes, raízes e tubérculos, etc., e depositado como grânulos mais ou menos brilhantes, apresentando formas e dimensões diversas [19]. Normalmente está presente na forma de grãos birrefringentes. Suspensões de amido em água, por aquecimento formam géis e no processo da gelificação a birrefringência desaparece [11]. O amido de mandioca é formado por grânulos microscópicos e quando puro é branco, insípido e inodoro, é insolúvel em água, na qual forma uma suspensão leitosa e com precipitação após repouso. Quando seco é higroscópico e nesta forma granular é chamado de amido nativo [30]. Os grânulos maiores apresentam de 16 a 26 μm de comprimento e de 12 a 22 μm de largura, enquanto os menores apresentam dimensões de 3 a 10 μm e de 3 a 10 μm , respectivamente [31,32].

O tamanho e a forma dos grânulos de amido são característicos da planta de origem, e as encontradas no amido de mandioca são as formas redonda, oval, truncada, poligonal e cilíndrica de acordo com Rickard e colab. [33] ou redonda, cupuliforme, mitriforme, sacciforme, pentagonal arredondada, conexa-bicôncova ou hexagonal arredondada, de acordo com Rosenthal e colab. [34].

Os grânulos de amido apresentam estruturas cristalinas com padrões específicos de difração de raios-X, sendo classificado como tipo A, B ou C, sendo a forma C polimórfica e uma mistura da A e B. A estrutura tipo C é ainda classificada como Ca, Cb e Cc, de acordo com a sua semelhança ou não as do tipo A ou B. O padrão A é característico do amido de cereais, o padrão B é característico de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose e dos amidos retrogradados. O padrão C é característico do amido de algumas leguminosas [19].

Devido a sua estrutura granular, o amido não é utilizado para fabricação de fibras, como a celulose, no entanto compósitos a base de amido para fabricação de materiais biodegradáveis, têm recentemente sido investigados.

O tipo de ligações α -glicosídeas tornam o amido comestível, uma vez que há no organismo humano enzimas que catalisam a hidrólise destas ligações. O amido é uma matéria-prima disponível em quantidade suficiente e os processos industriais permitem que o amido seja extraído com elevada pureza, sendo a principal substância de reserva nas plantas superiores e fornece de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem. Depois dos açúcares mais simples é o principal carboidrato que os vegetais superiores sintetizam a partir da fotossíntese. Entre as matérias-primas para a sua extração destacam-se as raízes e tubérculos, como a mandioca e a batata e os cereais como o milho, o trigo e o arroz. O amido tem sido tradicionalmente usado na indústria de alimentos como ingrediente ao mesmo tempo com valor calórico e melhorador das propriedades funcionais em sistemas alimentícios. Dependendo do tipo, o amido pode, entre outras funções, servir para facilitar o processamento, fornecer textura, servir como espessante, fornecer sólidos em suspensão e proteger os alimentos durante o processamento entre outros [35].

O amido de mandioca, denominado normalmente de fécula por ser obtido da raiz da planta, é um produto amiláceo cuja diferenciação é de ordem puramente funcional e tecnológica [30]. O amido de mandioca ou fécula é um produto de cor

clara e sabor suave usado na forma nativa ou modificado para diversos fins industriais. Na Indústria de alimentos tem sido utilizado como:

- Espessante, na gelatinização de cremes, tortas, pudins, sopas, alimentos infantis, molhos, caldos, etc;
- Recheio, para aumento do teor de sólidos em sopas enlatadas, sorvetes, conservas de frutas, preparados farmacêuticos, etc;
- Ligante, para impedir a perda de água durante o cozimento de salsichas, carne enlatada, etc;
- Estabilizante, devido a sua capacidade de retenção de água em sorvetes, fermento em pó, etc;
- Estruturante, na produção de produtos de panificação, como elaboração de pães, biscoitos, extrusados e outros.

Além da indústria alimentícia o amido tem amplo uso na preparação de colas para a indústria papelreira ou de fibras sintéticas [36].

As modificações usadas para a derivatização da celulose também foram aplicadas ao amido, sendo o nitro amido um explosivo bastante útil, e o acetato de amido usado para preparação de películas transparentes usadas industrialmente na colagem de papel e tecidos [36].

Na Indústria Têxtil tem sido utilizado na engomagem de tecidos, para prevenir ruptura e desfibramento das fibras nos teares, e em estamparias, no espessamento de corantes e suporte de cores. Na Indústria de papel tem sido utilizado para espessamento e aumento da resistência a dobras de folhas, no acabamento e melhora da aparência e resistência como goma para selagem de sacos comuns, laminados e caixas de papelão [19].

O amido pode sofrer modificações físicas, químicas ou enzimáticas, o que lhe confere características próprias para aplicações específicas como polvilho doce, polvilho azedo, amidos modificados, amido pré-gelatinizado, amido modificado por ácidos, amido fosfatado, amido oxidado por hipocloreto de sódio, amido inter cruzado ou amido com ligação cruzada, glicose e xarope de glicose [19].

O amido é um polímero constituído de unidades repetidas de glicose. Sua estrutura química está representada na **Figura 3**.

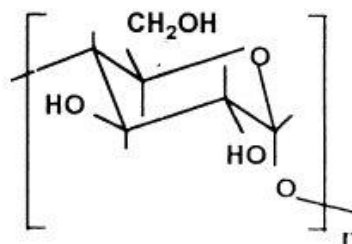


Figura 3. Unidade repetitiva do amido – mero de glicose [16].

A **Tabela 2** mostra a composição de diferentes amidos obtidos de diversas fontes com relação ao percentual de amilose e amilopectina. Em geral, o amido de mandioca apresenta cerca de 18% de amilose [11].

Tabela 2. Composição de amidos de diversas fontes [11]

Fonte de Amido	% Amilose	% Amilopectina
Arroz	16	84
Batata	18	82
Mandioca	18	82
Milho	25	75
Trigo	24	76
Waxy	0 – 1	99 – 100
Milho com alto teor de amilose	52 – 80	48 – 20

A birrefringência observada em microscópio óptico sob luz polarizada, indica que nos grânulos de amido há certo grau de organização molecular ou frações cristalinas. A parte linear das moléculas de amilopectina forma uma estrutura helicoidal dupla, estabilizada por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila que cristalizam. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina [37]. Por possuir regiões cristalinas e amorfas o amido é um polímero semicristalino [38,39]. A amilopectina consiste em uma cadeia principal, chamada cadeia C (ligações α -1,4 e α -1,6) na qual estão ligadas extremidades redutoras e numerosas ramificações, chamadas cadeias B.

Associadas às cadeias B, estão às chamadas cadeias A (ligações α -1,4). As ramificações da amilopectina apresentam dupla hélice e o comprimento das cadeias, varia com a espécie e origem genética do amido conforme mostrado na **Figura 4**. Segundo Luallen [27] e Soares [26] devido ao alto grau de ramificação da cadeia da

amilopectina, torna-se difícil se fazer uma representação fiel da estrutura. Outros modelos têm sido propostos como, por exemplo, clusters, dupla hélice e comprimentos de cadeias irregulares.

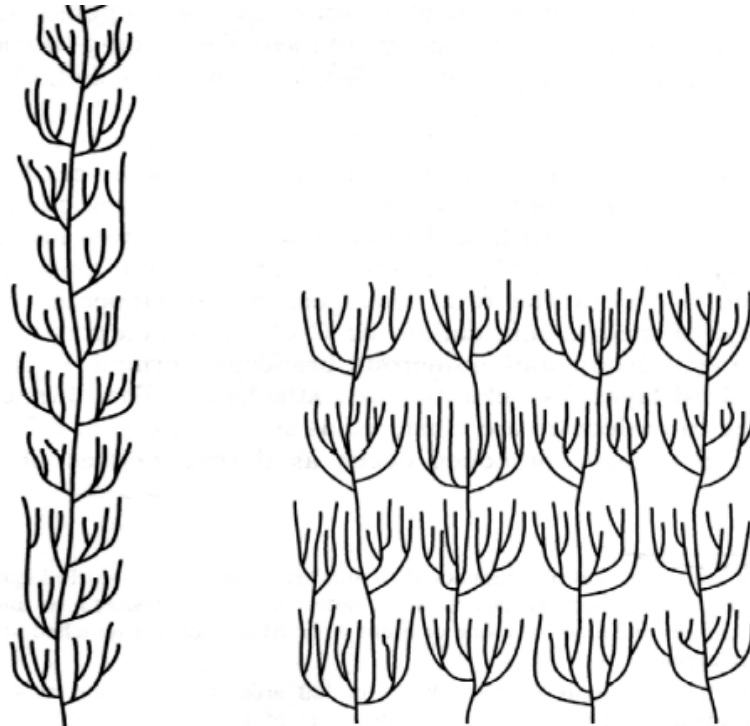


Figura 4. Representação diagramática da porção de uma cadeia (esquerda) e de agrupamentos acumulados típicos (direita) de amilopectina [40].

No grânulo de amido, as moléculas na região ordenada se estendem na direção radial a partir do centro (hilo) formando os cristalitos ou região rígida, que se alternam com a região amorfa ou macia conforme pode ser visualizada na representação esquemática proposta por Gallant e colab. [40] na **Figura 5**. No grânulo do amido verifica-se a formação de uma camada mais cristalina formada por blocos maiores, que se alterna com camadas menos cristalinas formadas por blocos menores, cujos blocos contêm frações da cadeia organizada formando cristalitos, igualmente alternada por frações não regulares, ou ramificadas da cadeia, que formam a fração amorfa. Dois tipos de estrutura cristalina têm sido observados, identificados como Tipo A e Tipo B, em função da organização e alternância das cadeias de amilose e amilopectina nas camadas ditas “duras” e “macias”. De acordo com Zobel e colab. [41] o amido possui cristalinidade relativa entre 15 a 45%. Para alguns autores, esta cristalinidade está diretamente associada à molécula de amilopectina, já que o amido que não contém amilose apresenta grau de

crystalinidade inalterado [42]. Em consequência do grau de ordenamento e direção dos cristalitos muitos grânulos de amido apresentam o fenômeno de birrefringência quando observados com luz polarizada com visualização da clássica cruz de Malta [43].

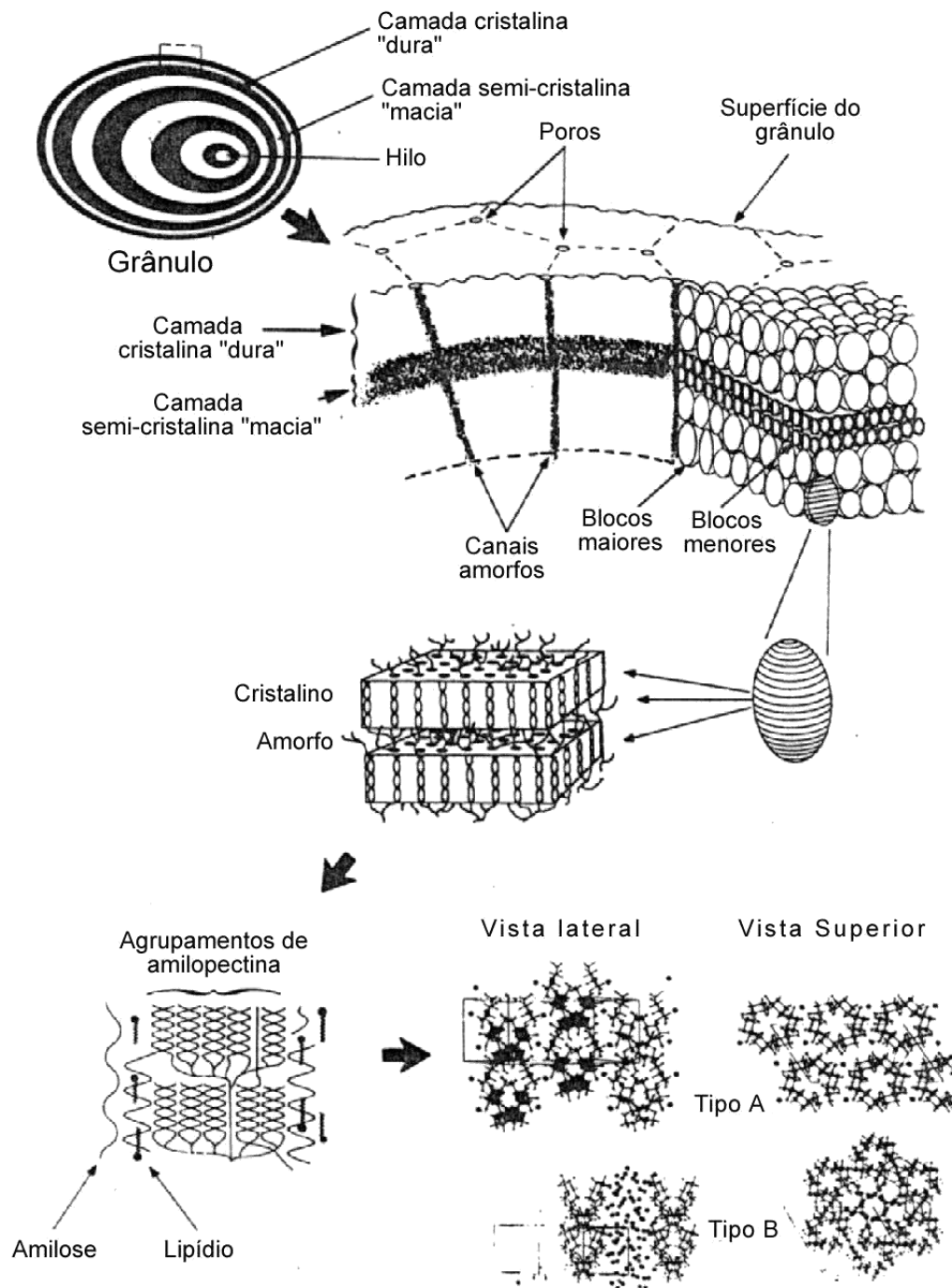


Figura 5. Representação da formação e estrutura do grânulo de amido em diferentes níveis de magnificação [44].

Segundo Gallant e colab. [44] a birrefringência positiva observada ao utilizar-se um filtro adicional revela teoricamente que há uma orientação radial do eixo principal dos cristalitos nos grânulos de amido. Há poucos estudos a respeito do grau de organização das cadeias ou macromoléculas de amido, no entanto certas evidências mostram que existem camadas (ou lamelas) cristalinas e amorfas alternadas, as quais representariam as regiões ordenadas e desordenadas da amilopectina respectivamente [45]. Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e mais recentemente de MFA (microscopia de força atômica) também tem indicado que as lamelas cristalinas e as frações amorfas de amilopectina estão organizadas em estruturas grandes mais ou menos esféricas as quais foram denominadas de bloco (do inglês: blocklet) [44].

O modelo da micela franjada (**Figura 6**) também tem sido usado para conceituar a formação de uma rede tridimensional do amido, composta por regiões microcristalinas ligadas às regiões amorfas de segmentos de cadeia flexível [46,47]. A cristalinidade de amidos também tem sido avaliada por calorimetria, verificando-se somente transição vítrea (T_g) para amidos amorfos, e T_g e temperaturas de cristalização (T_d) e fusão (T_f) para amidos semicristalinos, conforme mostrado nas curvas endotérmicas na **Figura 7** [47].



Figura 6. Modelo da “micela franjada” para a estrutura cristalina-amorfa de polímeros parcialmente cristalinos [47].

A gelatinização do amido, processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica, afeta as propriedades dos amidos. Durante o aquecimento de dispersões de amido em água, inicialmente ocorre o inchamento dos grânulos até

uma dada temperatura, na qual ocorre o rompimento dos mesmos e há destruição dos cristalitos ou da morfologia molecular ocasionando mudanças irreversíveis nas propriedades do amido. A temperatura na qual ocorre essa transformação é chamada de temperatura de gelatinização. Por outro lado, quando o amido granular ou sólido é aquecido, mesmo em presença de pequenas quantidades de água, o rompimento de seus grânulos ocorre devido a fusão dos mesmos [48].

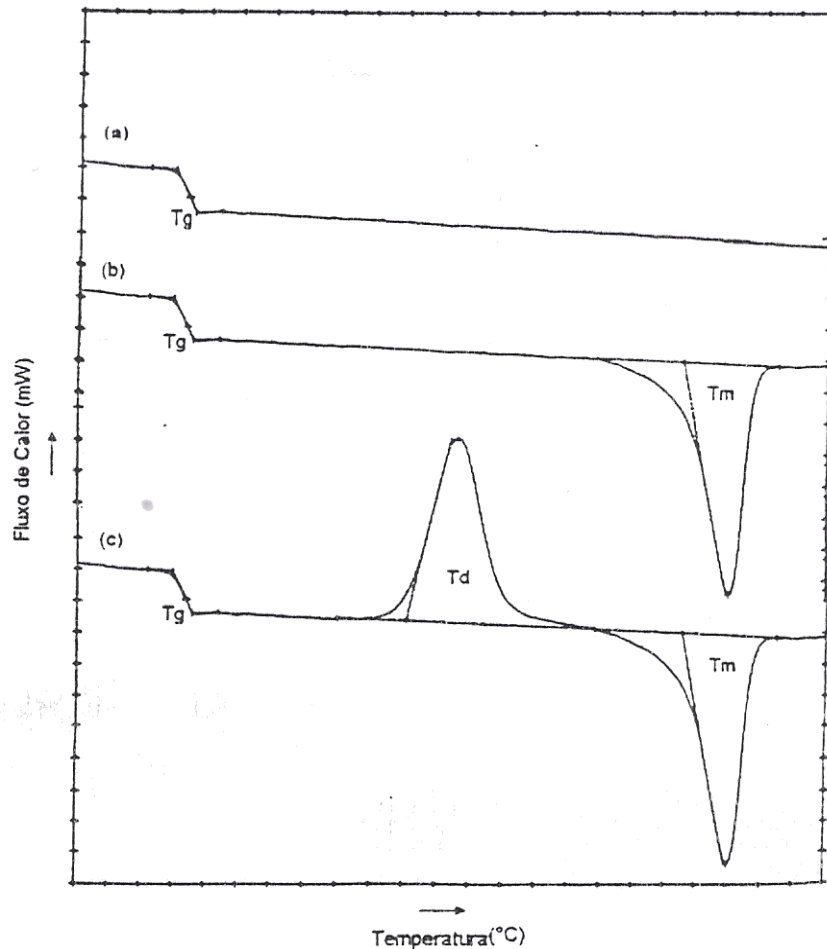


Figura 7. Termograma de DSC idealizado e transições térmicas características de polímero amorfo (a) e semicristalino (b) e amorfo cristalizável (c) (Tg = transição vítrea; Tm = temperatura de fusão, Td = temperatura de cristalização).

A **Tabela 3** mostra a temperatura de gelatinização de alguns amidos, a qual normalmente ocorre na faixa de 50 a 80°C. Segundo Wang e colab. [49] para que ocorra uma gelatinização completa deve haver no mínimo 63% de excesso de água, que implica numa razão mínima requerida de 14 moléculas de água para uma unidade de anidroglicose. Durante a gelatinização do amido, a água penetra primeiro na região amorfa, iniciando o inchamento do grânulo o que resulta num decréscimo do fenômeno de birrefringência.

Tabela 3. Faixa de Temperatura de gelatinização de alguns amidos [11]

Amido	Intervalo de Temperatura de Gelatinização (°C)
Batata	56 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Sorgo	68 – 75
Trigo	52 – 63
Arroz	61 – 77
Milho Ceroso	63 – 72

Com o aumento da temperatura, o movimento térmico das moléculas e a solvatação por inchamento leva a um decréscimo da ordem e perturbação da região cristalina com desenrolamento da dupla-hélices até a estrutura granular ser destruída completamente levando a formação de um sol.

A **Figura 8** mostra de forma esquemática o mecanismo de gelatinização do amido. Os grânulos de amido constituídos de amilose (linear) e amilopectina (ramificada) Fig. 8(a) sofrem inchamento pelas moléculas de água com destruição da cristalinidade da amilose e os grânulos incham Fig. 8(b). A adição de calor e mais água ao meio causa um inchamento maior e a amilose difunde para fora do grânulo Fig. 8(c). Os grânulos, agora compostos na maioria por moléculas de amilopectina, sofrem colapso e são mantidos em uma matriz de amilose formando um gel Fig. 8(d) [47]. A expansão dos grânulos do amido em água depende do seu grau de gelatinização.

A temperatura e a quantidade de água são os principais fatores que influenciam a gelatinização e, portanto a expansão do amido. A gelatinização é um processo endotérmico e inicia na temperatura de transição vítrea do amido, a partir da qual este passa a apresentar maior volume específico. A transição vítrea do amido ocorre na faixa de temperatura de 59 a 63°C [50] e o valor médio da Tg depende da origem do amido. O valor da Tg pode ser influenciado pela presença de aditivos plastificantes, por exemplo, moléculas de água, como no caso do abaixo, os quais diminuem a Tg, favorecendo a flexibilidade do polímero [51].

A gelatinização do amido pode ser avaliada por digestão enzimática, através de medidas de viscosidade e por calorimetria diferencial de varredura (DSC), através da determinação do calor envolvido. O DSC tem sido amplamente utilizado para

caracterizar a conversão induzida termicamente de amidos em função do teor de umidade da amostra. Os resultados obtidos são interpretados em relação a quebra das ligações de hidrogênio da ligação amido-amido em favor das ligações amido-água, com conseqüente aumento da entropia [47].

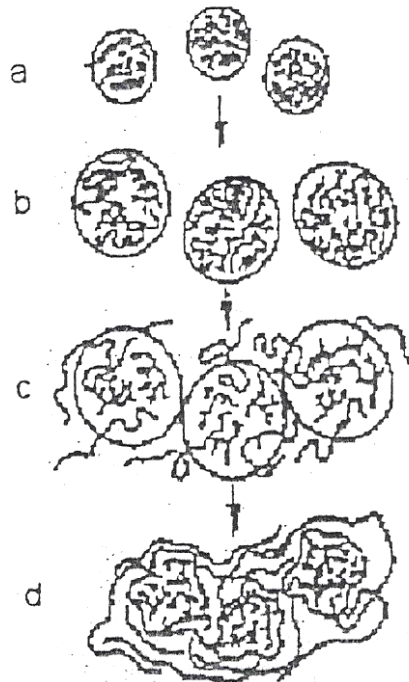


Figura 8. Representação figurativa do processo de gelatinização do amido [47].

2.3 Modificação química de amido

O conhecimento da correlação entre a estrutura molecular e granular do amido nas suas propriedades físico-químicas permitiu modificações dessas estruturas a fim de se obter tipos de amidos apropriados para aplicações especiais principalmente na indústria alimentícia. Assim, além de modificações genéticas, como é o caso do amido de milho com alto teor de amilose, a estrutura química do amido pode ser modificada por métodos químicos ou enzimáticos, com formação de produtos com propriedades diferentes do amido natural [11]. Essas modificações visam obtenção de produto de menor massa molar, ou alterações das ramificações por transglicosidação, ou ainda, que estas sejam interligadas ou adquiram substituintes volumosos etc.

As modificações do amido podem ser divididas em químicas, físicas, enzimáticas [7,52] e combinadas. Os amidos modificados foram desenvolvidos

principalmente nos anos 30 a 50 e a maioria das patentes já é de domínio público. A natureza hidrofílica do amido é a principal limitação no desenvolvimento de novos materiais, já que tais produtos têm propriedades altamente suscetíveis da umidade ambiente. A derivação química há muitos anos tem sido estudada como uma maneira de se resolver a solubilidade do amido com obtenção de materiais à prova d'água. Dependendo da natureza dos substituintes e do grau de substituição (GS), as propriedades do amido modificado podem variar de maneira significativa [6]. A modificação química do amido mais usual é a acetilação, que permite a preparação de um material termoplástico e hidrofóbico [53].

A acetilação do amido é uma modificação química conhecida há mais de um século, na qual parte dos grupos hidroxila das unidades de glicose é convertida em grupos -O-(etanoato), ou seja, a acetilação do amido é a esterificação dos grupos hidroxila da unidade de anidroglicose da molécula de amido [54,55].

A modificação dos grupos hidroxila do amido por esterificação química para formar ésteres de amido com grau de substituição apropriado (1,5 a 3,0 GS) confere termoplasticidade e resistência à umidade [1,56]. A resistência à umidade de ésteres de amido é significativamente maior do que a do amido não modificado [1]. A esterificação com ácidos orgânicos como o ácido acético aos ácidos graxos é conhecida por resultar em material termoplástico e hidrofóbico, quando o GS for alto o suficiente, e a acetilação do amido tem sido estudada com esta finalidade [6].

O Grau de substituição (GS) indica o número médio de substituições por unidade de anidroglicose no amido. O maior GS possível é 3 porque existem três grupos hidroxila (OH) disponíveis por unidade de anidroglicose [51]. Acetatos de amido com alto grau de substituição ($GS > 1,7$) em condição anaeróbica não são biodegradáveis. Amidos com GS na faixa de 1,2 a 1,7 apresentam melhor balanço das propriedades mecânicas, resistência à umidade, processabilidade e taxa de biodegradação [57]. Existem várias patentes [56,58-62] abordando modificação de amido, principalmente esterificação química através de vários métodos de obtenção de ésteres de amido. O método mais utilizado envolve a utilização de uma mistura acetilante composta de ácido acético glacial e anidrido acético na presença de catalisador, geralmente contendo ácido sulfúrico [61]. Outros métodos utilizam mistura acetilante como piridina [63] e formamida [64].

Segundo Beynum e Roels [65] a modificação de amido por *grafting* tem sido uma técnica pouca empregada para incorporação de estruturas sintéticas em moléculas naturais. Esse processo normalmente envolve a formação de radicais livres pela ação de compostos oxidantes como peróxidos e pares óxidos-redutores ou radiações de alta energia. Geralmente copolímeros grafitizados iniciados por radicais livres apresentam ramificações ou *grafting* de alta massa molar distribuída ao longo do esqueleto da cadeia polimérica [66].

Rutot e colab. [67] relataram que amidos são frequentemente usados em misturas com outros polímeros para a produção de materiais biodegradáveis, no entanto devido a características indesejáveis, tais como decomposição térmica, alta absorção de água e pobre adesão interfacial, estes devem ser modificadas através de reações químicas. Entre as modificações químicas, a obtenção de copolímeros grafitizados tem sido a mais usual, os quais são produzidos com monômeros do tipo estireno, metil-acrilato, butil-acrilato, acrilamida e acrilonitrila.

Outros copolímeros grafitizados de amido têm sido obtidos por extrusão reativa, o cisalhamento durante a extrusão gera macro-radicaís de amido ao longo da molécula, os quais reagem com monômeros insaturados e/ou polímeros pré-formados. A combinação de amido e polímeros sintéticos através de reações de *grafting* tem levado a bons resultados [5].

Amido tem sido utilizado em substituição a certos polímeros derivados do petróleo como uma forma de aumentar a biodegradabilidade de artefatos plásticos. Polímeros naturais têm sido preferidos em certas aplicações por serem biodegradáveis, de baixo custo e abundantes na natureza, além de ser atóxicos. No entanto polímeros biodegradáveis têm como desvantagens a hidratação descontrolada, contaminação microbiana e queda na viscosidade durante o armazenamento. Assim, com o objetivo de se manter as propriedades destes polímeros naturais estes tem sido modificados com monômeros sintéticos, sendo o amido de mandioca um dos mais utilizados [9].

Figura 9 mostra as micrografias (MEV) de amido nativo (A) e amido modificado com glicidil octil dimetil cloreto de amônio através de radiação de micro-ondas para obtenção de um amido catiônico para aplicação como floculante (B),

onde os grânulos do amido modificado foram parcialmente destruídos, após modificação em comparação com a imagem do amido nativo.

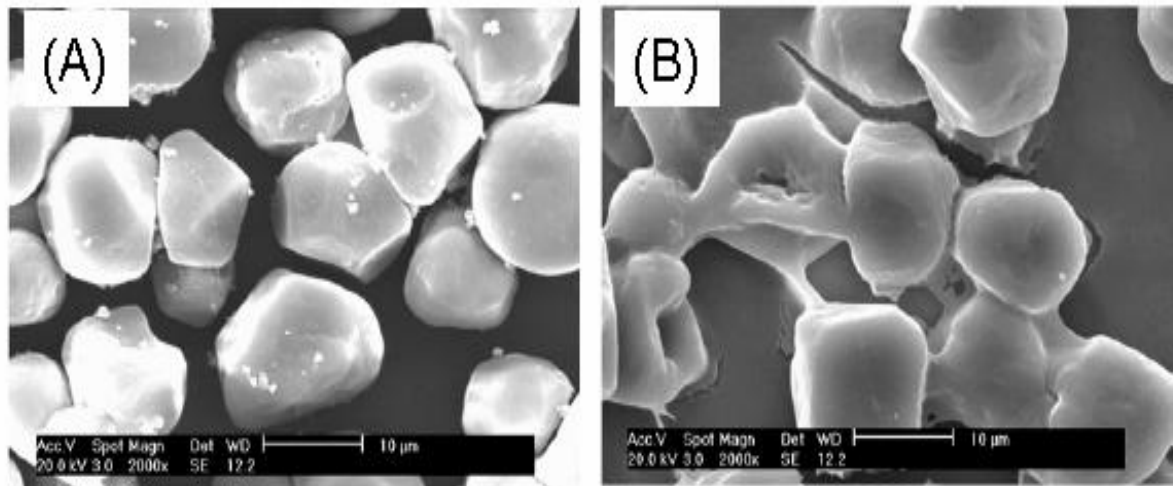


Figura 9. Micrografias dos grânulos de amido nativo (A) e amido modificado (B) (2000X) [68].

Rajan e colab. [7] sintetizaram éster de amido de mandioca através de método enzimático por radiação micro-ondas em sistema aberto. As suspensões de amido com ácido palmítico e óleo de coco foram irradiados na razão molar 1:1, em DMF, utilizando 200 mg de uma enzima (Lipase AYS). A evidência de esterificação foi confirmada por FTIR e foi obtido com ácido palmítico um grau de esterificação de 27,24 % e grau de substituição (GS) igual a 0,33, enquanto que com óleo de coco foi de 55,28% e 1,1 respectivamente. Foi observado que a estabilidade térmica do éster aumentou com o aumento do grau de substituição. Em outro trabalho, Rajan e colab. [52] verificaram que a esterificação enzimática do amido de mandioca e de milho com óleo de coco hidrolisado com razão molar 2:1 e 1 ml de enzima/tampão de fosfato o grau de esterificação para o amido de milho foi de 52,88% e o GS igual a 1,55, enquanto para o amido de mandioca estes valores foram, respectivamente, 38,87% e 1,1. O uso de energia de micro-ondas mostrou-se muito eficiente por apresentar valores de grau de substituição elevados em menor tempo de reação, sem afetar a distribuição de massa molar e a estrutura granular dos amidos modificados.

A hidrofiliabilidade do amido reduz suas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional limitando as aplicações destes. Assim quanto mais alto o grau de substituição maior a estabilidade térmica e propriedades mecânicas do amido

modificado. Ésteres de amido hidrofóbicos, produzidos a partir de amido de mandioca e milho, tem potencial para aplicação industrial como materiais de revestimento de superfície e na área biomédica para fixação do osso. A produção de ésteres de amido enzimaticamente é um processo ecologicamente correto, não havendo liberação de produtos tóxicos.

Kapusniak e colab. [69] Sintetizaram éster de amido de batata através do método convencional, as suspensões de amido anidro:ácido linoleico foram preparadas nas razões molares 1:0.25, 1:1 e 1:4.5 (mols de mero de glicose/ mols de ácido graxo), preparadas em sistema fechado com argônio e aquecidos a 130°C por 14 dias em um equipamento estabilizador com controle de temperatura. A reação foi acompanhada através de FTIR. Os resultados dos rendimentos de esterificação e Grau de substituição obtidos pelo método convencional para a relação molar amido de batata/ácido linoleico (1:0.25), (1:1) e (1:4.5) foram respectivamente de 84.1%, GS (0.09) e (0.097), 90.2%, GS (0.32) e (0.27) e 96.4%, GS (0.68) e (0.83). Os autores concluíram que os ésteres de amido com ácido linoleico podem ser sintetizados por longo tempo de reação por método convencional em atmosfera inerte de gás argônio, sem o uso de solventes orgânicos. O grau de substituição dos ésteres de amido aumentou significativamente com o aumento da concentração de ácido utilizada e estes foram mais hidrofóbicos quando comprovada a sua solubilidade em certos solventes orgânicos. Este novo éster de amido de batata, com hidrofobicidade reforçada, possui potencial como agentes modificadores em processos de flotação.

Kumar e colab. [9] sintetizaram goma xantana graftizada com acrilamida na presença de iniciador redox (persulfato de amônio) através do método de micro-ondas, por diferentes tempos de exposição e potências. A evidência de graftização foi confirmada por FTIR. Os resultados de eficiência de *grafting* obtidos foram respectivamente de 4,49 % e 42,35 % na potência de 40 W e tempos de exposição de 40 e 100 s respectivamente, enquanto para a potência de 80 W nos tempos de 40 e 100 s respectivamente os valores encontrados foram de 44,49 % e 52,68 %. Os autores concluíram que o percentual de *grafting* determinado pelo método de micro-ondas foi alto e este é diretamente proporcional à potência e tempo de exposição usada.

Shogren e colab. [70] graftizaram amido de milho com acrilamida em água na presença de enzima peroxidase (HRP), peróxido como catalisador ($H_2O_2/2,4$ pentanodiona). A metodologia de desenvolvimento do copolímero de amido/acrilamida envolveu a prévia gelatinização do amido via energia de micro-ondas, seguido da adição de fosfato de potássio. Uma alíquota desta mistura foi pipetada em um frasco de vidro fosco, onde foram adicionadas as soluções de acrilamida, H_2O_2 e peroxidase. A reação se procedeu em atmosfera inerte de nitrogênio com agitação durante 6 horas a $30^\circ C$. Os resultados obtidos de eficiência de *grafting* com a variação do percentual de amido (5,5,10,5) %; acrilamida (5,5,5, 2,5) % e volume H_2O_2 (80,400,80,80) μL foram respectivamente de (57,3; 33,3; 65,7 e 44,9) %. A reação de graftização foi confirmada através dos espectros de FTIR. A conclusão deste trabalho foi que novos estudos para comparar a estrutura e propriedades do amido graftizado por catálise enzimática versus persulfato já estão em andamento, também estão à procura de um mecanismo de catálise enzimática para oxidação do amido.

2.4 Floculantes Polieletrólitos Poliméricos

O interesse pelo estudo de floculantes naturais para clarificar água não é uma tendência atual. Em vários países asiáticos, africanos e sul-americanos, inúmeras plantas estão sendo utilizadas como coagulantes/floculantes. O homem tem buscado na biodiversidade dos recursos naturais um floculante natural, biodegradável, para a clarificação de água bruta, que apresente baixa toxicidade e seja de uso simples, barato e de fácil obtenção e aplicação [71].

Os floculantes orgânicos podem ser de origem natural ou sintética, sendo que estes últimos são mais eficientes devido à sua alta massa molar e versatilidade. Por outro lado, existem relatos do uso de copolímeros graftizados de celulose ou amido com monômeros sintéticos como floculantes, sendo os mais importantes aqueles de amido de mandioca graftizado com poli(acrilamida) [72].

Os floculantes de origem orgânica natural conhecida universalmente como polieletrólitos são representados por compostos constituídos de grandes cadeias moleculares, dotados de sítios com cargas positivas ou negativas. Porém, apenas os polieletrólitos catiônicos, ou seja, que apresentam cargas positivas pode ser utilizado

sem aplicação de coagulante primário. Os coagulantes/floculantes naturais têm demonstrado vantagens em relação aos coagulantes químicos, especificamente em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo índice de produção de lodos residuais [71].

A floculação é uma das operações unitárias do processo de tratamento de água e efluentes, na qual se tem a formação de flocos a partir da estabilização de partículas coloidais pela ação do coagulante ou floculante as quais são removidas por sedimentação ou filtração direta [73]. A floculação é o processo de agregação entre as partículas de microflocos que formam grandes aglomerados por interação física ou através da ação de floculantes, tais como os polímeros polieletrólitos de cadeia longa. O processo de coagulação/floculação neutraliza ou reduz a carga negativa nas partículas. Isso permite que as forças de van der Waals iniciem a agregação dos materiais suspensos e coloidais induzindo a formação de microflocos.

Os termos coagulação e floculação são utilizados, praticamente, como sinônimos, uma vez que ambos significam o processo por meio do qual o agente coagulante é adicionado à água, reduzindo as forças que tendem a manter separadas as partículas em suspensão, e a floculação é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, de modo a formar partículas maiores que possam sedimentar. Especificamente, a coagulação é um processo químico usado para desestabilizar as partículas coloidais. Adiciona-se um agente químico para gerar íons carregados positivamente na água, que contém colóides carregados negativamente. Como resultado, ocorre uma redução na repulsão existente entre as partículas. Na unidade de mistura rápida ocorrem interações entre o coagulante e a água, formando espécies hidrolisadas, sendo geralmente necessária agitação intensa para que o processo de coagulação seja eficiente.

Na floculação ocorre a agregação das partículas em suspensão. Essa aglomeração se dá em função das forças de Van Der Waals. A formação dos flocos pode ocorrer de maneira espontânea, apenas pelos sucessivos choques entre as várias partículas presentes, desde que o sistema possua energia disponível para tal, decorrente da agitação do sistema. No entanto, uma agitação muito intensa pode fazer com que os flocos formados se desagreguem espontaneamente. Sendo assim,

não há necessidade de agitação tão intensa quanto aquela utilizada na mistura rápida [71].

Existe uma variedade significativa de compostos orgânicos sintéticos e naturais que apresentam cadeias moleculares longas com grupamentos funcionais ou sítios ionizáveis ao longo das mesmas capazes de atuar como flocculantes ou coadjuvantes de coagulação. Os polímeros polieletrólitos de acordo com o tipo de grupo funcional ou carga ionizável podem ser classificados como [74].

- a. Catiônico – polímeros com sítios ionizáveis positivos;
- b. Aniônico – polímeros com sítios ionizáveis negativos;
- c. Não iônico – polímeros que não apresentam sítios ionizáveis;
- d. Anfóterico – polímeros com sítios ionizáveis negativos e positivos.

A desestabilização de colóides com polieletrólitos pode ocorrer por adsorção e neutralização de carga, adsorção e formação de pontes poliméricas ou, simultaneamente, por esses dois mecanismos [75,76]. Os polímeros catiônicos tendem a atuar por adsorção e neutralização das cargas negativas dos colóides, enquanto os polímeros aniônicos e não iônicos atuam primordialmente na formação de pontes partícula-polímero-partícula. Entretanto, quando são utilizados polímeros catiônicos de massa molar muito elevada, além de reduzir a carga superficial das partículas esses polímeros também formam pontes.

Taninos são tradicionalmente utilizados como agentes flocculantes na indústria de couro os quais também tem sido utilizado como matéria-prima para diversas outras aplicações, sendo uma delas como agente coagulante no tratamento de águas e efluentes. O tanino é um polímero orgânico-catiônico de baixa massa molar, sendo um sal de Amônio Quaternário de origem essencialmente vegetal, obtido da acácia negra, planta da família Leguminosae [77]. Apesar do uso do tanino como agente de floculação, este não apresenta alta eficiência no processo de floculação devido a sua baixa massa molar.

A agregação de partículas finas devido à neutralização da carga elétrica superficial no processo de coagulação/floculação pode ser otimizada através do uso de flocculantes, cujos coadjuvantes de coagulação formam pontes entre as partículas com a vantagem de produzir flocos maiores e mais pesados quando comparados

àqueles obtidos por coagulação simples das partículas. O crescimento de flocos em suspensões agitadas é limitado pela turbulência, responsável não apenas pela rápida mistura do floculante, transporte de partículas e formação de flocos, mas também por sua destruição. A distribuição final do tamanho de flocos é função tanto da intensidade como do comprimento do agregado de partículas [78]. A escolha de um polímero de elevada massa molar implicará na ocupação de um grande volume na solução, tornando-o apto a interagir com mais de uma molécula, aumentando-se assim, o tamanho dos flocos [79]. A **Figura 10** mostra de forma simplificada o processo de floculação de partículas coloidais por polímero polieletrólito, o qual favorece a formação de aglomerados de partículas maiores favorecendo a formação de flocos mais densos ou mais pesados.

Os floculantes a base de polímeros sintéticos são solúveis em água e podem conter carga catiônica ou aniônica. Aqueles do tipo poliacrilamida (PAM), são constituído por unidades repetidas de acrilamida e outros derivados, têm sido floculantes eficientes e utilizados ao longo dos últimos anos. A escolha destes polímeros de massa molar elevada se deve aos grupos laterais com carga de sinal oposto a da superfície das partículas [79], o que leva a uma forte interação eletrostática entre estes ao longo da cadeia polimérica, e as partículas [80].

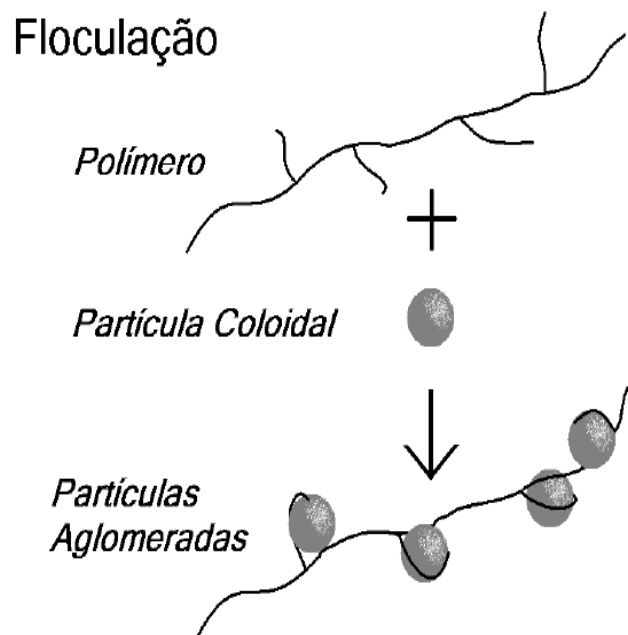


Figura 10. Esquema representativo do processo de floculação de partículas [80].

Os polímeros aniônicos de PAM são polieletrólitos com massa molar típica entre 12 a 15×10^6 g.mol⁻¹, ou seja, com uma média de mais de 150.000 unidades repetitivas de acrilamida por molécula $(-\text{CH}_2-(\text{OCNH}_2\text{CH}-))_n$ comercialmente disponíveis na forma sólida granular. A dissolução nas concentrações de uso recomendadas entre 0,25 e 1,0% (p/v) requer intensa agitação para uma dissolução satisfatória, sendo altamente eficiente em dosagens extremamente baixas entre 0,1 e 1,0 ppm por exemplo, para a clarificação de águas brutas [80].

Os polieletrólitos de PAM em geral, são efetivos dentro de uma ampla faixa de pH, cuja característica aniônica permitem a neutralização de cargas positivas presentes na superfície de partículas suspensas em meio aquoso. Além disso, atuam também por efeito de adsorção e formação de pontes intermoleculares com as partículas em suspensão, com formação de flocos maiores mais facilmente separados do meio [79].

A capacidade da PAM em agregar partículas de efluentes frigoríficos, utilizando sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) como coagulante, foi observada por Aguilar e colab. [81] através de microscopia óptica conforme pode ser visto na fotomicrografia mostrada na **Figura 11**.

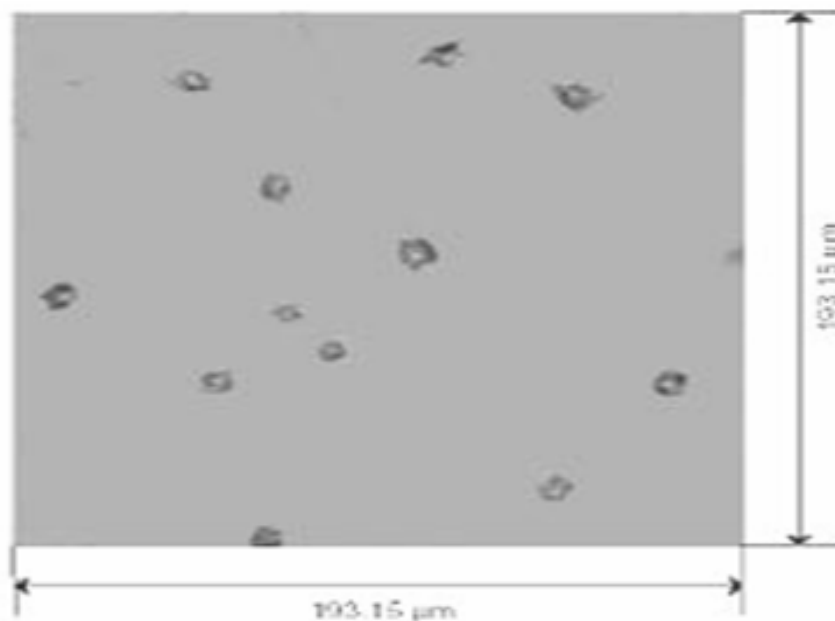


Figura 11. Fotomicrografia de MO de efluente frigorífico tratado com PAM aniônica e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (20x) [81].

3. OBJETIVOS

Tendo em vista a existência de poucos trabalhos publicados sobre a modificação química de amido de mandioca para obtenção de polieletrólitos poliméricos foi objetivo geral desta dissertação o estudo e adequação de uma metodologia para a preparação de polímero polieletrólito a partir de amido de mandioca visando à obtenção de um polieletrólito biodegradável com potencial de aplicação como floculante em tratamento de efluentes. Para tanto, este trabalho teve como objetivos específicos o uso de radiação micro-ondas para ativação das reações de modificação do amido, a obtenção de um precursor de amido insaturado e a graftização deste com monômero acrílico hidrofílico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contém uma lista dos reagentes, solventes e materiais utilizados, bem como uma lista dos equipamentos. Descreve os experimentos realizados para a esterificação do amido, bem como a graftização deste. Igualmente descreve os tipos de análises realizadas para a caracterização dos compostos obtidos.

4.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Amido de mandioca, fornecido pela Indústria de Amidos Felipe;
- Ácido graxo linoleico, Grau de pureza 90%, adquirido da VETEC;
- Acrilamida, Grau de pureza $\geq 98\%$, adquirido da Sigma-Aldrich;
- Lipase (*Candida rugosa*) 6,6 U/mg, adquirido da SIGMA ALDRICH Brasil Ltda;
- Ácido clorídrico P.A – ACS, 37%, adquirido da F. MAIA Indústria e Comercio Ltda;
- Ácido etileno diaminotetracético P.A, 99,0 – 101,0%, adquirido da NUCLEAR;
- Álcool etílico P.A. - ACS, 95%, adquirido da ECIBRA;
- Álcool metílico P.A. – ACS, 99,8%, adquirido da ECIBRA;
- Biftalato de potássio, P.A, 99,5%, adquirido da VETEC;
- Carbonato de sódio Anidro P.A, 99,5%, adquirido da VETEC;
- Dimetilsulfóxido P.A, 99,9 %, adquirido da VETEC;
- Fenolftaleína P.A, adquirido da VETEC;
- Formiato de sódio P.A, 99%, adquirido da VETEC;
- Hidróxido de sódio em pérolas, P.A, 97%, adquirido da F. MAIA Indústria e Comercio Ltda;
- Persulfato de sódio P.A, 99%, adquirido da ECIBRA;
- Vermelho de metila, adquirido da VETEC.

4.2 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados na preparação e análise dos produtos obtidos neste trabalho:

- Agitador Magnético para Múltiplas Provas, (INSTRULAB) modelo MULTISTIRRER 15;
- Balança Analítica (Precisa), modelo XT 220 A;
- Balança Semi-analítica (Marte) modelo AS 2000 C;
- Balança Termogravimétrica, (TA Instruments) modelo TGA 2050;
- Banho Maria Termostatizado com agitação, (MARCONI) modelo Dubnoff;
- Calorímetro Diferencial de Varredura, (TA Instruments) modelo DSC Q20;
- Chapa de aquecimento com agitação, (Fisatom), modelo 752 A;
- Equipamento de Espalhamento de Luz, (Brookneaven Instruments) – modelo 127 da Spectra-physics;
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, (PERKIN ELMER) modelo FTIR SPECTRUM 1000.
- Estufa a Vácuo (Nova Ética) modelo 440/2D;
- Micro-ondas Doméstico, (BRASTEMP) modelo single, 700 W;
- Micro-ondas Industrial, (PerkinElmer) modelo Anton paar, 1000 W;
- Microscópio Eletrônico de Varredura, (Philips) modelo XL 20;
- Analisador Zetasizer da Malvern, modelo Zen 3500 da Malvern;

4.3 Reação de esterificação e *grafting*

4.3.1 Gelatinização do amido de mandioca acompanhada por DSC

O intervalo de temperatura de gelatinização do amido foi determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), sendo preparada uma suspensão contendo 200 mg de amido em 1 mL de água destilada. Uma alíquota da suspensão

(19,0 mg) foi aquecida com taxa de aquecimento de 5°C por minuto a partir da temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$) até 100°C.

4.3.2 Esterificação do Amido por Radiação Micro-ondas- Sistema Aberto

A síntese do éster de amido realizada neste trabalho foi baseada naquela descrita por Rajan e colab. [7,52] para esterificação do amido através de método enzimático por radiação de micro-ondas em sistema aberto. A reação de esterificação do amido foi feita em frascos de vidro apropriados colocados em micro-ondas de uso doméstico (BRASTEMP) mostrado na **Figura 12**. Foram utilizadas proporções molares de amido/ácido graxo iguais a 1:0,5; 1:1 e 1:2, e 200 mg de enzima em meio aquoso (10 mL). As suspensões das amostras de amido foram submetidas a uma frequência de 2.450 MHz e potência de 140 W durante quatro intervalos intermitentes de 15 s, com intervalo de 5 min entre eles para evitar o superaquecimento da suspensão. O produto obtido foi precipitado e lavado com aproximadamente 100 mL de etanol a quente, sendo em seguida filtrado em funil de büchner, seco em estufa a 50°C por 24 horas e armazenado em dessecador.



Figura 12. Micro-ondas doméstico utilizado nas reações de esterificação e *grafting do amido*.

4.3.3 Reação de *grafting* por Radiação Micro-ondas- Sistema Aberto

A síntese do amido graftizado com acrilamida foi baseada naquela descrita por Singh e colab. [82,83] para a síntese da quitosana graftizada com poliacrilamida e *grafting* da goma guar com poliacrilamida através de método por radiação de micro-ondas realizada em sistema aberta com micro-ondas doméstico.

A reação de *grafting* do amido modificado foi feita em frascos de vidro apropriados colocados em micro-ondas de uso doméstico. Utilizando-se proporções molares de éster de amido insaturado/acrilamida igual a 1:1 em 20 mL de água destilada, com adição de 5mg de (persulfato de sódio, formiato de sódio e EDTA) usados respectivamente como iniciador da reação, agente de transferência e propagador de cadeia. As suspensões das amostras foram submetidas a uma frequência de 2.450 MHz variando-se a potência de 420, 490 e 560 W durante 120 segundos com oito intervalos intermitentes de 15 seg., intercalados por repouso de 5 min. para evitar o superaquecimento da suspensão. O produto obtido foi precipitado e lavado com aproximadamente 100 mL de etanol a quente, sendo filtrado em funil büchner, seco em estufa a 60°C por 24 h e armazenado em dessecador.

4.3.4 Reação de *grafting* por Radiação Micro-ondas-Sistema Fechado

A síntese do amido graftizado com acrilamida em sistema fechado também foi baseada no método de Singh e colab. [82,83], utilizando-se um micro-ondas industrial de laboratório mostrado na **Figura 13**. A reação de *grafting* do amido esterificado 1:1 foi processada no forno de micro-ondas Industrial dentro dos seus respectivos suportes (PerkinElmer). Utilizando-se proporções molares de éster de amido insaturado/acrilamida igual a 1:1; 1:2 e 1:3 em 20 mL de água destilada, com adição de 5 mg de persulfato de sódio, formiato de sódio e EDTA, usados respectivamente como iniciador da reação, agente de transferência e propagador de cadeia. As suspensões das amostras foram submetidas primeiramente a uma frequência de 2.45 GHz com potências de 560 W por um tempo de 120 s, pressão de 30 bar e temperatura máxima de aquecimento de 95°C, posteriormente um novo ensaio foi realizado nas mesmas condições anteriores, porém com potência de 960 W num tempo de 70 s. O produto obtido foi precipitado e lavado com aproximadamente 100 ml de etanol a quente, sendo filtrado em funil büchner e seco em estufa a 60°C por 24 h.



Figura 13. Micro-ondas Industrial utilizado nas reações de *grafting* em sistema fechado.

4.3.5 Graftização do amido por método Convencional

A reação de graftização da acrilamida no amido esterificado foi realizada em balão de fundo redondo. Utilizando-se proporções molares de éster de amido insaturado/acrilamida igual a 1:2 em 20 mL de água destilada como meio reacional, com adição de 5 mg de persulfato de sódio, formiato de sódio e EDTA, usados respectivamente como iniciador da reação, agente de transferência e propagador de cadeia. A reação foi realizada a 25°C durante 60 minutos com agitação mecânica. O produto obtido foi precipitado e lavado com aproximadamente 100 mL de etanol a quente, sendo filtrado em funil büchner e seco em estufa a 60°C por 24 h.

4.4 Caracterização

4.4.1 Determinação do Grau de Substituição (GS)

O método utilizado para avaliação do grau de esterificação do amido foi aquele proposto por Wurzburg [84]. Neste, a amostra foi dissolvida em 50 mL de uma solução alcoólica, sendo então tratada com NaOH, para finalmente ser titulada com uma solução de HCl padrão. Neste trabalho, as amostras do amido modificado (ca. 1,0 g) foram solubilizadas em frascos de vidro contendo 50 mL de solução alcoólica (75% v/v), os quais foram colocados em um banho-maria com agitação (Shaker Dubnoff) a 50°C durante 30 min. A seguir, foram adicionados 40 mL de uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ nos frascos contendo a solução do amido esterificado,

a qual foi agitada por mais 15 min a 100°C. Após a solução do biopolímero saponificado ser resfriada até a temperatura ambiente, o excesso de NaOH foi titulado com solução padrão de HCl 0,5 mol L⁻¹.

O percentual de esterificação do amido (% Est) foi determinado segundo a Equação (A):

$$\% Est = \frac{(V_0 - V_P) \times M_{HCl} \times 279}{m} \times 100 \quad (A)$$

Onde:

V₀ = Volume de HCl gasto na titulação da solução de NaOH (branco)

V_p = Volume de HCl gasto na titulação da amostra do polímero saponificado

M_{HCl} = molaridade do HCl

279 = massa molar do íon carboxilato do ácido graxo linoléico

m = massa da amostra em gramas

O grau de substituição (GS) é determinado utilizando-se o valor %Est através da Equação (B):

$$GS = \frac{\%Est \times 3}{100} \quad (B)$$

4.4.2 Determinação da Eficiência de *grafting*

A eficiência de *grafting* foi calculada de acordo com BAJPAI e colab. [85].

O percentual da Eficiência de *grafting* do amido esterificado (% E) foi calculado de acordo com a Equação C:

$$\% \text{ Eficiência (\%E)} = \frac{W_1 - W_0}{W_2} * 100 \quad (C)$$

Onde:

W₁ = massa do amido graftizado com acrilamida

W₀ = massa do amido de mandioca

W₂ = massa do monômero (acrilamida)

4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho

Espectros de Infravermelho das amostras do amido de Mandioca, acrilamida, poli-acrilamida e dos compostos modificados quimicamente por reação de esterificação e graftização foram obtidas num Espectrofotômetro FTIR Spectrum 1000 da Perkin Elmer na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Nessa frequência, a radiação infravermelha quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, sendo possível a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura do material e assim acompanhar as modificações nas estruturas químicas dos polímeros. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas com KBr (1,0%).

4.4.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite acompanhar a perda de massa que ocorre em uma amostra devida à elevação da temperatura ou com o tempo de análise. Variações na massa ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, como perda de material por volatilização, decomposição ou vaporização. As análises de TGA do amido de mandioca e dos compostos modificados quimicamente por reação de esterificação e *grafting* foram realizadas em um aparelho da TA Instruments modelo 2050, sob atmosfera de ar sintético. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C min^{-1} . A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg e a calibração do aparelho foi feita com oxalato de cálcio e alumínio.

4.4.5 Calorimetria Diferencial Exploratória

A técnica de análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC) tem como objetivo registrar as temperaturas e o calor envolvido na transição que ocorreu em uma amostra, através da comparação relativa entre as temperaturas da amostra e uma de referência, de material inerte, dentro do intervalo de temperatura avaliado.

As amostras foram analisadas em um calorímetro da TA Instruments modelo DSC Q20, com unidade de controle de temperatura TA 2100. As amostras na forma

de pó acondicionadas em cápsulas de alumínio foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min no intervalo de temperatura de 20 a 250°C.

4.4.6 Microscópio Eletrônico de Varredura

Através do MEV pode-se observar a morfologia da superfície do polímero, sua orientação e as possíveis mudanças realizadas, como por exemplo, as modificações químicas.

O estudo da morfologia das amostras do amido, na forma de pó, antes e após modificações químicas e sua variação com a composição foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips modelo XL 20, com as seguintes condições de análise: 10,0 kV e aumento de 2000 vezes. As amostras recobertas com ouro foram analisadas a temperatura ambiente.

4.4.7 Espalhamento de Luz

A espectroscopia de espalhamento de luz é um método não destrutivo para o estudo de fluidos complexos, incluindo soluções de polímeros e biopolímeros, suspensões coloidais, sistemas micelares e nanopartículas de uma forma em geral. As técnicas que compreendem esta espectroscopia são utilizadas há décadas no estudo de macromoléculas, principalmente por físicos e físico-químicos. Entretanto, as suas aplicações analíticas vêm assumindo cada vez mais importância no âmbito das nanociências e nanotecnologias. Esta potencialidade deve-se aos comprimentos de correlação, ou, mais propriamente, às dimensões, que a espectroscopia de espalhamento de luz é capaz de determinar. Por tratar-se de uma metodologia que utiliza luz visível como fonte de energia, e ângulos de observação, facilmente observados, para detecção da luz espalhada, pode-se dimensionar partículas em solução ou suspensão com tamanhos entre 2 nm e 500 nm.

A técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico é eficaz para se detectar flutuações temporais na intensidade de luz espalhada, devido a flutuações de concentração e densidade na amostra (causas do movimento Browniano). O número de fótons que entra no detector é gravado e analisado por meio de um correlador

digital. O sinal da radiação é, assim, adquirido na forma de uma função de correlação temporal [86].

O equipamento de espalhamento de luz utilizado consiste de um laser He-Ne de 35 mW e comprimento de onda de 632,8 nm, modelo 127 da Spectra – Physics acoplado a um goniômetro BI – 200 M Versão 2.0 e com correlador digital BI – 9000 AT da Brookhaven Instruments.

Os valores de R_h (raio hidrodinâmico) foram obtidos para o amido de mandioca e amido graftizado na proporção molar 1:1; 1:2 e 1:3 em solução de DMSO, onde se pesou $\approx 0,005$ g de amostra/ 10 mL de solução. Após as amostras foram colocadas em shaker de agitação durante um ciclo de 48 horas, sendo em seguida filtradas num filtro hidrofílico de $0,45 \mu\text{m}$, centrifugadas e transferidas para as cubetas ópticas. As medidas efetuadas no ângulo de espalhamento de 90°C forneceram os R_h aparentes, todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente de 21°C .

4.4.8 Tamanho de partícula e Potencial Zeta

O tamanho das partículas e o potencial Zeta foram determinados em um analisador Zetasizer da Malvern, onde foi preparada uma solução aquosa ácida de HCl (pH=3) para a solubilização das amostras, sendo dissolvido 5 mg de amostra em 50 mL desta solução ácida. Parte da amostra foi solúvel no meio aquoso ácido e parte ficou suspensa em solução. Após sedimentação, foi retirada uma alíquota de 1 mL de solução para a realização da análise em um analisador Zetasizer da Malvern, que mensura tanto o tamanho médio das partículas quanto o potencial zeta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos com relação a esterificação e graftização do amido de mandioca, através do uso de radiação micro-ondas em aparelho de uso doméstico, o denominado de Sistema Aberto, e em aparelho de laboratório de uso industrial, denominado de Sistema Fechado.

Neste trabalho foi avaliada a possibilidade de se obter moléculas de amido graftizadas com acrilamida, de forma a se obter um polímero polieletrólito. Este polímero polieletrólito teria como cadeia principal à cadeia macromolecular do amido, sendo esta biodegradável, e como *grafting* cadeias laterais de poli(acrilamida) sintética, e de massa molar relativamente inferior aquela do amido, sendo estas igualmente solúveis, e passíveis de degradação no caso de sofrerem oxidação a posteriori: Tal copolímero graftizado teria *graftings* com sítios ionizáveis com caráter catiônico, apresentando, portanto potencial para uso como floculante.

Para modificação química do amido de mandioca, primeiramente foi feita uma reação de esterificação catalisada por enzima usando ácido linoleico, via radiação de micro-ondas em sistema aberto para obtenção de um éster de amido insaturado. Em seguida, o éster do ácido linoleico foi submetido a uma polimerização com acrilamida para formação de *grafting* desta nas moléculas de amido através da ligação dupla do éster insaturado.

A **Figura 14** apresenta de forma simplificada o fluxograma da preparação do amido graftizado, sendo que a reação de graftização ativada por micro-ondas foi realizada tanto em sistema aberto como fechado. A homopolimerização da acrilamida ativada por micro-ondas foi realizada para comprovação da efetividade do método, sendo utilizada como branco. Também foi realizada uma reação de *grafting* por método convencional, servindo igualmente como branco.

5.1 Avaliação do processo de gelatinização do amido por DSC

A gelatinização do amido de mandioca no meio reacional foi avaliada por calorimetria diferencial de varredura conforme pode ser observado pela curva endotérmica mostrada na **Figura 15**.

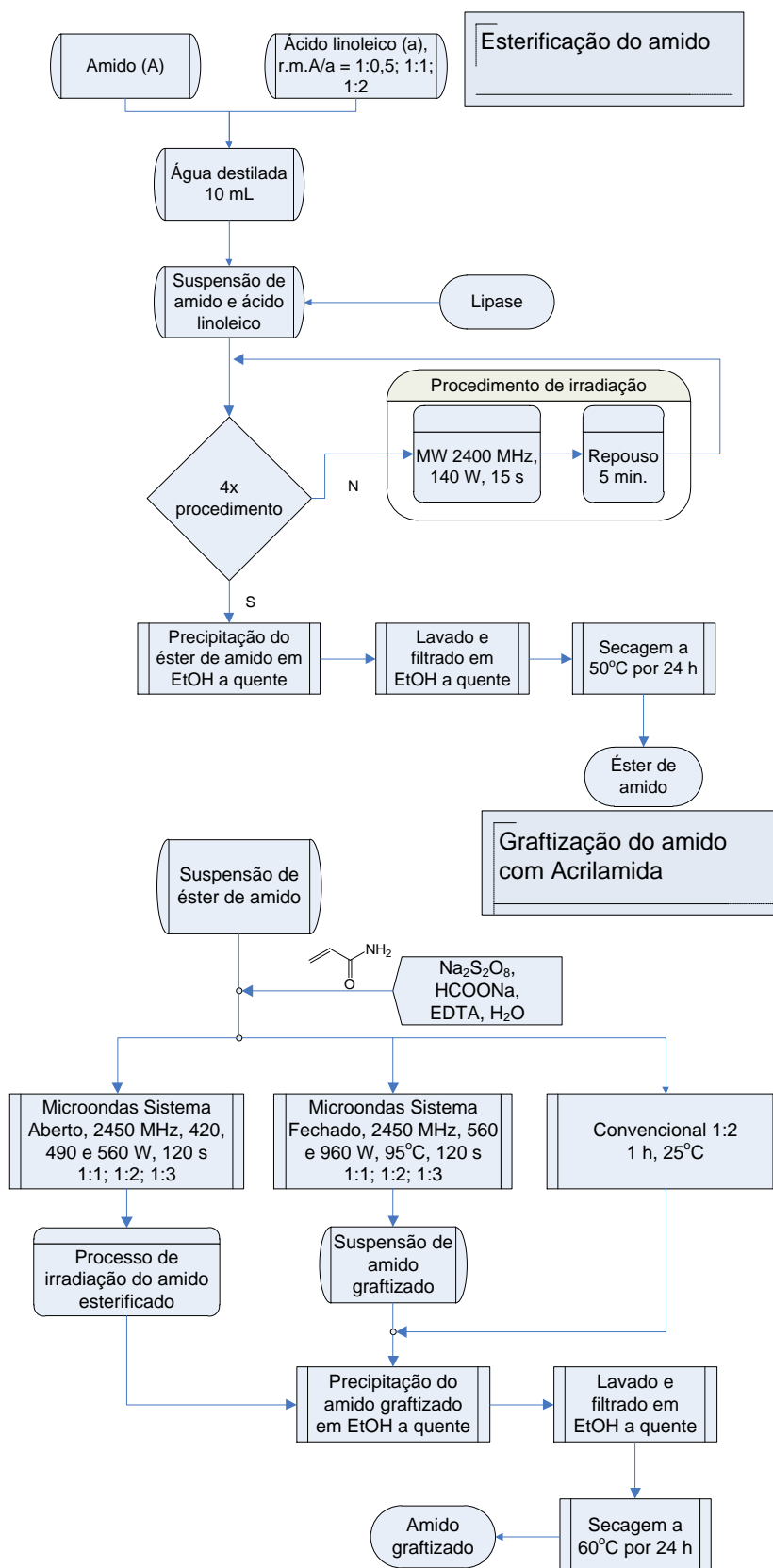


Figura 14. Fluxograma da obtenção de amido graftizado com acrilamida.

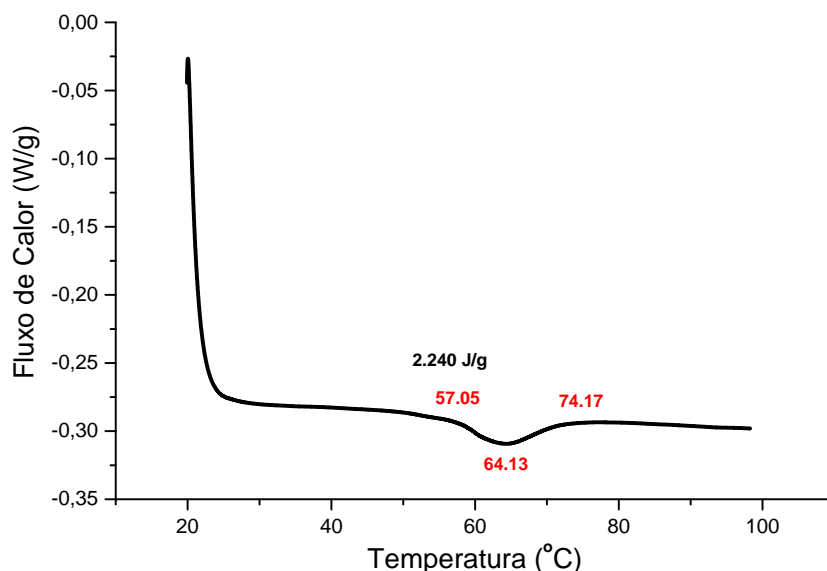


Figura 15. Curva endotérmica de DSC– Gelatinização do amido de mandioca

A gelatinização do amido ocorreu na faixa de 57 °C (início da gelatinização) a 74 °C (fim da transição), com o pico de temperatura máxima em torno de 64 °C. Esta transição térmica envolveu um calor ou entalpia (ΔH) de 2,240 J/g.

Bobbio e colab. [11] observaram um intervalo de temperatura de gelatinização para o amido de mandioca entre 58°C a 70°C, o que corrobora os resultados obtidos por DSC para a gelatinização do amido de mandioca neste trabalho.

Durante o aquecimento de dispersões de amido em água por energia de micro-ondas inicialmente há perda de birrefringência das partículas da amilopectina, devido o rompimento da morfologia destas pela destruição dos cristalitos, seguido do inchamento dos grânulos até uma dada temperatura. Daí a importância da gelatinização prévia do amido, o que possibilita a abertura dos grânulos, e facilita o início da reação de modificação do amido, no caso deste trabalho, a reação de esterificação do amido por ácido linoleico seguido de uma reação de graftização.

Observações microscópicas sugerem que o inchamento dos grânulos de amido durante o aquecimento usando energia de micro-ondas não ocorre antes da perda de birrefringência. Sendo assim, a perda de birrefringência nos grânulos é a primeira evidência para posterior inchamento dos mesmos. O aquecimento de suspensões de amido por energia de micro-ondas leva a um processo de gelatinização diferente daquele do aquecimento de suspensões de amido por condução de calor no meio. Nesse último, o inchamento do grânulo e a perda de

birrefringência ocorrem quase que simultaneamente. Durante o aquecimento por condução, a destruição do arranjo radial das cadeias de amilopectina é assistida pelo inchaço na região amorfa do grânulo. Além disso, dados experimentais de DSC sugerem que a perda do arranjo cristalino em uma amostra aquecida por micro-ondas ocorre em temperatura inferior as observadas para as amostras aquecidas por condução. É provável que com o movimento de vibração, as moléculas polares da fase amorfa, durante o aquecimento por micro-ondas, colidam diretamente com a lamela cristalina da amilopectina rompendo o arranjo radial das lamelas. Portanto o arranjo cristalino é destruído antes da transição vítrea da região amorfa do grânulo, resultando assim em nenhum inchaço. Em temperaturas superiores a 65°C o inchaço dos grânulos foi observado para amostras aquecidas por micro-ondas, ocorrendo à perda de birrefringência após o inchaço dos grânulos. Em contraste durante o aquecimento por condução de calor os grânulos incham e a fusão dos cristalitos são processos semi-cooperativo.

Em temperaturas mais elevadas, restos granular e lixiviados foram observados no fundo do reator sugerindo ruptura dos grânulos durante o aquecimento por micro-ondas. Esta observação é também diferente daquela observada para as amostras de amido aquecido através de aquecimento por condução, no qual a integridade do grânulo é mantida mesmo a 90°C. A ruptura dos grânulos é igualmente provável em função do movimento vibracional das moléculas polares durante o aquecimento por micro-ondas. Estas observações explicam parcialmente as diferenças nas propriedades do grânulo e gel do aquecimento das suspensões de amido por micro-ondas em comparação pelo aquecimento das amostras por condução [87].

5.2 Reação de Esterificação do Amido de Mandioca através de Micro-ondas

As condições de reação para a esterificação do amido com ácido linoleico por micro-ondas, ou seja, a frequência (2.450 MHz), a potencia (140 W) e o tempo de irradiação foram estabelecidos após experimentos preliminares para otimização da reação de esterificação, utilizando-se uma solução contendo os reagentes e catalisador. O tempo de irradiação consistiu de quatro intervalos intermitentes de 15 s intercalados por intervalos de 5 min.

Para a reação de esterificação do amido (A) pelo ácido linoleico (a), em razões molares A/a iguais a 1:0,5;1:1 e 1:2, foi preparado primeiramente em um becker a suspensão de amido e ácido linoleico em 10 mL de água destilada. Após a homogeneização da suspensão foram adicionados ao Becker 10 mL de uma solução aquosa contendo 200 mg da enzima. Após a homogeneização da solução final esta foi submetida ao processo de radiação intermitente. A radiação foi feita em intervalos intermitentes para inibir um superaquecimento da solução ou do meio reacional e favorecer um maior rendimento. A esterificação do amido de mandioca pelo ácido linoleico foi acompanhada através da análise do produto obtido por FTIR, sendo esta efetiva nas três condições de razão molar amido/ácido linoleico avaliadas.

Foi observado que a mistura reagente no decorrer da reação, passou de uma suspensão branca pouco viscosa a uma solução gelatinosa de coloração branco-amarelada altamente viscosa. Ao término da reação, a adição de álcool etílico a quente (78°C) no meio reacional causou a precipitação de partículas de coloração branca. Estas observações quanto à consistência do meio reacional e coloração dos produtos obtidos na esterificação enzimática de amido de mandioca também foram relatadas por Rajan e colab. [7]. A fotografia do produto obtido na forma de pó branco pode ser visto na **Figura 16**, o qual foi solúvel em DMSO.



Figura 16. Fotografia do pó de éster de amido obtido neste trabalho.

A **Figura 17** mostra os espectros de FTIR do amido puro, do ácido linoleico, e dos produtos obtidos nas reações com r.m. A/a igual a 1:1, 1:2 e 1:0,5. O amido

natural (nativo) (a) apresenta banda de absorção dos grupos hidroxilas livre, inter e intramolecular na região de 3400 cm^{-1} [88]. Com a esterificação essa banda de absorção tende a reduzir em intensidade devido a diminuição da concentração de pontes de hidrogênio entre grupos hidroxilas do amido, devido a conversão destes em grupo éster, conforme já observado por Kapusniak e Siemion [89]. Não se observou variação perceptível das bandas de absorção de grupamentos ésteres nos espectros dos produtos obtidos na esterificação do amido com razões molares A/a igual a 0,5 ou para maiores teores de ácido linoleico. Por outro lado, verificou-se nos espectros dos ésteres uma diminuição significativa da banda em 3424 cm^{-1} relativa à absorção de grupamentos hidroxilas em função da reação destes com o ácido linoleico. Também se observa nos espectros desses uma banda de absorção em 1711 cm^{-1} relativa aos grupamentos carbonilas de éster [7].

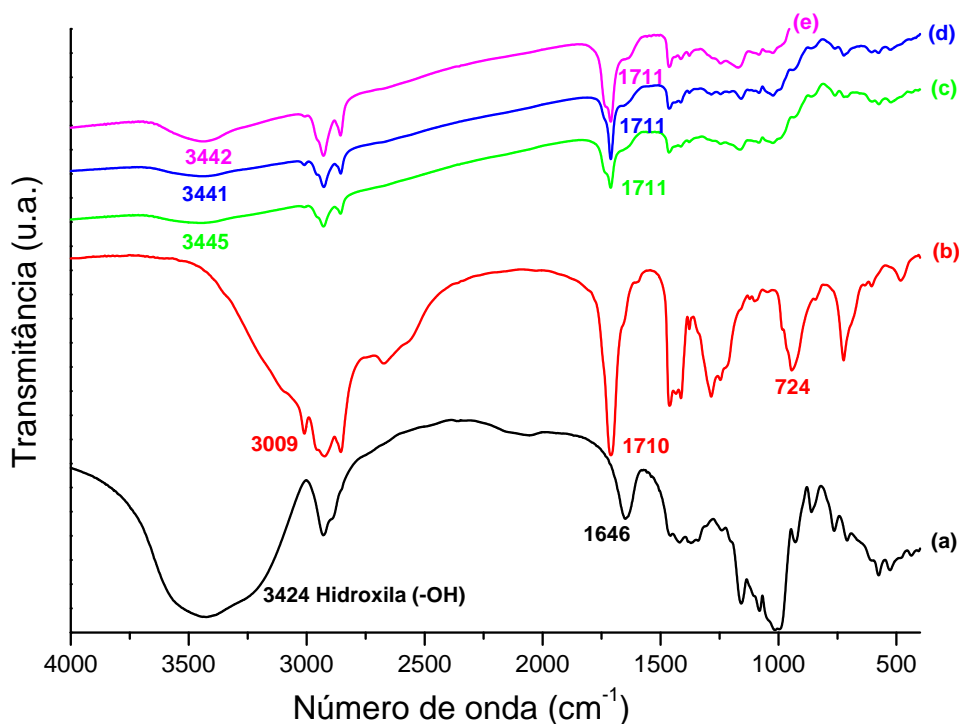


Figura 17. Espectros de FTIR do amido de mandioca (a), do ácido linoleico (b) e dos ésteres obtidos com r.m A/a = 1:0,5 (c), 1:1 (d) e 1:2 (e).

O espectro do ácido linoleico (b) apresenta bandas características de absorção do estiramento C-H olefínico na região de 3009 cm^{-1} , de absorção devido à presença da seqüência múltipla de grupamentos CH_2 em 724 cm^{-1} , e de absorção de grupamentos carbonila em de 1710 cm^{-1} . A presença destas bandas nos espectros

dos amidos esterificados (c), (d) e (e) confirmam a esterificação do amido pelo ácido graxo.

A **Figura 18** mostra um esquema de reação com esterificação total dos grupos hidroxilas do amido pelo ácido linoleico, sendo um destes o grupamento primário, ligado ao carbono 6 na ramificação e a dois carbonos secundários ligados no anel. A quantidade molar de ácido linoleico máxima utilizada foi duas vezes aquela do amido de forma a não favorecer a esterificação de mais de duas $-OH$ por unidade repetitiva (mero). De acordo com a literatura, o amido apresenta três grupamentos $-OH$ potencialmente reativos por mero, tendo já sido obtidos derivados de amido com substituição dos três radicais hidroxílicos, ligados aos carbonos C-2, C-3 e C-6 da unidade de glicose na molécula de amido [51,90].

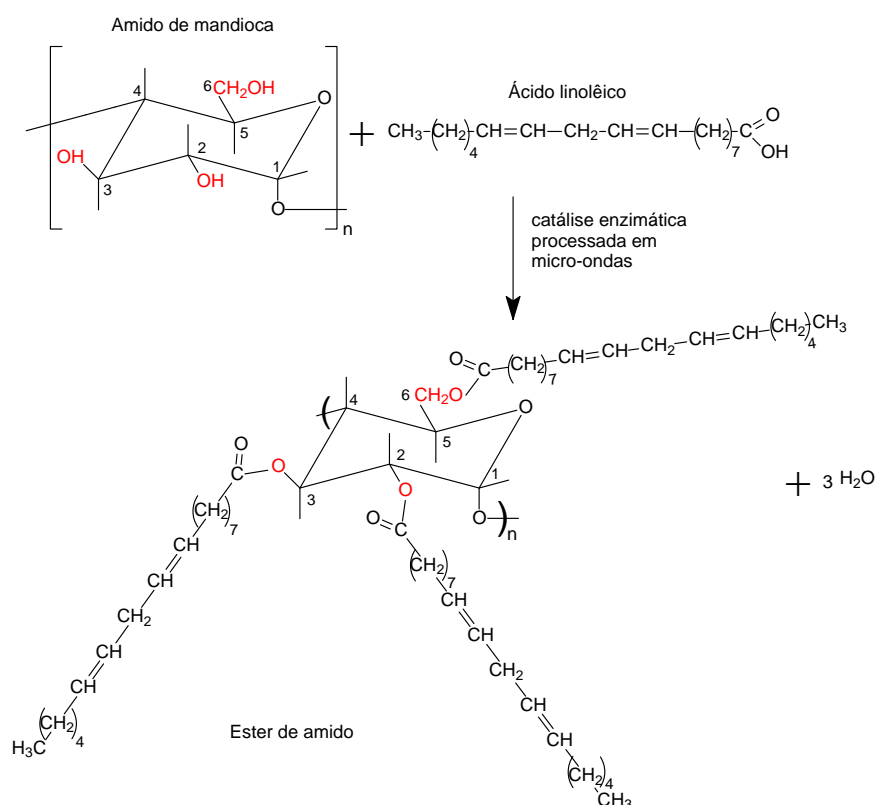


Figura 18. Esquema da reação de esterificação total do amido pelo ácido linoleico.

Segundo Swinkels [90] a esterificação da hidroxila é determinada pela reatividade relativa desta e a natureza da reação de substituição. Nos acetatos de amidos comerciais, como os amidos hidróxi-alquil, carbóxi-metil e amidos catiônicos a esterificação ocorre na hidroxila ligada ao C-2 das unidades de glicose. Nos demais derivados apresentam modificação preferencialmente na hidroxila da posição

C-6, havendo apenas substituições negligenciáveis na hidroxila da posição C-3. No produto obtido neste trabalho há grande probabilidade de que o éster de amido se forme pela esterificação da hidroxila na posição C-6.

O grau de substituição e o percentual de esterificação na formação do éster de ácido linoleico de amido determinado por titulação potenciométrica em função da r.m. amido/ácido linoleico podem ser observados na **Tabela 4**. Pelo GS verifica-se que a reação equimolar de amido/ácido linoleico favoreceu um alto grau de substituição das hidroxilas, sendo igual a 1,1 hidroxilas por unidade de glicose. Tal resultado obtido neste trabalho combinando ação enzimática e radiação micro-ondas, que favorece reação de substituição, e está consistente com os obtidos pelo método de catálise enzimática com proporção molar inicial semelhante [52]. Os valores de GS obtidos neste trabalho foram muito satisfatórios, pois segundo Swinkels [90], ésteres de amidos comerciais geralmente apresentam GS inferior a 0,2, ou seja, menos que 20 hidroxilas esterificadas por 100 unidades de glicose. O alto grau de substituição do amido obtido neste trabalho pode ser devido ao uso de enzima como catalisador e de energia altamente energizante do micro-ondas.

Tabela 4. Percentual e grau de substituição das hidroxilas função da r.m. amido/ácido

Ácido linoleico (mol)	Esterificação (%)	Grado de Substituição
0,5	21	0,63
1,0	37	1,11
2,0	28	0,84

A estabilidade térmica do amido de mandioca e dos derivados com ácido linoleico pode ser avaliada comparativamente pelos termogramas apresentados na **Figura 19 (a) e (b)**. Para o amido puro observa-se uma perda de massa de 9,2% em torno de 100°C, devido à evaporação de água, já que este tem caráter hidrofílico e hidrata com facilidade. A degradação do amido com formação de produtos carbônicos cíclicos condensados ocorre com taxa máxima ao redor de 322°C e perda de massa de aproximadamente 45%. Tais produtos relativamente mais estáveis formados pela carbonização dos anéis de glicose degradam em torno de 506°C com perda de massa de 15%, conforme já descrito por Thiebaud [91]. Verificam-se nos termogramas dos ésteres de amido que a esterificação do amido

inibe a hidratação deste com redução significativa de perda de massa em torno de 100°C, relativa à água ligada as hidroxilas do amido por ligações tipo ponte de hidrogênio.

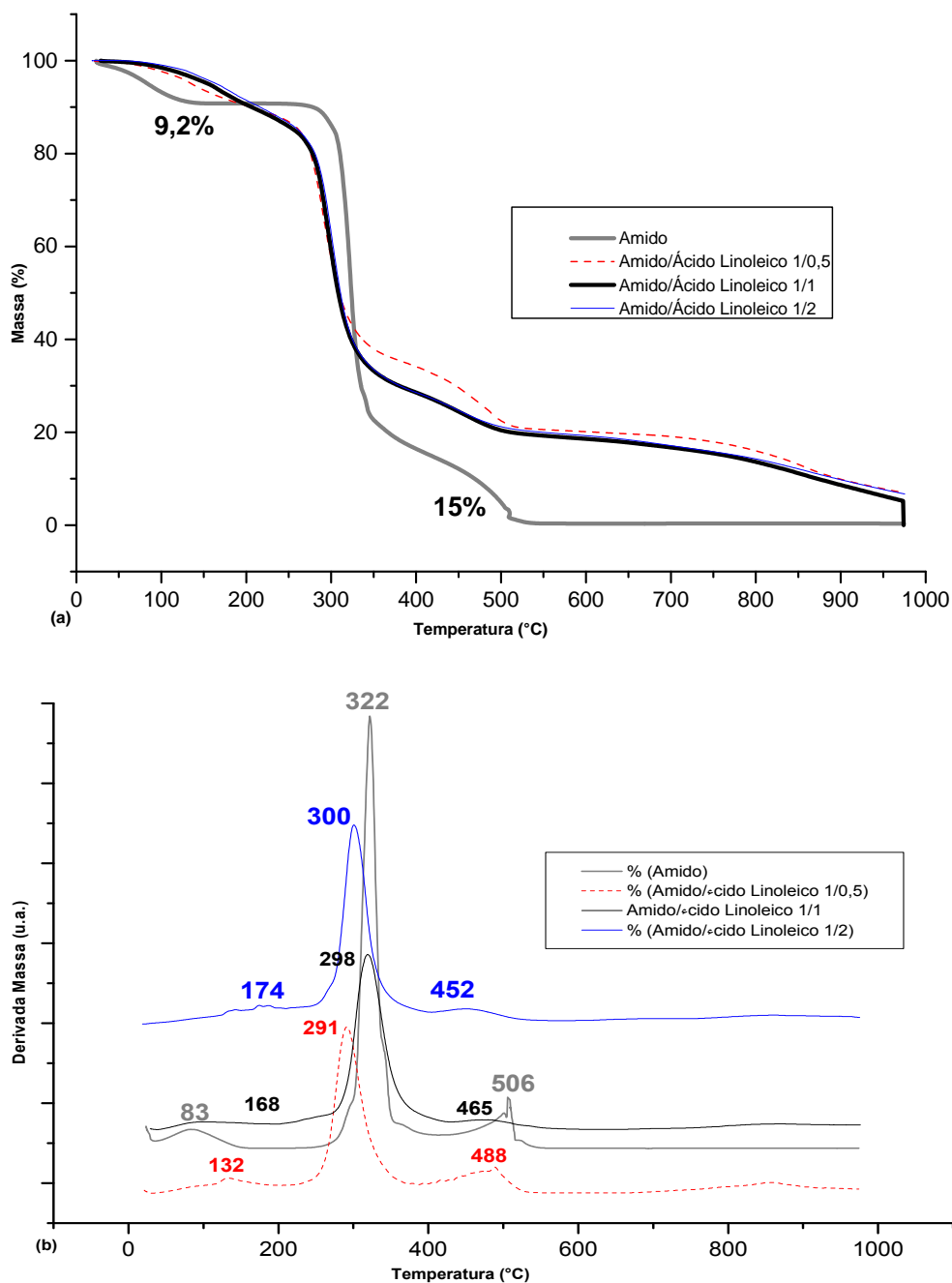


Figura 19. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) do amido e dos ésteres obtidos com r.m. A/a = 1/0,5; 1/1 e 1/2.

A temperatura de degradação dos ésteres de amido com formação de produtos cíclicos ocorre com taxa de decomposição máxima inferior e ao redor de 291°C, para r.m. de 1:0,5 e em torno de 300°C para r.m superiores ou com o

aumento da concentração de ácido linoleico. Tal redução se deve a decomposição dos grupos ésteres alquil e menor interação por pontes de hidrogênio intermolecular. Por outro lado a formação de produtos carbônicos pela condensação de anéis de glicose foi desfavorecida devido a ramificação éster introduzida, possivelmente na hidroxila da posição C-6, com favorecimento da degradação e formação dos produtos carbônicos em temperatura inferior a observada para o amido puro.

Estudo reportado por Thiebaud e colab. [91] sobre a estabilidade térmica do amido nativo mostrou que a degradação deste ocorreu a 330°C com perda de massa de 28%. Após a esterificação do amido, a temperatura inicial de degradação térmica de éster com GS de 1,5 aumentou para 492°C. Este aumento na estabilidade com o aumento do GS foi atribuído à baixa quantidade de grupos hidroxila remanescente nas moléculas de amido após esterificação. A decomposição do amido foi resultado de reações de desidratação inter ou intra-molecular das moléculas de amido, tendo a água como produto principal de decomposição em temperaturas menores que 300°C. A reação de decomposição foi mais lenta depois da esterificação dos grupos hidroxila. Rajan e colab. [7], em estudou sobre a degradação do amido nativo verificou que esta iniciou a 280°C com perda de massa de 30%, e após esterificação do éster a temperatura inicial de degradação aumentou para 308°C e 380°C com o aumento do GS do amido modificado de 0,33 para 1,1.

A **Figura 20** mostra micrografias de MEV do amido de mandioca e dos amidos modificados nas três condições de r.m. A/a. Os grânulos de amido não modificado apresentaram morfologia das partículas oval e superfície lisa. Tais observações foram feitas também por outros autores [33,34] que constataram que o tamanho e a forma dos grânulos de amido são característicos e dependem da origem da planta. Durante o aquecimento usando energia de micro-ondas o processo de gelatinização simultaneamente com a reação de esterificação leva a destruição do grânulo, liberando o polímero no meio que será modificado. Seetharaman e colab. [87] observaram restos granular e lixiviados durante o aquecimento por micro-ondas o que sugere a ruptura dos grânulos, sendo esta igualmente provável em função do movimento vibracional das moléculas polares. A esterificação do amido leva a obtenção de partículas disformes com perda da morfologia ovalada. Além disso, o rompimento dos grânulos se tornou mais evidente com o aumento da concentração de ácido linoleico incorporado no éster.

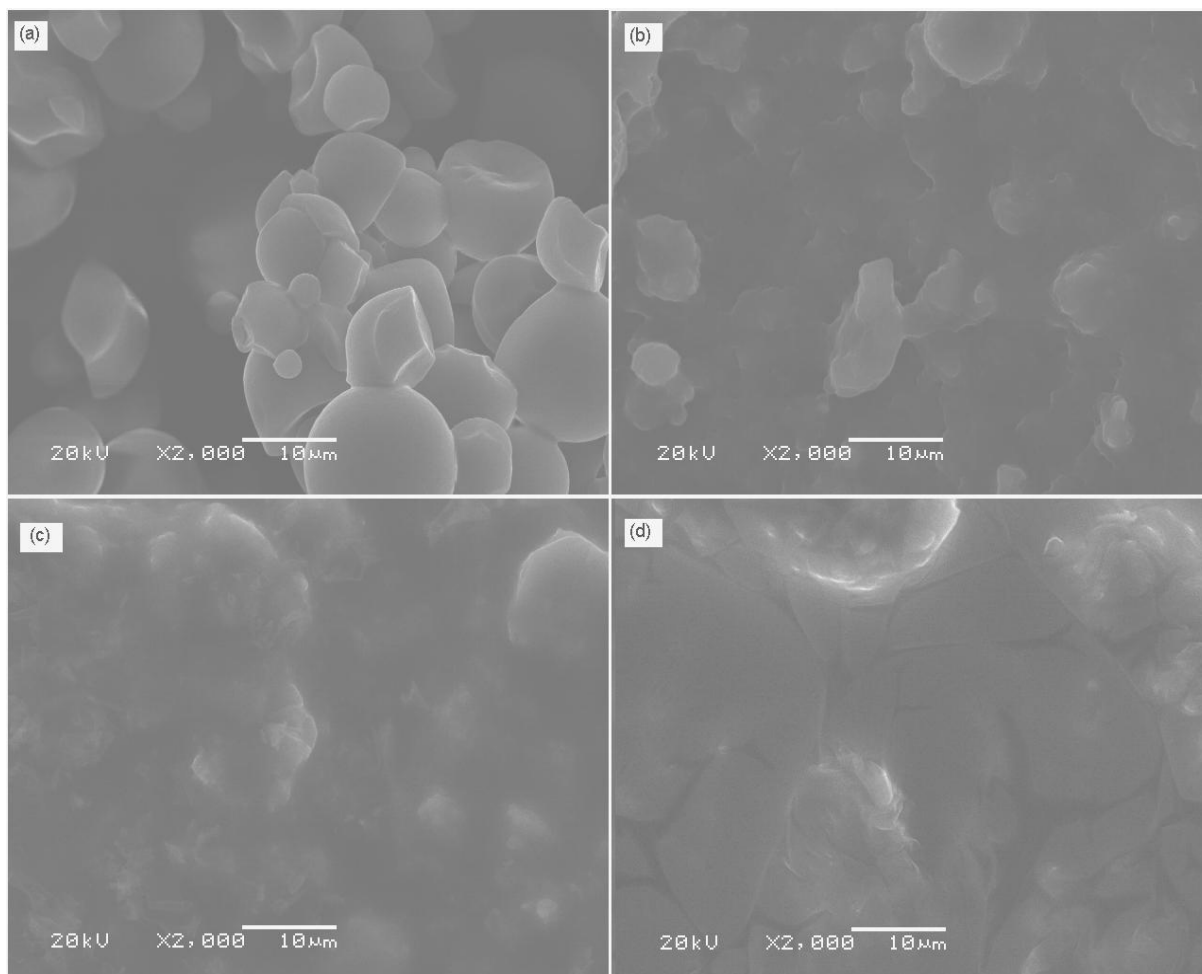


Figura 20. Micrografias de MEV do amido nativo e ésteres obtidos com r.m. A/a 1:0,5; 1:1 e 1:2.

5.3 Graftização do Amido por Método Convencional

A Graftização da acrilamida no éster de amido insaturado através do método de aquecimento convencional foi acompanhada através da análise de FTIR do produto obtido e não foi efetiva na condição de reação com razão molar éster de amido insaturado/acrilamida 1:2. A Figura 21 mostra os espectros de FTIR do amido de mandioca (A), do éster de amido insaturado 1:1 (B) e amido graftizado na razão molar 1:2 (C). A graftização do amido esterificado pela poliacrilamida não foi confirmada comparando-se os espectros do amido nativo, com o éster de amido 1:1 e com a amostra do composto obtido na reação de grafting com razão molar 1:2 que não houve a graftização do amido esterificado pela acrilamida através do método convencional. Observando-se que a banda de absorção dos grupos OH do amido nativo em 3424 cm^{-1} , não sofreu diminuição e a presença das bandas

características da poliacrilamida conhecidas como amida I e amida II na região de absorção de 1671 cm^{-1} e 1629 cm^{-1} , respectivamente, não foram constatadas no espectro. Por método convencional não foi possível graftizar poliacrilamida sobre o amido em presença de iniciador quando a temperatura foi de 25°C .

Singh e colab. [83] na grafitação de goma guar com acrilamida e iniciador redox (persulfato de potássio), por método convencional, realizaram a reação a 35°C por 1 h, obtendo eficiência de *grafting* de 45,61%. A 60°C , eficiência de *grafting* foi de 49,12%.

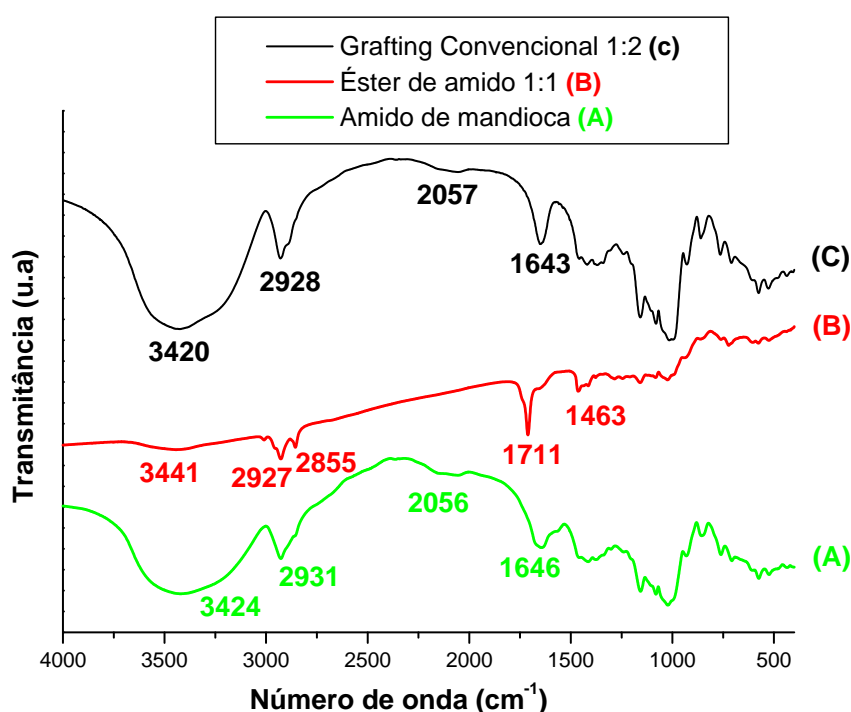


Figura 21. Espectros de FTIR do amido de mandioca (A), éster de amido 1:1 (B) e amido graftizado por método convencional 1:2 (C).

5.4 Graftização do Amido por Radiação Micro-ondas

Pôde-se constatar que a irradiação do amido com micro-ondas na presença de catalise enzimática os rendimentos são mais elevados do que os *grafting* através do método convencional e as reações realizadas em tempo de reação muito mais curto. Assim o alto rendimentos e eficiência de *grafting* obtidos pelo método de micro-ondas em comparação com o método convencional deve ser devido aos radicais produzidos pela alta energia do micro-ondas.

A **Figura 22** mostra o esquema de reação da graftização do amido modificado com ácido linoleico ou do éster insaturado obtido neste trabalho em sistema aberto e fechado. A quantidade molar de acrilamida máxima utilizada foi de três vezes aquela do éster de amido insaturado 1:1 para formar *grafting* nas duas duplas do éster de amido insaturado. A vantagem da técnica de radiação de micro-ondas é que as reações ocorrem em intervalo de tempo bem mais curto do que aquelas realizadas por técnicas convencionais [58,64].

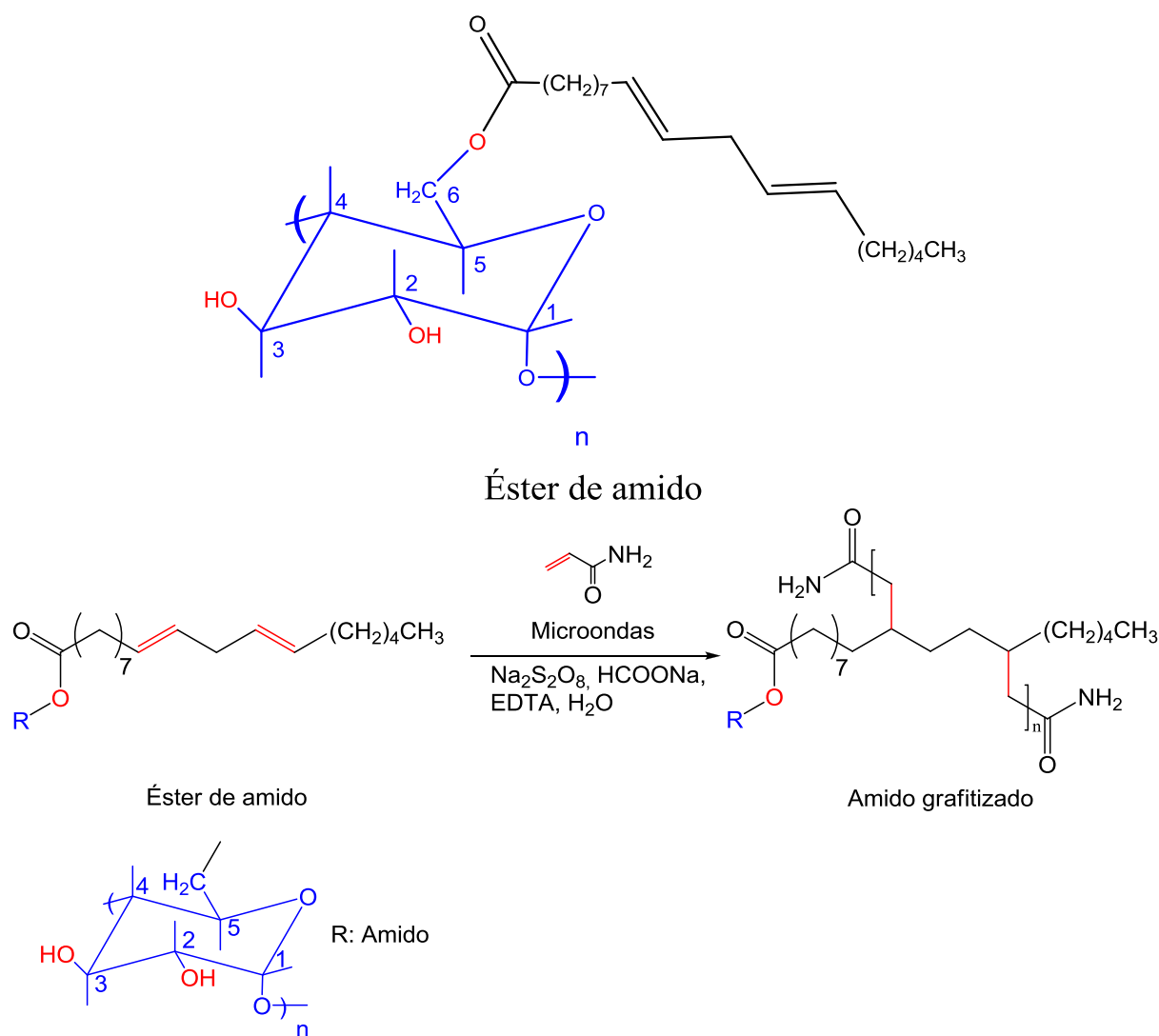


Figura 22. Esquema da reação de graftização da acrilamida no éster de amido.

5.4.1. Reação de *grafting* em sistema aberto

No sistema aberto a graftização da acrilamida no éster de amido foi feita utilizando-se três potências, e a formação do éster de amido insaturado, foi acompanhada através da análise de FTIR do produto obtido. A Figura 23 mostra os

espectros de FTIR do amido puro, acrilamida, éster de amido insaturado, e do amido grafitizado em três diferentes potências. A reação de graftização foi realizada com quantidade molar 1:1 de éster de amido insaturado em relação à acrilamida, onde se usou quantidade suficiente de acrilamida para formar *grafting* nas duas duplas da estrutura do ácido linoleico. A graftização do amido pela acrilamida pode ser avaliada comparando-se os espectros do éster de amido e dos amidos grafitizado em 3 diferentes potências 420, 490 e 560 W. Nas três amostras houve o aparecimento da banda de absorção de grupos carbonilas em 1680 cm^{-1} , conhecida como banda de amida-I, e o aparecimento da banda característica do estiramento dos grupos NH_2 na região de 3443 cm^{-1} , conhecida como banda de amida-II, bandas estas relativas ao grupo éster $-\text{CO}-\text{O}-\text{NH}_2$ da acrilamida. Não se observou variação significativa nas intensidades relativas das bandas em função da potencia utilizada.

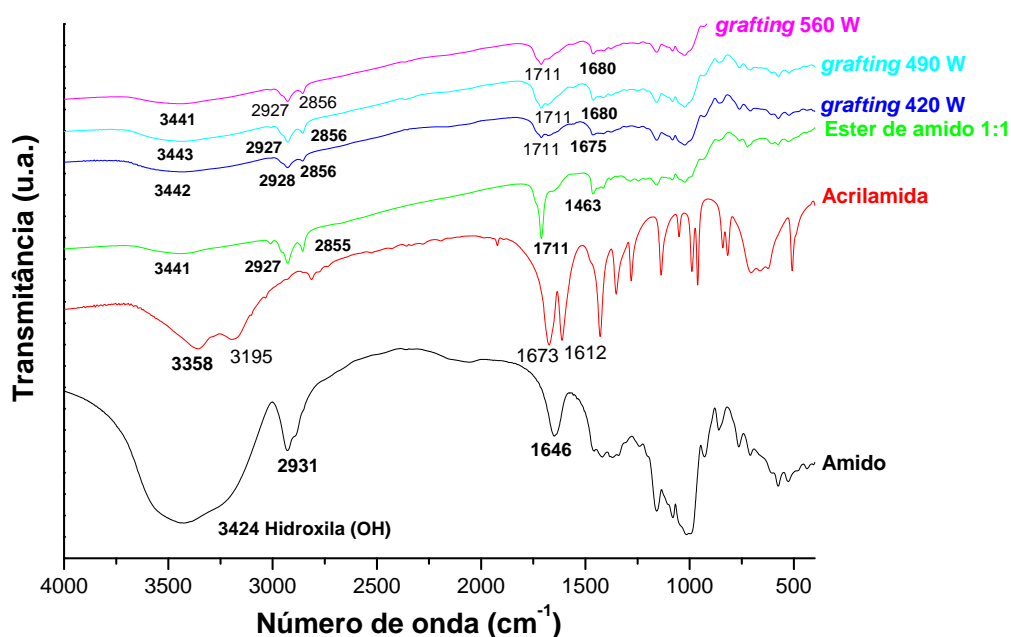


Figura 23. Espectro de FTIR do amido, acrilamida, éster de amido 1:1, e do amido grafitizado em potência de 420 W; 490 W; e 560 W.

Kiatkamjornwong e colab. [92] sintetizaram acrilamida grafitizada sobre o amido de mandioca por método convencional. A evidência de *grafting* foi confirmada por FTIR pelo aparecimento de três bandas importantes relativas ao grupo amida: banda em 3400 cm^{-1} relativa ao estiramento do grupo N-H; banda em 1650 cm^{-1} relativa ao estiramento do grupo carbonila; e banda em 1600 cm^{-1} referente a deformação do grupo N-H. Kumar e colab. [9], sintetizaram goma xantana grafitizada com acrilamida através do método de micro-ondas. A evidência de graftização foi

acompanhada por FTIR pela presença do estiramento da banda de absorção da carbonila em 1675 cm^{-1} e o estiramento dos grupos N-H em 1611 cm^{-1} .

A **Tabela 5** apresenta os valores da Eficiência de *grafting* da reação (E%) de graftização de acrilamida no amido modificado em função da potencia utilizada no forno de micro-ondas. Para os valores de potencia testados, de 420 a 560 W, verificou-se que não houve variação no rendimento da reação e estes foram extremamente baixos e da ordem de 14%. O baixo rendimento da reação pode ser atribuído ao tipo de forno de micro-ondas utilizado (de uso doméstico) o qual não possibilita um controle da pressão do sistema, e limita a temperatura de reação a valores inferiores a 100°C , além de não possibilitar a realização de reação em condições isotérmicas. No entanto, pelos experimentos realizados verificou-se a simplicidade e facilidade do método para ativação da cinética de reações químicas. Por outro, a gelatinização do amido, que eleva a viscosidade do meio, pode igualmente afetar o rendimento da reação, já que o meio reacional não foi homogêneo e uniforme durante toda a reação.

Tabela 5. Eficiência de Grafting (E%) da reação de graftização do amido por micro-ondas Sistema Aberto

Quantidade de acrilamida (mol)	Potência (W)	Eficiência de Grafting (E%)
1:1	420	13,97
1:1	490	14,29
1:1	560	14,20

Singh e colab. [82] sintetizaram quitosana graftizada com acrilamida através do método de micro-ondas em sistema aberto. A reação foi repetida com diferentes concentrações do monômero na faixa de $8-16 \times 10^{-2}\text{ M/L}$, potência de micro-ondas e tempos de exposição para melhorar os resultados de *grafting*. A percentagem de eficiência de *grafting* foi de (E% 59,3), sendo esta obtida a 960 W de potência a 95°C em um tempo de reação muito curto de 70 seg.

A Figura 24 mostra os termogramas de TGA do amido de mandioca, do amido modificado e graftizado com acrilamida. O amido de mandioca apresenta 9,2% de perda de massa em torno de 100°C , devido à evaporação de água uma vez que este tem caráter hidrofílico, o qual degrada principalmente ao redor de 322°C . Observa-

se uma perda de massa de 15% em torno de 500°C atribuída a subprodutos cíclicos, relativamente mais estáveis, formados durante a degradação do amido [91].

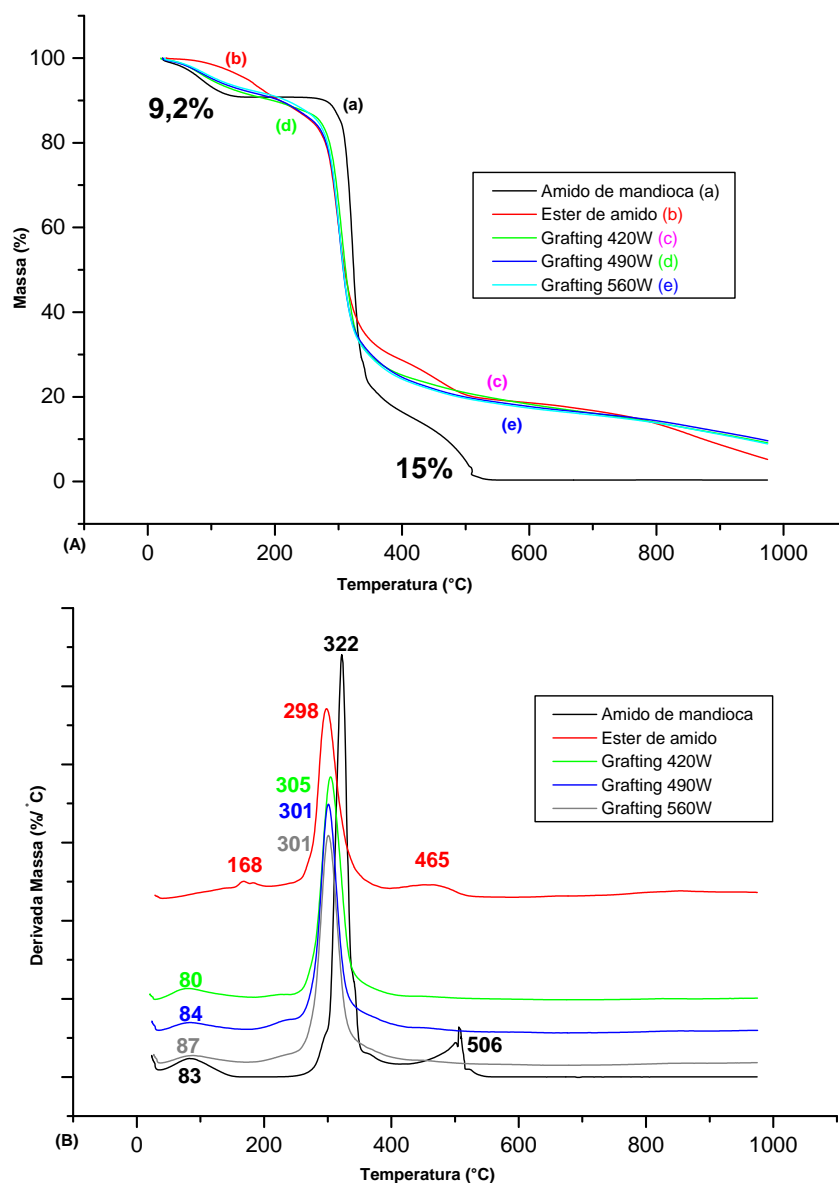


Figura 24. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) do amido puro e graftizado com acrilamida.

O amido modificado não apresenta perda de massa na região de 500°C, o que mostra que a formação desta fração de produtos cíclicos é inibida, possivelmente em consequência da esterificação dos grupos hidroxilas e decréscimo da densidade de ligações de hidrogênio neste. Por outro lado, a modificação do amido pela introdução de *grafting* de acrilamida, um material sintético, tende a retardar a degradação total do composto observando-se uma perda de massa mais

acentuada a 300°C, se estendendo em temperaturas superiores, apresentando menor resíduo a 1000°C.

A **Figura 25** mostra, respectivamente, micrografias de MEV do amido (a), do éster de amido (b), e do amido graftizados com acrilamida com potencia de 420 (c), 490 (d), e 560 W (e). Observa-se que os grânulos do amido (Fig.25a) consistem de partículas uniformes com formato ovalado e superfície lisa. Por outro lado, a modificação do amido com ácido linoleico, ou ao se formar o éster de amido (Fig.25b), há uma modificação da morfologia com formação de um material não particulado, observando-se que há uma tendência de ocorrência de domínios ainda de formato ovalado.

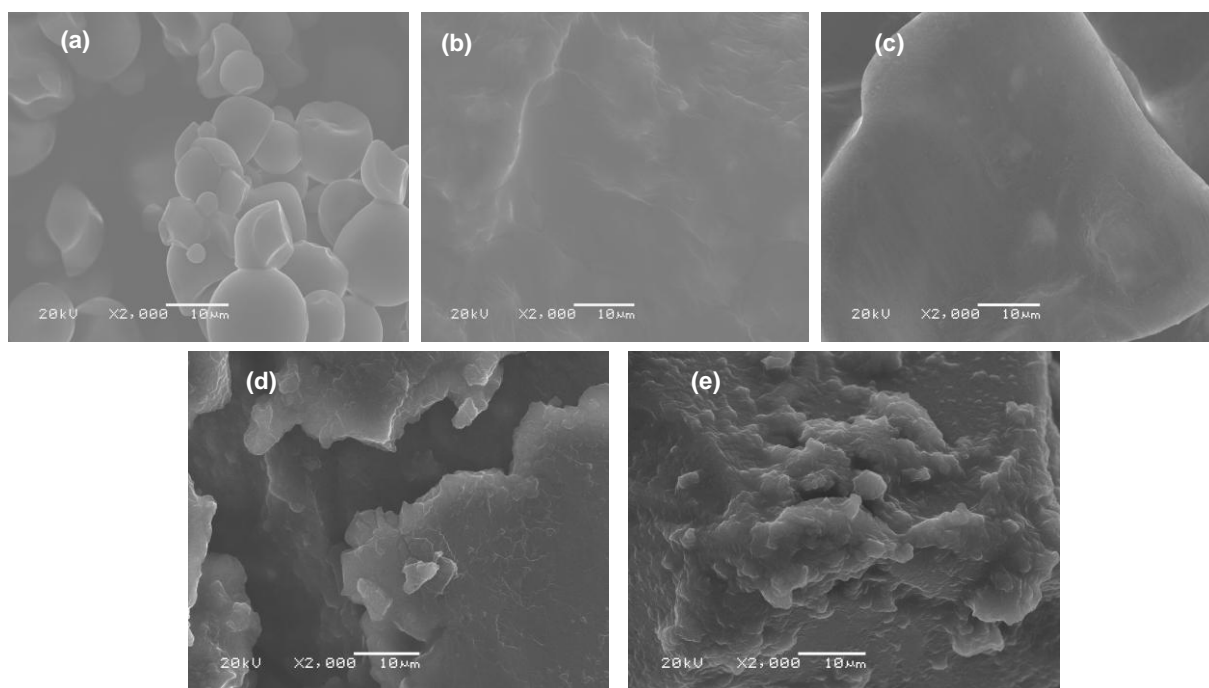


Figura 25. Micrografias de MEV do amido (a), do éster de amido (b), e do amido graftizado com acrilamida em potência de 420 (c), 490 (d) e 560 W (e).

No caso do amido graftizado com acrilamida em baixa potencia (Fig.25c), esta morfologia tende a persistir com formação de aglomerados com superfície lisa. Um aumento da potencia de irradiação do meio reacional leva a uma desintegração da massa homogênea formada (Fig.25d), sendo esta maior quanto maior a potencia utilizada (Fig.25e), com formação de partículas que tendem se desintegrar não uniformes com superfície rugosa. Observou-se que quanto maior a potencia utilizada maior a desintegração da massa homogênea reacional com tendência a formação

de partículas com rugosidade em função da transformação química do amido, ou da sua graftização pela acrilamida. Singh e colab. [82], graftizaram quitosana com acrilamida em meio ácido através do método de micro-ondas aberto, onde a morfologia das amostras foi caracterizada por MEV. O *grafting* da quitosana foi confirmado observando-se uma mudança distinta na morfologia da quitosana após reação de graftização, pois a natureza fibrilar desta é perdida de forma homogênea e não apenas na superfície. Os autores observaram também que a quitosana graftizada apresenta diferentes comportamentos de solubilidade em relação a quitosana não modificada, sendo a quitosana graftizada solúvel em água numa faixa de pH 6.0-6.5, enquanto a quitosana solubiliza numa faixa de pH 3.0-4.0. Mudança na solubilidade confirma a graftização.

5.4.2. Reação de *grafting* em sistema fechado

No sistema fechado a graftização da acrilamida no éster de amido foi feita utilizando-se as potências de 560 W e 960 W, e a formação do éster de amido insaturado, foi acompanhada através da análise de FTIR do produto obtido. Sendo que esta reação foi efetiva nas três condições, nas quais se variou a razão molar éster de amido insaturado/acrilamida sendo estas iguais a 1:1; 1:2 e 1:3.

A **Figura 26** mostra os espectros de FTIR do amido puro, do amido modificado ou éster de amido insaturado 1:1, da poliacrilamida, e amido graftizado obtido em três diferentes razões molares 1:1; 1:2 e 1:3 nas potências de 560 (A) e 960 W (B). A graftização do amido pela poliacrilamida pode ser confirmada comparando-se os espectros do éster de amido 1:1 com a poliacrilamida, e com as amostras de amido graftizado na razão molar 1:1, 1:2 e 1:3. Nas três amostras do amido graftizado houve aparecimento da banda de absorção de grupos carbonilas em 1675 cm^{-1} , 1671 cm^{-1} e 1668 cm^{-1} , conhecida como banda de amida-I. A posição de absorção desta banda depende do grau de pontes de hidrogênio e estado físico do composto. Houve também o aparecimento das bandas características de deformação angular dos grupos NH em 1621 cm^{-1} , 1616 cm^{-1} e 1614 cm^{-1} conhecida como banda de amida- II, Singh e colab. [82] obtiveram os mesmos resultados com relação à observação das bandas de absorção de amida-I e amida-II em 1671 cm^{-1} e

1629 cm^{-1} , respectivamente. Não se observou variação significativa nas intensidades relativas das bandas em função da razão molar utilizada.

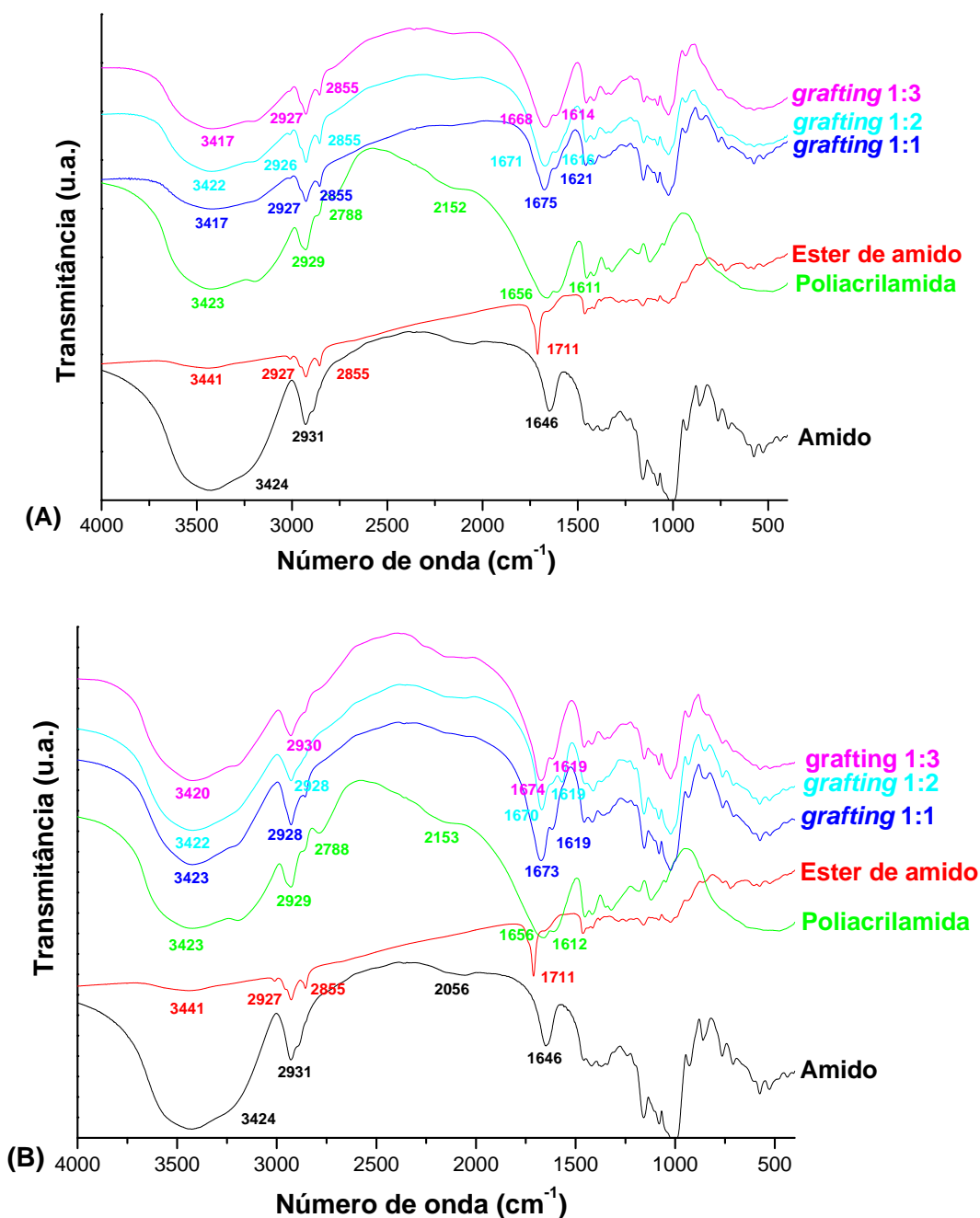


Figura 26. Espectros de FTIR do amido, poliacrilamida, éster de amido, e amido grafitizado (*grafting* 1:1, 1:2 e 1:3) obtidos a (A) 560 e (B) 960 W.

O espectro de FTIR do amido nativo mostrou um pico intenso em torno de 3424 cm^{-1} devido ao estiramento de vibração dos grupos O-H, a vibração de deformação do grupo N-H e pontes de hidrogênio intermolecular do polissacarídeo. Para o copolímero grafitizado a intensidade do pico em 3417 cm^{-1} é bastante reduzido e largo (devido à sobreposição das bandas dos grupos hidróxilas do amido

e dos grupos N-H da amida por meio da poliacrilamida graftizada). A intensidade reduzida deste pico em comparação com o espectro do amido nativo mostrou a importância apreciável dos grupos O-H do amido que podem ser graftizados com cadeias de poliacrilamida [82].

As mesmas modificações foram observadas quando se aumentou a potência de 560 para 960 W (Fig. 26B), para as mesmas razões molares (éster de amido 1:1)/acrilamida. A reação pode ser confirmada comparando-se os espectros do éster de amido 1:1, com a poliacrilamida e com as amostras de amido graftizado na razão molar 1:1, 1:2 e 1:3. Nas três amostras houve o aparecimento da banda de absorção de grupos carbonilas entre 1673 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} e 1674 cm^{-1} conhecida como banda de amida-I e o aparecimento da banda característica da deformação angular dos grupos NH entre 1619 cm^{-1} , conhecida como banda de amida-II. Porém, não se observou variação significativa nas intensidades relativas das bandas em função do aumento da potência e razão molar utilizada. Entretanto os copolímeros graftizados na potência de 960 W apresentaram menor diminuição da intensidade da banda em 3420 cm^{-1} em comparação com o amido nativo, sendo que a redução da banda ocorrida a 560 W se mostrou mais pronunciada.

A **Figura 27** mostra a fotografia de uma amostra de poliacrilamida obtida pelo método por radiação micro-ondas. Esta polimerização da acrilamida foi feita como branco para comprovar-se a eficiência da reação de *grafting* pelo método de micro-ondas na presença de catalisadores. Esta reação foi efetiva em todas as condições experimentais, onde se obteve 100% de conversão de *grafting*.

A **Tabela 6** apresenta os valores da Eficiência de *grafting* da reação (E%) de graftização de acrilamida no amido modificado em função da potencia e da razão molar Aa/Ac . A alta eficiência de *grafting* dos compostos modificados deve-se provavelmente a presença de grupos OH presos fortemente na estrutura do amido o que dificulta a rotação destes. Porém com o aquecimento dielétrico é possível que ocorra a rotação deste grupo na região de micro-ondas. Sendo este aquecimento responsável pela rápida transferência de energia deste grupo para a vizinhança (moléculas de acrilamida e água), uma vez que não é possível armazenar a energia em uma parte específica da molécula de polissacarídeo. Na molécula de amido de mandioca há um grande número de grupos OH para a retomada da energia com isso é esperado um salto de energia o que resulta em clivagem desta ligação [82].

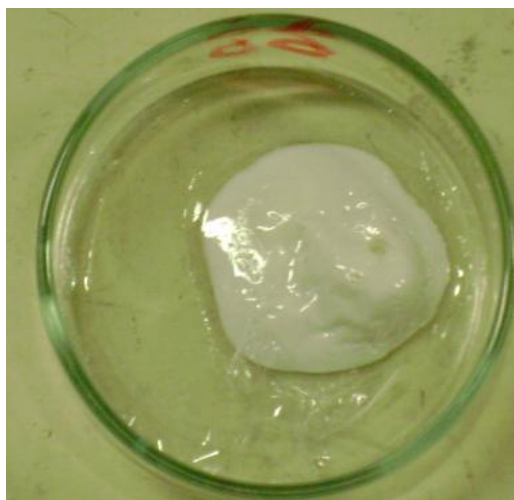


Figura 27. Fotografia da poliacrilamida obtida neste trabalho.

Tabela 6. Eficiência de *grafting* (E%) da reação de graftização do amido por micro-ondas em sistema fechado

Quantidade de acrilamida (mols)	Potência (W)	Eficiência de <i>grafting</i> (E%)
1:1	560	60,14
1:2	560	100
1:3	560	100
1:1	960	39
1:2	960	88
1:3	960	99,64

Alem disso são relatados que a energia de micro-ondas (MW) tem um efeito especial na redução da energia de ativação de Gibbs das reações. Tendo em vista os efeitos mencionados acima, propõe-se que os grupos OH do amido, sendo polares irão absorver energia na região do MW e com isso unir os monômeros gerando radicais livres e macroradicaís [82]. Para os valores de potencia testados, de 560 W a 960 W, verificou-se que houve variação no rendimento da reação e estes foram extremamente altos e da ordem de 100%. O alto rendimento da reação pode ser atribuído ao tipo de forno de micro-ondas utilizado (forno Industrial) o qual possibilitou o controle da pressão do sistema em 30 bar, temperatura de 95°C, além de possibilitar a realização da reação em condições isotérmicas. Entretanto, a gelatinização do amido que aumenta a viscosidade do meio, o que dificulta a homogeneidade e uniformidade deste não afetou o rendimento da reação. A eficiência de *grafting* no amido esterificado aumentou proporcionalmente com o

acréscimo da relação molar amido esterificado 1:1/acrilamida (Tab. 6). Singh e colab. [82] chegaram a mesma conclusão em seu trabalho para a reação de *grafting* pelo método de micro-ondas. O aumento da relação molar do monômero de acrilamida, mantendo a pressão de 30 bar e temperatura de 95°C fixados aumenta o percentual da eficiência de *grafting* e isto pode ser atribuído a formação de mais radicais livres, que por sua vez pode gerar mais sítios graftizados sobre o amido esterificado pela abstração de átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila do amido. Com o aumento da potência de micro-ondas de 560 W para 960 W observa-se uma diminuição no percentual da eficiência de *grafting*, isso se deve provavelmente a menor formação de macro radical gerados com o aumento da potência, portanto menor eficiência de *grafting*. Entretanto estes resultados foram muito bons em comparação com os encontrados por Singh e colab. visto que estes encontraram 66,66% de eficiência de *grafting* utilizando potência de 960 W [83].

Em potência de micro-ondas maior do que 560 W o rendimento da eficiência de *grafting* diminui, por prevalecer à formação de mais homopolimerização em detrimento da graftização devido a elevada potência utilizada ou devido a alguma decomposição do copolímero graftizado que se realizou em energia de micro-ondas maior do que 560 W [82]. Segundo Huacai e colab. [93] potências de micro-ondas muito altas causam um aumento brusco na temperatura do meio reacional o que dificulta o seu controle, sendo assim a potência mais adequada é a de 260 W, o que comprova os menores resultados encontrados de eficiência de *grafting* com o aumento da potência de 560 W para 960 W em sistema fechado com tempos de exposição de 120 segundos e 70 segundos respectivamente. Os rendimentos encontrados foram maiores com o tempo de exposição de 120 segundos e a potência de micro-ondas fixada em 560 W.

A poliacrilamida graftizada foi caracterizada por análise termogravimétrica, a fim de observar a estabilidade térmica. A **Figura 28** mostra os termogramas de TGA da poliacrilamida graftizada obtida através da reação de polimerização da acrilamida na razão molar 1:3 na potência de 960 W. A poliacrilamida graftizada 1:3 apresenta 4,5% de perda de massa em torno de 100°C devido provavelmente a perda de água adsorvida e ligada, com perda de massa de 46,8% o qual degrada a 419°C. Singh e colab. [82], observou uma perda de massa de 19% no terceiro estágio na faixa de

temperatura de 297°C a 551°C atribuída a decomposição da poliacrilamida graftizada.

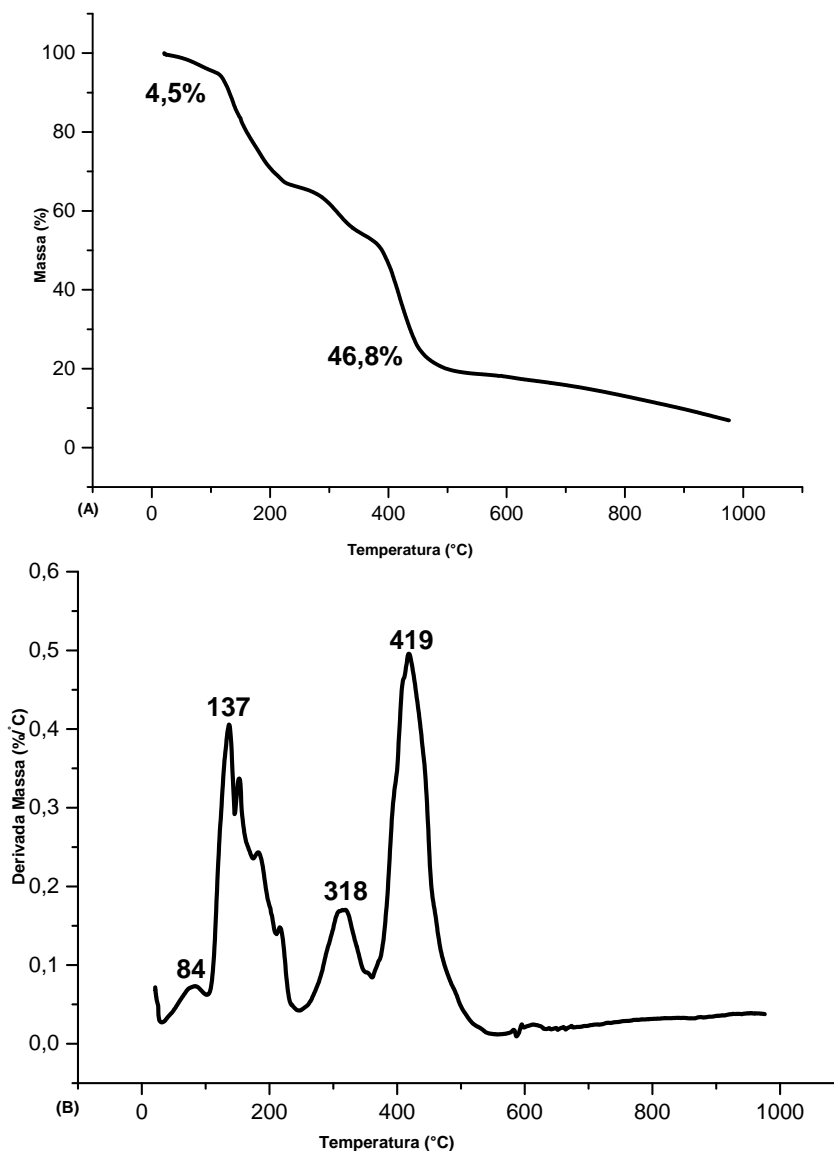


Figura 28. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) da poliacrilamida graftizada na razão molar 1:3 com 960 W.

A **Figura 29** mostra os termogramas de TGA do amido graftizado com acrilamida em três diferentes razões molares na potência de 560 W. O amido graftizado 1:1 apresenta 10,4% de perda de massa em torno de 100°C devido provavelmente a perda de água adsorvida, 75,0% de perda de massa a 324°C, devido provavelmente a degradação de parte do amido graftizado. Com o aumento da relação molar para 1:2 observou-se uma perda de massa de 60,2% em torno de 314°C, enquanto para a relação molar 1:3 esta perda de massa foi de 40,0% a

364°C. Esta observação se deve provavelmente ao aumento de acrilamida no *grafting*, o que leva a um aumento da estabilidade térmica do composto grafitizado, em relação ao amido nativo, sendo esta temperatura a temperatura de degradação da poliacrilamida e dos compostos amido grafitizados.

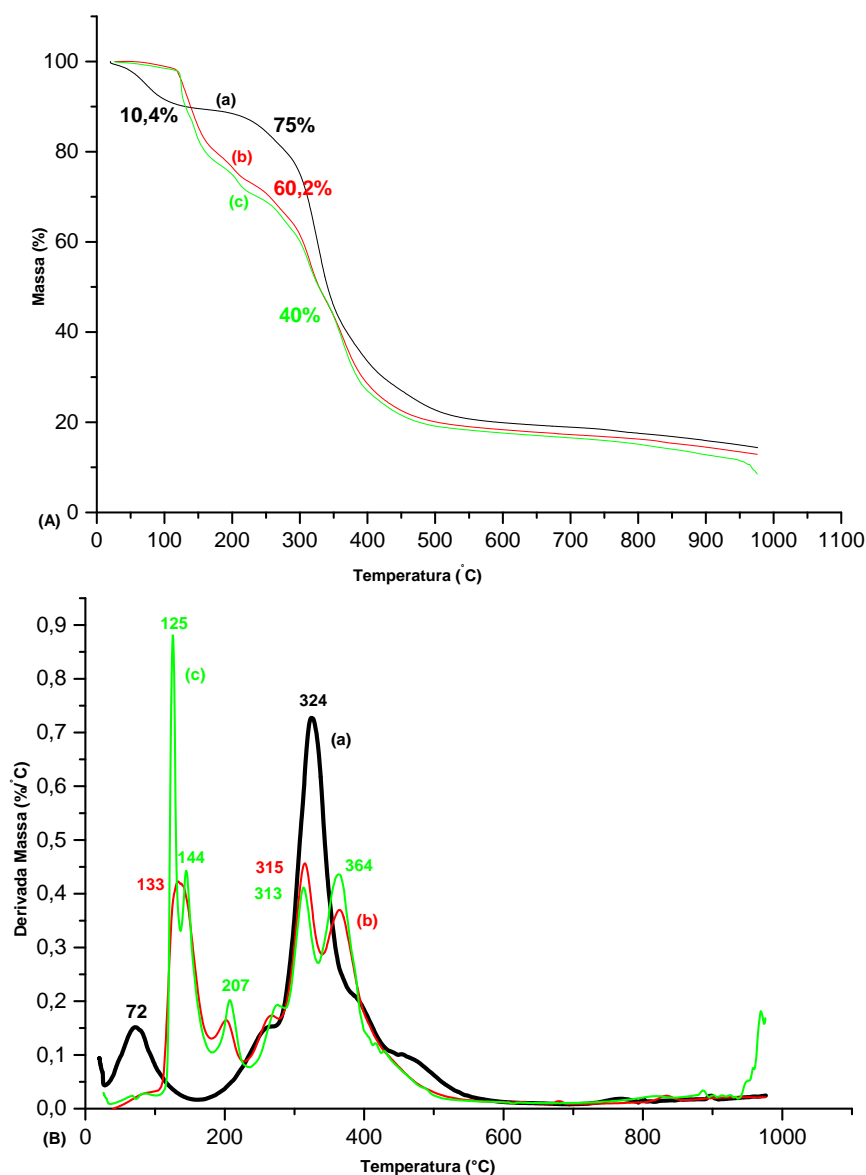


Figura 29. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) do amido grafitizado nas razões molares 1:1 (a), 1:2 (b) e 1:3 (c) a 560 W.

A perda de massa a 364°C indica um alto grau de estabilidade térmica do copolímero grafitizado. Os resultados deste trabalho estão de acordo com os observados por Kiatkamjornwong e colab. [92] para amido de mandioca grafitizado com acrilamida/ácido itacônico, embora os métodos utilizados tenham sido diferentes. Os autores observaram um estágio inicial de degradação numa faixa de

temperatura desde aquela ambiente até aproximadamente 150°C, devido a perda de massa pela desidratação da água contida no polímero hidrofílico superabsorvente. No segundo estágio, na faixa de temperatura de 167 a 261°C, há uma perda de massa que pode ser atribuída a decomposição dos grupos laterais ou ramificações do copolímero graftizado (grupo carbonila do ácido itacónico). No terceiro estágio, na faixa de temperatura de 261 a 328°C, o pico de decomposição é devido a degradação do copolímero de amido graftizado. Em torno de 319°C há uma perda de massa de 44% que foi atribuída á degradação de parte da acrilamida. Entretanto o quarto estágio de decomposição em torno de 336°C foi devido à degradação da cadeia polimérica da acrilamida.

A **Figura 30** mostra as curvas de TGA de perda de massa e da derivada de perda de massa do amido graftizado com acrilamida em três diferentes razões molares na potência de 960 W. De uma maneira geral se observa que os copolímeros graftizados apresentam três eventos de perda de massa.

O amido graftizado 1:1 apresenta uma perda de massa de 10,1% em torno de 100°C devido provavelmente a perda de água adsorvida e ligada, e uma perda de massa de 67,4% em torno de 333°C devido provavelmente a degradação de parte do amido graftizado. Com o aumento da relação molar para 1:2 se observou uma perda de massa de 42,8% com outro pico de degradação em torno de 306°C. Com o aumento da razão molar para 1:3 se observou uma perda de massa de 37,3% em uma temperatura de degradação bem superior igual a 408°C. Esse aumento na temperatura de degradação provavelmente se deve ao aumento da concentração de acrilamida que apresenta maior resistência ou estabilidade térmica, tornando o composto graftizado mais estável termicamente em relação ao amido nativo. A temperatura de degradação da poliacrilamida obtida com potência de 960 W foi de 419°C [82]. Sendo esta temperatura provavelmente aquela de degradação da poliacrilamida e compostos grafitizados, visto que A perda de massa a 408°C indica uma maior estabilidade térmica dos copolímeros graftizados a 960 W em comparação aos obtidos com 560 W.

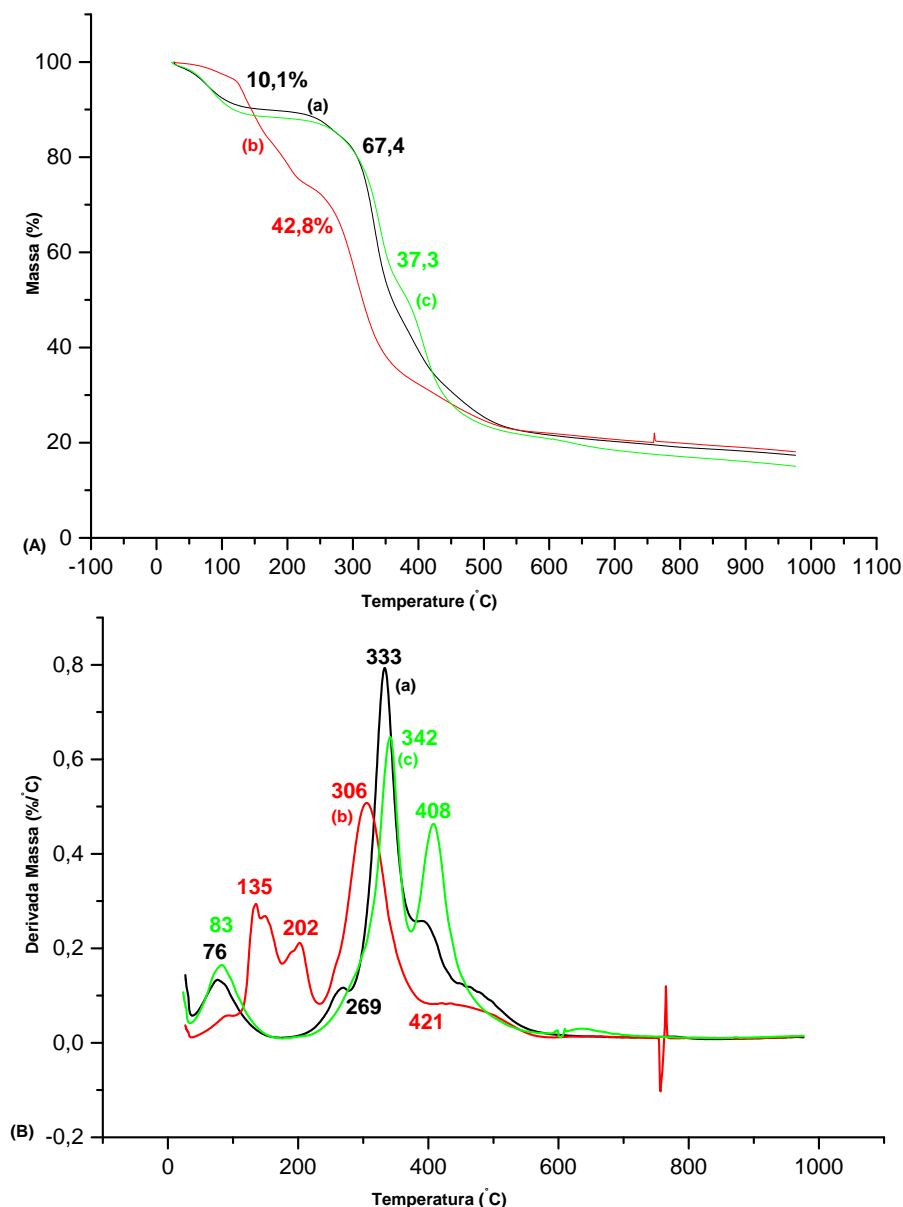


Figura 30. Curvas de TGA de perda de massa (A) e da derivada de perda de massa (B) do amido grafitizado nas razões molares 1:1 (a), 1:2 (b) e 1:3 (c) a 960 W.

A **Figura 31** mostra, respectivamente, micrografias de MEV do amido grafitizado com acrilamida obtido com potencia de 960 W e com 560 W, respectivamente, em três diferentes razões molares (1:1 (A); 1:2 (B); 1:3 (C) e 1:1 (D); 1:2 (E); 1:3 (F)). Observa-se que os grânulos do *grafting* 1:1 (Fig.31A) consistem de um material não particulado com aglomerados e superfície rugosa. Esta morfologia tende a persistir com formação de aglomerados não particulados com superfície rugosa e vista lateral lisa com traços particulados quando a relação molar é 1:2 (Fig.31B), entretanto com o aumento da relação molar para 1:3 (Fig.31C) não

foi observado mudanças na morfologia do material com relação ao aumento da concentração de acrilamida.

No caso dos *grafting* a 560 W esta morfologia tende a persistir com formação de aglomerados com superfície rugosa (Fig. 31D). Sendo esta com mais rugosidade e porosidade no *grafting* 1:2 (Fig.31E). Com o aumento da relação molar para 1:3 (Fig.31F) ocorre desintegração do material não particulado com superfície rugosa. Observou-se que quanto maior a potencia utilizada menor a desintegração da massa homogênea reacional com tendência a formação de material não particulado com rugosidade em função da reação de *grafting* do amido por micro-ondas em sistema fechado. A maior desintegração do material particulado com superfície rugosa na potência de 560 W deve-se provavelmente ao maior tempo de exposição das amostras graftizadas pela radiação de micro-ondas. Cheng e colab. [68], sintetizaram derivados de amido catiônico com propriedades flocculantes e constataram que a superfície do amido modificado foi completamente danificada em relação ao amido nativo. Entretanto a modificação do amido sobre irradiação de micro-ondas pode não ter ocorrido na região amorfa, mas parcialmente na região cristalina.

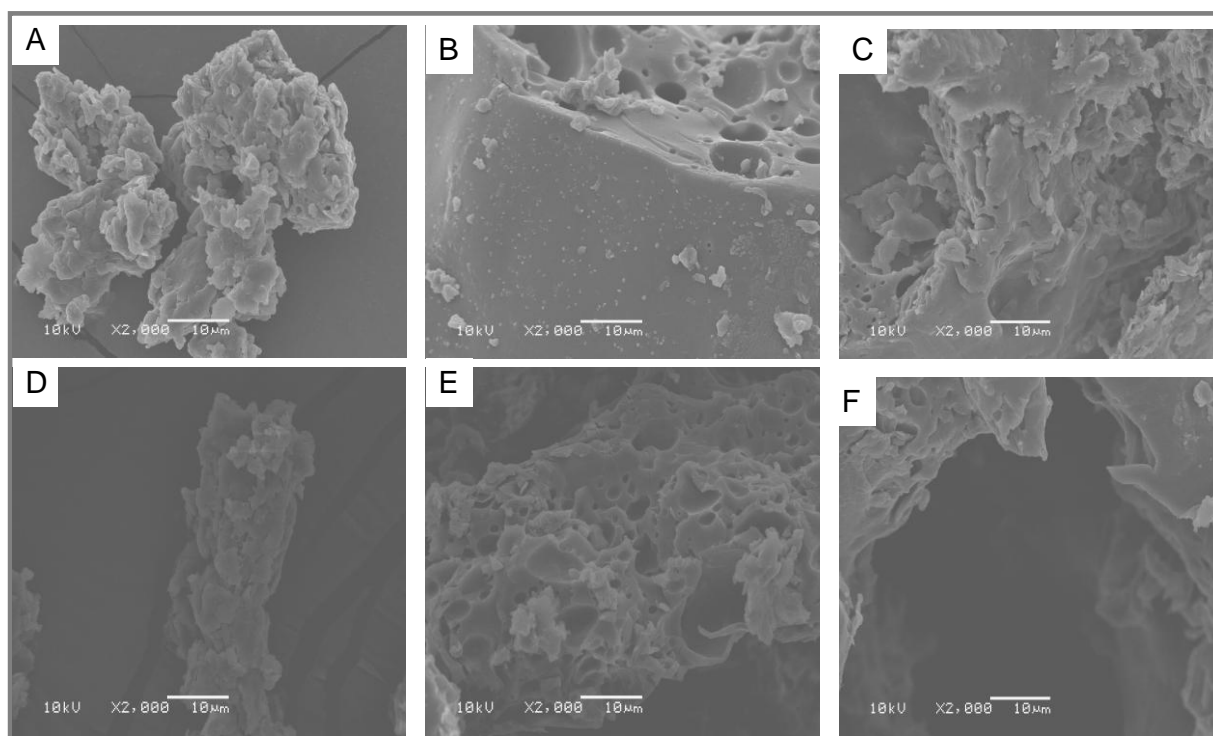


Figura 31. Micrografias de MEV do amido graftizado com acrilamida em razões molares 1:1 (A); 1:2 (B); 1:3 (C) a 960 W, e 1:1 (D); 1:2 (E); 1:3 (F) a 560 W.

Os valores de R_h obtidos para as soluções de amido de mandioca e amidos graftizados na relação molar 1:1 nas potências de 560 e 960 W respectivamente por Espalhamento de Luz são mostrados na **Tabela 7**. Pôde-se observar a existência de duas faixas de tamanho para o polímero em solução. A amostra de amido apresenta um R_h aparente maior enquanto as soluções de *grafting* 1:1 nas potências de 560 e 960 W respectivamente apresentaram R_h menor. Este comportamento pode ser interpretado como efeito de agregação para as amostras mais concentradas [94], mas alguns autores [95] sustentam que este comportamento se deve à presença de impurezas que devem ser completamente eliminadas pelos métodos de clarificação como filtração e ultracentrifugação. O valor de R_h encontrado para o amido de mandioca pode sugerir que as partículas continuam micrométricas, portanto estão fora da faixa de detecção, pois o diâmetro encontrado foi de 1057,55 nm, sendo fora da faixa de detecção da técnica utilizada neste trabalho de 2-700 nm. O amido nativo consiste de grânulos de aproximadamente 1-150 μm de diâmetro na qual as cadeias cristalina/semicristalina de α -glicose são organizadas em camadas alternadas [96]. De acordo com um modelo recente [44] os grânulos de amido são organizados em blocos que variam de 20 a 500 nm, sendo dependente da botânica, origem e posição do grânulo de amido. Enquanto para as amostras de amido graftizado 1:1 nas potências de 560 e 960 W os valores de R_h obtidos foram menores e na faixa de 249 nm. Isto se deve provavelmente a ruptura ou fragmentação das partículas de amido durante a reação ativada por energia de micro-ondas, gerando partículas submicrométricas.

Tabela 7. Raio hidrodinâmico aparente a 90°C do amido de mandioca e amidos graftizados em solução de DMSO a temperatura ambiente

Amostra	Amido de mandioca	Grafting 1:1	Grafting 1:1
		560 W	960 W
g/mL	0,0049	0,005	0,005
R_h (nm)	528	249	249

O aquecimento das suspensões de amido graftizadas por energia de micro-ondas também contribui para a ruptura dos grânulos destas partículas, o que provavelmente deve-se em parte ao movimento vibracional das moléculas polares [87]. A presença de impurezas como contaminantes, poeiras, fibras e partículas,

prejudica as medidas de espalhamento de luz, por isso as amostras em solução devem ser cuidadosamente filtradas e/ou centrifugadas antes da realização das medidas. Desta forma pode acontecer que uma parte das partículas filtradas tenha ficado retida no filtro hidrofílico de porosidade 0,45 μm , já que estas apresentavam certa porosidade, sendo analisado apenas o restante. Isso significa que a maior parte dos agregados não foi analisada, o que pode ter contribuído para a redução do raio hidrodinâmico das amostras graftizadas na relação molar 1:1.

Entretanto estas partículas apresentam estruturas muito grandes em solução, ou seja, acima do limite de detecção do equipamento, Isto explica o motivo pelo qual o R_h das amostras graftizadas nas razões molares 1:2 e 1:3 nas potências de 560 e 960 W não foi determinado por esta técnica. Os dados inconsistentes determinados para as amostras onde o R_h não foi determinado devem-se possivelmente a agregação catalisada pelo material filtrante, sendo este incompatível com o material preparado, o que forma agregação das partículas dificultando a filtração.

O valor do tamanho das partículas mensurado em nanômetros (nm) foi determinado em triplicata para as amostras graftizadas na r.m 1:2 e 1:3 a 560 W através de um analisador Zetasizer da Malvern mostrados na **Tabela 8**. Pôde-se observar duas faixas de tamanho das partículas graftizadas, a amostra 1:2 apresenta um tamanho maior, enquanto a 1:3 apresenta tamanho menor, isto justifica o fato do raio hidrodinâmico destas partículas não serem determinadas pela técnica de espalhamento de luz por apresentarem estruturas muito grandes em solução e estarem acima do limite de detecção do equipamento.

Tabela 8. Tamanho de partícula de amostras de amido graftizado a 560 W analisadas em solução ácida de HCl (pH=3) (Zetasizer Malvern)

Amido graftizado	Tamanho de partícula (nm)			Valor médio (nm)
	A1	A2	A3	
grafting 1:2	1090	982	835	969
grafting 1:3	832	699	483	671

O potencial zeta das amostras graftizadas nas r.m. 1:2 e 1:3 foi medido em triplicata e mensurado num analisador Zetasizer da Malvern mostrados na **Tabela 9**.

Tabela 9. Potencial zeta de amostras graftizadas a 560 W analisadas em solução ácida de HCl (pH=3) (Zetasizer Malvern)

Compostos graftizados	Potencial zeta (mv/mL) (pH=3)			Valor médio (nm)
	A1	A2	A3	
grafting 1:2	1,41	1,50	1,12	1,34
grafting 1:3	0,172	0,259	0,125	0,185

As amostras apresentaram potencial baixo, apesar da amostra graftizada 1:2 apresentar maior valor de potencial em relação ao *grafting* 1:3, isto deve-se em parte a baixa solubilidade destes compostos na solução aquosa ácida, o que pode ter interferido na leitura das cargas. Também se sugere que estes compostos apresentem baixa massa molar, já que foram incorporados 2,27 mols de acrilamida por mols de grupos OH do amido, resultando assim em compostos polieletrólitos de baixa carga. Bobacka e colab. [97], determinaram a densidade de carga do amido catiônico numa faixa de (-50 a 18) mV através do potencial zeta em função da quantidade adicionada de amido a diferentes graus de substituição, mantendo fixo o amido catiônico com GS=0,8 a pH=5.

5.5 Considerações finais

Neste estudo os resultados mostraram que a melhor razão molar amido/ácido para a substituição das hidroxilas do amido por esterificação foi a 1:1 possibilitando o maior grau de substituição, ou seja, o de uma hidroxila por unidade repetitiva de glicose. A formação de éster de amido com grau de substituição em torno de 1,0 mostra a alta eficiência do método de micro-ondas empregado, evidenciado também por espectroscopia de infravermelho, pelo aparecimento de bandas de absorção dos grupos carbonila na região de 1711 cm^{-1} . A técnica de micro-ondas utilizada neste trabalho mostrou ser altamente eficiente para a esterificação de amido catalisada por enzima.

A técnica de micro-ondas em Sistema Aberto mostrou ser possível a graftização de acrilamida nas cadeias do amido, no entanto nas condições avaliadas obteve-se somente baixo rendimento de eficiência de *grafting*. A reação de graftização de acrilamida no amido pode ser evidenciada qualitativamente por

espectroscopia de FTIR e pela modificação da superfície das partículas do amido por MEV, em função da modificação química deste, o que modifica o processo de degradação térmica deste não se identificando mais a formação de estruturas cíclicas que se decompõem acima de 500°C.

A técnica de micro-ondas em Sistema Fechado mostrou-se bastante eficiente para a grafitação de acrilamida nas cadeias do amido esterificado, onde se obteve valores altos de rendimento da eficiência de *grafting*. Esta reação também foi evidenciada por espectroscopia de FTIR e pela modificação da superfície das partículas do amido por MEV, em função da reação de graftização ativada por energia de micro-ondas. A reação de graftização nas cadeias do amido modifica o processo de degradação térmica deste com aumento de estabilidade térmica dos copolímeros grafitados nas potências de 560 e 960 W. Entretanto, os copolímeros graftizados a 960 W apresentaram maior estabilidade térmica em comparação com o de 560 W. As reações realizadas pelo método do Sistema Fechado apresentaram melhores resultados uma vez que possibilitaram o controle da pressão e temperatura do sistema. O rendimento da eficiência da graftização variou de acordo com a potência utilizada, sendo que esta foi maior a 560 W, onde os rendimentos foram extremamente altos e da ordem de 100%.

Com a variação da relação molar amido/acrilamida a eficiência de *grafting* aumentou, sendo isto provavelmente atribuído a formação de mais radicais livres, o que por sua vez gera mais sítios graftizados.

Os R_h das partículas determinadas por Espalhamento de Luz apresentaram estruturas muito grandes em solução, entretanto os R_h dos compostos graftizados com relação molar 1:2 e 1:3 nas potências de 560 e 960 W respectivamente não foram determinados pela técnica de Espalhamento de Luz por estarem fora da faixa de detecção do equipamento. O valor de R_h encontrado para o amido de mandioca pode sugerir que as partículas continuam micrométricas, porém estão fora da faixa de detecção, pois o Diâmetro encontrado foi de 1057,55 nm, sendo este determinado com precisão na faixa de 2-700 nm.

O valor do tamanho das partículas graftizadas nas r.m. 1:2 e 1:3 foi respectivamente de 969 nm e 671 nm, o que justifica o fato do raio hidrodinâmico

destas partículas não ser determinado pela técnica de espalhamento de luz por apresentarem estrutura muito grande em solução e fora do limite de detecção.

O potencial zeta das amostras graftizadas nas r.m. 1:2 e 1:3 foi respectivamente de 1,34 e 0,185 mV. O baixo valor de potencial encontrado se deve provavelmente a baixa massa molar dos compostos graftizados, visto que foram incorporados apenas 2,27 mols de acrilamida por mols de grupos OH do amido resultando assim em compostos polieletrólitos de baixa carga.

6. CONCLUSÕES

- Neste trabalho foi possível se preparar um polímero polieletrólito a partir de amido de mandioca adequando-se metodologias já descritas na literatura sobre o uso da técnica de micro-ondas.

- A técnica de micro-ondas empregada para a esterificação do amido mostrou ser altamente eficiente via reação catalisada por enzima.

- A melhor razão molar amido/ácido para substituição das hidroxilas do amido pelo ácido linoleico foi igual 1:1, sendo este o maior grau de substituição (GS) possível de ser obtido, ou seja, a esterificação de uma hidroxila por unidade de glicose.

- O forno de micro-ondas em Sistema Aberto (micro-ondas doméstico) mostrou ser eficiente para a realização das reações de graftização de acrilamida nas cadeias do amido. No entanto, nas condições avaliadas o rendimento da reação foi baixo devido provavelmente a dificuldade de controle dos parâmetros reacionais.

- O forno de micro-ondas em Sistema Fechado foi muito mais eficiente que o Sistema Aberto, tendo sido obtidos melhores resultados, uma vez que este possibilita o controle da pressão e temperatura do sistema.

- A melhor condição reacional para obtenção de eficiência de *grafting* variou de acordo com a potência utilizada, sendo esta maior para a potência de 560 W em Sistema Fechado. Para a r.m. 1:2 e 1:3, a reação apresentou maior valor percentual de eficiência de *grafting*.

- Os R_h dos compostos graftizados com r.m. 1:2 e 1:3 não foi possível de determinar pela técnica de Espalhamento de Luz por estarem fora da faixa de detecção do equipamento. O R_h dos compostos graftizados com r.m. 1:1 foi determinado por Espalhamento de Luz, embora estes tenham apresentado estruturas muito grandes em solução.

- O potencial zeta mensurado para amostras graftizadas com r.m. 1:2 e 1:3 a 560 W, pelo método de Sistema Fechado, foi baixo e se deve provavelmente a baixa massa molar dos *grafting* de acrilamida, visto que foram incorporados somente 2,27 mols de acrilamida por sítio ativo ou por mols de grupos OH.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Otimizar a reação de obtenção de compostos de amido modificado com acrilamida para uso como floculante, através da caracterização dos produtos obtidos por espectroscopia de espalhamento de luz estático, para determinação da massa molar, por ressonância magnética nuclear, para identificação da hidroxila sujeita a reação de esterificação, bem como grau de graftização.

- Avaliar o efeito da variação da potência com relação aos diferentes tipos de tamanhos de grânulos de amido, e na incorporação de acrilamida na cadeia lateral do amido esterificado visando à obtenção de *grafting* de diferentes tamanhos ou mais longos, para aumento da massa molar do polímero floculante.

- Avaliar a eficiência dos compostos como floculantes através de ensaios em Teste de Jarros (Jar-test) comparativamente aos floculantes sintéticos de alta massa molar de base acrílica.

- Utilizar a biomassa vegetal (fonte renovável) como, por exemplo, óleo de mamona ou outro polímero natural adequado, na reação de esterificação do amido em substituição ao ácido linoleico, devido ao seu alto custo, para a preparação de floculantes biodegradáveis.

- Estudo de biodegradação dos compostos graftizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NARAYAN, R. Starch based biodegradable plastics & products – Proceedings from Third International Symposium on Natural Polymers and Composites and Workshop o Progress in Production and Processing of Cellulosic Fibres and Natural Polymers – São Pedro, SP,2000.
2. ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, N° 2, 2001.
3. DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis – Anais do 6° Congresso Brasileiro de Polímeros – Gramado, RS, 2001.
4. FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <[Http://www.fao.org/corp/statistics/en/](http://www.fao.org/corp/statistics/en/)> - atualizado em 2007. Acesso em: 29/05/2010.
5. FANTA, G. F.; SHOGREN, R. L. Modidification of starch – poly (methyl acrylate) graft copolymers by steam jet cooking. In Annual Progress Report, 2000.
6. FRINGANT, C.; RINAUDO, M.; FORAY, M. F.; BARDET, M. Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: two different ways to change the properties of starch acetate films – **Carbohydrate Polymers**, v. 35, p. 97 – 106, 1998.
7. RAJAN, A.; SUDHA, J. D.; ABRAHAM, T. E. Enzymatic modification of cassava starch by fungal lipase. **Industrial Crops and Products**, v. 27, p. 50 -59, 2008.
8. ROPER, H. Renewable Raw Materials in Europe – Industrial Utilisation of Starch and Sugar. **Starch/Starke**, v. 54, p. 89-99, 2002.
9. KUMAR, A.; SINGH, K.; AHUJA, M. Xanthan-g-poly(acrylamide): Microwave-assisted synthesis, characterization and in vitro release behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 261-267, 2009.

-
10. RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA D, F. R. **Cerâmica**. v. 52, p. 260, 2006.
 11. BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. Introdução à Química de Alimentos. 3 ed. São Paulo: 2003. p. 55-80.
 12. SYSTEMMUD, Química dos polímeros e aplicações – Atualidades Fluidos e Cia – System Mud Produtos Químicos. Disponível em: <http://www.systemud.com.br/atualidade_fluido_cia_03.htm> Acesso em 19/12/2001.
 13. GUIMARÃES, K. V. Eletrólitos Poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de etileno glicol com poli(etileno glicol). 2003. 161f. Dissertação (mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2003.
 14. FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LIDHAUE, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based starch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 293-296, 1998.
 15. NAYAK, P. L. Biodegradable Polymers: opportunities and challenges – J.M.S. – Rev. Macromol. **Chem. Phys**, C39(3), p.481 -505, 1999.
 16. CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers, **Prog. Polym. Sci**, v. 23, p.1273 – 1335, 1998.
 17. FEIL, H. Biodegradable plastics from vegetable raw materials – Agro-Food-Industry Hitech – Julho/Agosto, 1995.
 18. EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/mandioca.htm> - Acesso em: 19/12/2001.
 19. CEREDA, M. P. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: propriedades gerais do amido. São Paulo: Fundação Cargill, v.1, 2001.
 20. CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargill, V.3, 2003.
 21. HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H.; VLIEGENTHART, J. F. G. Origins of b-type crystallinity in glycerol-plasticised,

- compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 1999.
22. JANE, J. S. Starch Properties, Modification, and Applications. **Pure applied Chemistry**, v.32^a, n°4, p.751-757, 1995.
23. RICHARDSON, S.; GORTON, L. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. **Analytica Chimica Acta** 497, 27-65, 2003.
24. LEONEL, M.; CABELLO, C. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca, São Paulo: Fundação Cargill, v. 4, 2000.
25. BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. G. Starch granules : structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.23, p.85-112, 1998.
26. SOARES, R. M. D. Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare* L.). Dissertação de mestrado em Ciências dos Alimentos. UFSC. Florianópolis. 2003.
27. LUALLEN, T. E. A Comprehensive Review of Commercial Starches and their Potential in Foods. In: BRANEN, A. L. D. P. M.; SALMINEN, S.; THORNGATE, J. H. **Food Additives**. New York: Maecel Dekker, Inc., p.757-807, 2002.
28. BALL, S. G.; VAN DE WAL, M. H. B. J.; VISSER, R. G. F. Progress in understanding the biosynthesis of amylose. **Trends in Plant Science**, v.3, n°12, p.462-467, 1998.
29. CIACCO, C. F.; CRUZ, R. Fabricação do milho e sua utilização. São Paulo: Secretaria da indústria, comércio, ciência e tecnologia, p. 152, 1982.
30. CEREDA, M. P.; VEIGA, P.; VILPOUX, O. Possíveis usos da fécula de mandioca: Critérios de qualidade. Boletim Técnico n° 3 – CERAT – UNESP – Botucatu – SP, 1994.
31. AMANTE, E. R. Caracterização de amidos de variedades de mandioca (*Manihot esculenta*, Crants) e de batata doce (*Ipomoea batatas*). Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos, UFV. Viçosa, MG, P.109, 1986.

-
32. FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. Propriedades gerais do amido. Fundação Cargill. Campinas, 2001.
33. RICKARD, J. E.; ASAOKA, M.; BLANCHARD, J. M. V. The Physicochemical Properties of Cassava Starch. **Tropical Science**, v. 31, n° 22, p. 189-207, 1991.
34. ROSENTHAL, F. R. T.; NAKAMURA, T.; ESPINDOLA, A. M. C.; JOCHIMEK, M. R. Structure of starch granules. *Die Stärke*, Weinheim, 26(2):50-56, Jahrg, 1974.
35. CEREDA, M. P. Culturas de tuberosas amiláceas latino – americanas: Propriedades gerais do amido. São Paulo: Fundação Cargill, V.1, 2002.
36. STEVENS, M. P. Wprowadzenie do chemii polimerow PWN. Tradução do original Polymer Chemistry : An Introduction. Warszawa: Addison-Wesley, p. 378, 1983.
37. SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n°1, p. 24-30, 2000.
38. SOEST, J. J. G.; BEZEMER, R. C.; WIT, D.; Vliegenthart, J. F. G. Influence of glycerol on the melting of potato starch, **Industrial Crops and Products** – v. 5, p. 1-9, 1996.
39. CORRADINI, E.; LOTTI, C. L.; JOB, A. E.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Propriedades térmicas e cristalinidade de amido de milho e de mandioca – Anais do 6° Congresso Brasileiro de Polímeros – Gramado, RS, 2001.
40. GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v. 32, p. 177-191, 1987.
41. ZOBEL, H. F. Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. Starch: Chemistry and Technology. 2ed. London: Academic Press, p.285-309, 1984.
42. WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists. 2ed. Minnesota: Eagan press, p.241, 1999.

-
43. HOSENEY, R. C. Principles of Cereal Science and Technology. St. Paul, Minnesota, USA.: American Association of Cereal Chemists, p.19, 1996.
44. GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymer**, v.32, p.177-191, 1997.
45. HOSENEY, R. C. Principios de ciencia y tecnología de los Cereales. 1ed. Zaragoza (España): Acribia, p.321, 1991.
46. SLADE, L.; LEVINE, H. Polymer-chemical properties of gelatin in foods, **Advances in Meat Research**, v. 4, 1987.
47. LAI, L. S.; KOKINI, J. L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review), **Biotechnol. Prog.** v. 7, p. 251-266, 1991.
48. SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n°1, pp. 24-30, 2000.
49. WANG, S. S.; CHIANG, W. C.; ZHAO, B. L.; ZHENG, X. Z.; KIM, I. H. Experimental analysis and computer simulation of starch-water interaction during phases transition. **Journal of Food Science**, v. 56, pp. 121 – 124, 1991.
50. FARAHNAKY, A.; FARHAT, I. A.; MITCHELL, J. R.; HILL, S. E. The effect of sodium chloride on the glass transitions of potato and cassava starches at low moisture contents. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1483-1487, 2009.
51. MILADINOV, V. D.; HANNA, M. A. Temperatures and ethanol effects on the properties of extruded modified starch – **Industrial Crops and Products** – v.13, p. 21-28, 2001.
52. RAJAN, A.; PRASAD, V. S.; ABRAHAM, T. E. Enzymatic esterification of starch using recovered coconut oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 39, p. 265-272, 2006.
53. FRINGANT, C.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. Physical properties of acetylated starch – based materials: relation with their molecular characteristics – **Polymer**, v. 37, n° 13, p. 2663 – 2673, 1996.

-
54. GRAAF, R. A.; BROEKROELOEFS, A.; JANSSEN, P. B. M. The acetylation of starch by reactive extrusion. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 50, n° 5, p. 198-250, 1998.
55. TOMKA, I. Thermoplastic processable starch or starch derivative polymer mixtures – USA Patent n° 6.117.925 – 2000.
56. TREADWAY, R. H. Process for preparing starch acetate – USA Patent n° 2.399.455 – 1946.
57. NARAYAN, R.; BLOEMBERGEN, S.; LATHIA, A. Method of preparing biodegradable modified-starch moldable products end films – USA Patent n° 5.869.647 – 1999.
58. FEUER, B. I. Method of making starch acetate using an acid catalyst – USA Patent n° 5.710.269 – 1998.
59. ELION, G. R. Agricultural Biodegradable Plastics – USA Patent n° 5.205.863 – 1993.
60. LOHMAR, R. L. Activation and esterification of amylaceous polysaccharides – USA Patent n° 2.627.516 – 1953.
61. MURRAY, J. D. Acetylation process and product – USA Patent n° 2.376.378 – 1945.
62. LINDSAY, W. N.; HEIGHTS, J. Method of acetylating starch – USA Patent n° 2.362.282 – 1944.
63. PACSU, E.; MULLEN, J. M. Method of preparing starch derivatives – USA Patent n° 2.372.337 – 1945.
64. CARSON, J. F. Acylation of polysaccharides in formamide – USA Patent n° 2.589.226 – 1952.
65. BEYNUM, G. M. A. V.; ROELS, J. A. Starch conversion technology. New York: Marcell Dekker, p.362, 1985.
66. HEROLD, R.; FOUASSIER, J. P. Photochemical grafting of vinyl monomers onto starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 33, n° 3, p. 90-97, 1981.

-
67. RUTOT, D. et al. Aliphatic poliester-grafited composites by in situ ring opening polymerization. **Composite Interfaces**, Zeist, v. 7, n° 3, p. 215-252, 2000.
68. WEI, Y.; CHENG, F.; ZHENG, H. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 673-679, 2008.
69. KAPUSNIAK, J.; SIEMION, P. Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2. Linoleic acid. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 323-332, 2007.
70. SHOGREN, L. R.; WILLETT, L. J.; BISWAS, A. HRP- mediated synthesis of starch-polyacrylamide graft copolymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 189-191, 2009.
71. CARVALHO, M. J. H. Uso de Coagulantes naturais no Processo de Obtenção de Águas Potável. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana), UEM, Paraná, 2008.
72. CHANG, Q.; HAO, X.; DUAN, L. Synthesis of crosslinked starch-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its performances in wastewater treatment. **Journal of Hazardous Material**, v. 159, p. 548-553, 2008.
73. COSTA, J.; LACERDA, M. R. S.; BRANDÃO, C.C. S. Influência da floculação na remoção de algas pelo processo de filtração direta. Anais da 47ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – UFMA, 09-14 de julho, V. II, p. 48, São Luiz- MA, Brasil, 1995.
74. DI BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. V. I e II. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, Brasil, 1993.
75. LA MER, V. K.; HEALY, T. W. adsorption-flocculation reactions of macromolecules at the solid-liquid interface. **Reviews of pure and applied chemistry**, p. 13-112, setembro, 1963.
76. SANTOS, H. R. (2006). Coagulação/Precipitação de Efluentes de Reator Anaeróbio de Leito Expandido e de Sistema de Lodo Ativado Precedido de Reator UASB, com Remoção de Partículas por Sedimentação ou Flotação. São Carlos, 331 p. Tese (Livre Docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Paulo.

-
77. TANAC SA (2003). Tanfloc: Manual prático para o uso em estações de tratamento de águas de abastecimento.
78. NUNEZ, L. A.; FUENTE, E.; MARTINEZ, B.; GARCIA, P. A. Slaughterhouse Wastewater treatment using ferric and aluminum salts and organic polyelectrolites. *J. Environ. Sci. Health*, A 34 (3), p. 721-736, 1999.
79. BIGGS, S.; HABGOOD, M.; JAMESON, G. J.; YAN, Y. Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 80, p. 13-22, 2000.
80. ENTRY, J. A.; SOJKA, R. E.; WATWOOD, M.; ROSS, C. Polyacrylamide preparations for protection of water quality threaten by agricultural runoff contaminants. *Environment Pollution*, v.120, p. 191-200, 2002.
81. AGUILAR, M. I.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M.; SOLER, A.; ORTUNO, J. F. Microscope observation of particle reduction in slaughterhouse wastewater by coagulation-flocculation using ferric sulfate as coagulant and different coagulant aids. *Water Research*, v. 37, p. 2233-2241, 2003.
82. SINGH, V.; TIWARI, A.; TRIPATHI, D. N.; SANGHI, R. Microwave enhanced synthesis of chitosana-graft-polyacrylamide. *Polymer*, v. 47, p. 254-260, 2006.
83. SINGH, V.; TIWARI, A.; TRIPATHI, D. N.; SANGHI, R. Microwave assisted synthesis of Guar-g-Polyacrylamide. *Carbohydrate Polymers*, v. 58, p. 1-6, 2004.
84. WUZBURG, O. B. – Acetylation – Methods in Carbohydrate Chemistry – 1964.
85. BAJPAI, U. D. N.; RAI, S. Grafting of acrylamide onto guar gum using KM_nO_4 /Oxalic acid redox system. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 35, p. 1169-1182, 1988.
86. SILVEIRA, N. P.; GIACOMELLI, F. C. Espalhamento de luz aplicada à caracterização de polímeros e nanopartículas. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia – II Mostra CNANO – UFRGS, p. 93-106, 2008.
87. SEETHARAMAN, K.; PALAV, T. Mechanism of starch gelatinization and polymer leaching during microwave heating. *Carbohydrate Polymers*, v. 65, p. 364-370, 2006.

-
88. FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. S. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches. **Carbohydr. Polym**, v. 47, p. 245-252, 2002.
89. KAPUSNIAK, J.; SIEMION, P. Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2. Linoleic acid. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 323-332, 2007.
90. SWINKELS, J. J. M. Industrial Starch Chemistry: Properties, modifications and applications of starches. Veendam: AVEBE, p. 48, 1996.
91. THIEBAUD, S.; ABURTO, J.; ALRIC, I.; BORREDON, E.; BIKIARIS, D.; PRINOS, J.; PANAYIOTOU, C. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 65, p. 705-721, 1997.
92. KIATKAMJORNWONG, S.; LANTHONG, P.; NUISIN, R. Graft copolymerization, characterization, and degradation of starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 229-245, 2006.
93. HUACAI, G.; WAN, P.; DENGKE, L. Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 372-378, 2006.
94. WU, C.; ZHOU, S.Q.; WANG, W. **Biopolymers**. v. 35, p. 385, 1995.
95. BERTH, G.; DAUTZENBERG, H.; PETER, M.G. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p.205, 1998.
96. BLENNOW, A.; BAY-SMIDT, M, A.; BAUER, R. Amylopectin aggregation as a function of starch phosphate content studied by size exclusion chromatography and on-line refractive index and light scattering. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 28, p. 409-420, 2001.
97. BOBACKA, V.; EKLUND, D. The influence of charge density of cationic starch on dissolved and colloidal material from peroxide bleached thermomechanical pulp. **Colloids and Surfaces A**, v. 152, p. 285-291, 1999.