

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

NICOLE DALL'ACCUA LOPES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZ CARBONÁCEA À BASE DE
AMIDO DE MANDIOCA**

**Bagé
2024**

NICOLE DALL'ACCIA LOPES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZ CARBONÁCEA À BASE DE
AMIDO DE MANDIOCA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores

**Bagé
2024**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

L642p Lopes, Nicole Dall'Accua
Produção e caracterização de matriz carbonácea à base de
amido de mandioca / Nicole Dall'Accua Lopes.
70 p.
Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2024.
"Orientação: Wladimir Hernandez Flores".
1. Material carbonáceo. 2. Matriz porosa. 3. Amido. 4.
Biopolímero. I. Título.

NICOLE DALL ACCUA LOPES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZ CARBONÁCEA À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 21 de março de 2024.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores
Orientadora
(Unipampa)

Prof. Dr. Demétrius William Lima
(Unipampa)

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
(Unipampa)



Assinado eletronicamente por **WLADIMIR HERNANDEZ FLORES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 21/03/2024, às 18:47, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/03/2024, às 11:25, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **DEMETRIUS WILLIAM LIMA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/03/2024, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1394744** e o código CRC **D915FAE**.

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer à Universidade Federal do Pampa, instituição que me acolheu desde o início da minha jornada acadêmica, iniciando na minha graduação e dando sequência com o mestrado, que finalizo hoje. Sou totalmente grata pelo espaço que esta instituição disponibiliza, onde o conhecimento é disseminado, todas as ideias são aceitas e incentivadas. Além de ofertar todas as ferramentas necessárias para a realização desta pesquisa.

Minha sincera gratidão ao corpo docente deste programa de mestrado, que sempre se mostraram abertos a me auxiliar e se fizeram presentes e essenciais ao longo desta pesquisa. E, em especial, ao meu orientador Wladimir Hernandez Flores, pela paciência, sabedoria, apoio e incentivo. Sua dedicação me inspira e sua orientação foi impecável, sempre se mostrou presente e com colaborações valiosas para o desenvolvimento deste trabalho. Sem sua mentoria nada disso seria possível.

Agradeço à minha família, sem o apoio de vocês eu não estaria onde estou atualmente e jamais teria iniciado/terminado este trabalho, sei que mesmo longe fisicamente, jamais estive só. Para a minha mãe, Neiva Ana Dall'Accua Lopes, quero expressar minha eterna gratidão, pois a pessoa que me tornei só existe porque você acreditou em mim e esteve ao meu lado desde o princípio.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos, porque foram eles que me confortaram em momentos difíceis, me deram a mão para seguir a caminhada e me incentivaram a seguir em frente. A todos aqueles que não mencionei, mas que se fizeram presente nesta jornada, eu agradeço, pois todos foram essenciais e me auxiliaram a atingir esta meta hoje.

Vocês todos são minha inspiração! Muito obrigada por fazerem parte desta jornada tão especial.

“A pesquisa é o desenvolvimento da curiosidade e do conhecimento com propósitos definidos.”

Wigton Gerald

RESUMO

Define-se como matriz carbonácea o material que é rico em carbono. E, a matriz carbonácea utilizada no presente estudo possui a característica de ser porosa, ou seja, possui espaços vazios em sua estrutura. Estes poros são tipicamente preenchidos com um fluido, podendo ele ser líquido ou gás. Tendo isto em vista, estudos recentes objetivam substituir o carbono poroso comercial de alta qualidade por um carvão ativado comum, que seja extraído de fontes naturais ricas em carbono. Um material alternativo para esta produção é o amido, que é um biopolímero natural, barato e renovável, além de ser rico em carbono. Desta forma, apresenta-se como uma excelente alternativa para a produção de matriz carbonácea, que se dá através dos processos de gelatinização, retrogradação e degradação térmica. Deste modo, o presente trabalho visa o desenvolvimento e caracterização de matriz carbonácea, obtida a partir do amido de mandioca. Além disso, analisou-se o processo de hidrólise de diferentes sais de níquel na matriz porosa, sendo eles: nitrato de níquel, sulfato de níquel e cloreto de níquel. Os materiais foram analisados por espectrometria Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios X. Com isso, foi possível observar que a amostra que mais se assemelhou à amostra de amido foi a com o nitrato de níquel, após a carbonização. Além de poder-se notar que o domínio cristalino dos materiais não sofreram alterações, apenas o domínio amorfo das estruturas foi afetado ao longo da hidrólise.

Palavras-Chave: Material Carbonáceo. Matriz porosa. Amido. Biopolímero.

ABSTRACT

Carbonaceous matrix is defined as material that is rich in carbon. The carbonaceous matrix used in the present study has the characteristic of being porous, that is, it has empty spaces in its structure. These pores are necessary with a fluid, which can be liquid or gas. With this in mind, recent objective studies will replace high-quality commercial porous carbon with common activated carbon, which is extracted from carbon-rich natural sources. An alternative material for this production is starch, which is a natural, cheap and renewable biopolymer, in addition to being rich in carbon. In this way, it presents itself as an excellent alternative for the production of carbonaceous matrix, which occurs through gelatinization, retrogradation and thermal manipulation processes. Therefore, the present work aims to develop and characterize the carbonaceous matrix, obtained from cassava starch. Furthermore, the hydrolysis process of different nickel salts in the porous matrix was analyzed, namely: nickel nitrate, nickel sulfate and nickel chloride. The materials were analyzed using Raman spectroscopy, infrared with Fourier transformed spectroscopy and X-ray diffraction. With this, it was possible to observe that the sample that most resembled the starch sample was the one with nickel nitrate, after carbonization. In addition, it can be noted that the crystalline domain of the materials did not change, only the amorphous domain of the structures as affected throughout the hydrolysis.

Keywords: Carbonaceous materials. Porous matrix. Starch. Biopolymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Representação do processo de biodegradação dos biopolímeros.....	20
Figura 2 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura de grânulo de amido nativo de amido de trigo (barra de escala = 10 μm).....	21
Figura 3 – Representação da estrutura do amido, onde: (a) grânulos; (b) anéis de crescimento; (c) lamelas amorfas e cristalinas; (d) blocos; (e) estrutura dos blocos (f) nanocristais; (g) amilopectina e (h) amilose.....	23
Figura 4 – Representação dos tipos de estrutura do amido	24
Figura 5 – DRX da celulose corrigido e com as contribuições devidas ao background (Bg), Cristalina (Cr) e amorfa (Am)	25
Figura 6 – Representação da estrutura molecular da amilose e da amilopectina	26
Figura 7 – Diagramas da estrutura molecular da amilopectina, onde: (a) cadeias externas; (b) cadeia interna.....	27
Figura 8 – Esquema da estrutura de bloco do amido.....	28
Figura 9 – Processo de produção da matriz carbonácea à base de amido	29
Figura 10 – Imagem do processo de gelatinização do amido.....	30
Figura 11 – Imagem do processo de retrogradação do amido.....	31
Figura 12 – Imagem do processo de termo expansão, onde: (a) abertura do molde; (b) fechamento do molde; (1) parte superior do molde está aquecida; (2) parte inferior aquecida; (3) massa adicionada no molde e (4) formação da espuma.....	33
Figura 13 – Aplicações de material de carbono poroso à base de amido.....	34
Figura 14 – Etapas de produção do Starbons	35
Figura 15 – MET de starbons submetidos à diferentes temperaturas, sendo elas: (A) 100 °C; (B); 150 °C (C); 220 °C (D); 300 °C (E); 450 °C e (F) 500 °C	36
Figura 16 – Difratorômetro de raios X Rigaku ULTIMA IV	41
Figura 17 – SHIMADZU IR Prestige-21 FTIR, onde: (A) detector de alta sensibilidade; (B) fonte de luz alta energia e (C) elementos óticos de taxa de transferência de alta energia.....	42
Figura 18 – Espectrômetro Raman, modelo Bruker MultiRamam.....	42
Figura 19 – Espectros de FTIR para as amostras de amido puro e com a adição de sais de níquel	44
Figura 20 – Difratoogramas das amostras de amido de mandioca puro e com adição dos sais, com identificação dos principais picos característicos do amido tipo C.	46

Figura 21 – Difractogramas das amostras de amido e da contribuição do domínio cristalino: (a) puro; (b) com sulfato; (c) com cloreto e (d) com nitrato. O grau de cristalinidade foi calculado utilizando a Equação 1.....	47
Figura 22 – Contribuições cristalinas dos difratogramas das amostras do amido puro e com sais.	48
Figura 23 – Difractograma das amostras de amido e ajuste Gauss: (a) amido puro; (b) amido com sulfato; (c) amido com cloreto e (d) amido com nitrato	51
Figura 24 – Método usado para calcular as frações cristalinas e amorfas.....	52
Figura 25 – Difractograma de negro de fumo bruto e após remoção do background , e ajuste das funções das contribuições de diferentes organizações de carbono cristalino.....	54
Figura 26 – Frações das contribuições da estrutura do carbono LDCC e MDCC	56
Figura 27 – Amostras de amido com sais e puro em relação à (a) tamanhos de domínios cristalinos e (b) distância interplanar das contribuições do carbono menos (LDCC) e mais (MDCC) desenvolvidos.....	58
Figura 28 – Espectros Raman das amostras com subtração da baseline, das amostras de amido: (a) puro; (b) com sulfato; (c) com cloreto e (d) com nitrato.....	59
Figura 29 – Espectros Raman para amostra de amido puro e com sais de níquel. E, identificação dos picos característicos de amostras carbonáceas.....	60
Figura 30 – Espectros Raman com ajustes de funções de Lorentz para amostras de amido (a) puro e (b) com sulfato.....	61
Figura 31 – Espectros Raman com ajuste de funções de Voigt para amostras de amido (a) puro e (b) com sulfato	62
Figura 32 – Espectros Raman com ajuste de funções de Voigt para amostras de amido (a) puro; (b) com sulfato; (c) com cloreto e (d) com nitrato	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características amido provindo de diferentes fontes	22
Tabela 2 – Faixa de temperatura de gelatinização do amido.....	30
Tabela 3 – Atribuições das principais bandas de FTIR nos materiais.....	45
Tabela 4 – Índices de Miller, ângulo de difração e distâncias entre planos associados à amido do tipo C para amostra pura e com sais.....	49
Tabela 5 – Intensidades cristalinas, amorfas e total das amostras de amido puro e com sais. E frações cristalinas e amorfas para cada amostra.....	53
Tabela 6 – Áreas e frações dos domínios de carbono cristalinos	55
Tabela 7 – Distâncias interplanares (d) e tamanhos de domínios cristalinos (L).....	57
Tabela 8 – Bandas Raman de primeira ordem e modos de vibração relatados para fuligem e grafite.....	59
Tabela 9 – Relação entre intensidades.....	64

LISTA DE SIGLAS

A_{am} – Área amorfa

A_{cr} – Área cristalina

Am – Amorfa

Bg – *Background*

Cr – Cristalina

C_{rl} – Grau de cristalinidade

d – Distâncias interplanares

DRX – Difração de raios X

EDLC – *Electrical double layer capacitor*

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

FWHM – *Full width at half maximum*

I_{Amorfo} – Intensidade da fração amorfa

$I_{Cristalino}$ – Intensidade da fração cristalina

I_{Total} – Intensidade total

L – Tamanho de domínios cristalinos

LDCC – *Less-developed crystalline carbon*

MDCC – *More-developed crystalline carbon*

MET – Microscopia eletrônica de varredura

NaOH – Hidróxido de sódio

Ni – Níquel

PCL – Policaprolactona

PGC – Carbono vítro poroso

PLA – Políácido láctico

PHB – Polihidroxibutirato

KBr – Brometo de potássio

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Biopolímeros	19
3.2	Amido.....	21
3.2.1	Estrutura	23
3.2.2	Processos envolvidos na produção e caracterização da matriz porosa.....	28
3.3	Espumas à base de amido	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1	Materiais.....	38
4.1.1	Obtenção das espumas	39
4.1.2	Hidrólise do amido com sais de níquel	39
4.1.3	Caracterização das espumas.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	43
5.2	Difração de Raios X.....	45
5.2.1	Difração de Raios X pré degradação térmica	45
5.2.2	Difração de Raios X pós degradação térmica	50
5.3	Espectroscopia Raman	58
6	CONCLUSÕES.....	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Os biopolímeros, que também podem ser conhecidos como polímeros biodegradáveis, são produzidos por meio de processos químicos realizados por seres vivos ou são extraídos de matérias primas de fontes renováveis, como o milho, a cana-de-açúcar e a celulose. Os biopolímeros provindos de fontes fósseis, como o petróleo, possuem um ciclo de vida maior do que as fontes renováveis, já que elas demoram anos.

Lei *et al.* (2018) explica que atualmente enfrenta-se uma grande escassez de recursos não renováveis. Logo, é necessário pesquisar e estudar materiais renováveis. O amido é um biopolímero classificado como carboidrato, que pode ser encontrado em diversos cereais, legumes, tubérculos e raízes.

Conforme Lajolo & Menezes (2006), o amido pode ser encontrado em diversas espécies de vegetais, apresentando-se como um carboidrato de reserva. E, predomina os grãos de cereais (40% a 90% do peso seco), leguminosas (30% a 50% do peso seco), tubérculos (65% a 85% do peso seco) e frutas imaturas ou verdes (40% a 70% do peso seco).

Alguns exemplos de fontes de amido são: arroz, batata, mandioca, milho e trigo. Além disso, ele pode ser encontrado em diferentes formatos de grânulos, que variam de tamanho e forma conforme a espécie vegetal em que foi extraído. Possui coloração branca, é insípido, inodoro e forma uma suspensão leitosa quando em contato com a água fria (HOSENEY, 1999; BOBBIO; BOBBIO, 1995).

Sabe-se que anualmente são utilizadas milhões de toneladas métricas de amido para a fabricação de produtos não alimentícios, visto que é um recurso renovável que se degrada rapidamente em diferentes ambientes. Dessa maneira, é facilmente metabolizado por microrganismos e mamíferos, não se acumulando na cadeia alimentar (GLENN *et al.*, 2011).

Através do amido, é possível confeccionar espumas, que são basicamente uma massa composta por amido e água, a qual é submetida ao processo de gelatinização, expansão e secagem. Esta espuma pode ser produzida através de diferentes processos, como: extrusão, termo prensagem e termo expansão.

Os biopolímeros podem ser classificados em relação as suas partículas, podendo ser: mesoporos, microporos e macroporos. Cada categoria abrange um intervalo de tamanho de partícula específico. O amido é classificado como um material mesoporoso, que é todo aquele material que possui aberturas dentro da sua estrutura de 2 a 50 nm de diâmetro. Estes materiais

são excelentes para a incorporação de materiais secundários na sua estrutura, isso porque as aberturas são tão pequenas que que irão provocar diferentes respostas dentro do sistema.

Além disso, o estudo de materiais mesoporosos a partir de fontes renováveis é uma nova área de pesquisa que está sendo cada vez mais reconhecida, pois apresenta diversas vantagens de aplicações e econômicas. E, atualmente, busca-se novas tecnologias para desenvolver materiais de maneira sustentável e que possuam a mesma eficiência dos que já são conhecidos. Estudos mais recentes, como o apresentado por White *et al.* (2009) analisam a transformação destes materiais em polissacarídeos carbonáceos, sendo assim uma alternativa verde em relação a materiais tradicionais.

Os materiais carbonáceos (feitos à base de carbono), como carvão, carvão vegetal, negro de fumo, fibra de carbono e grafite são compostos de diversas estruturas, as quais variam entre amorfas e cristalinas e possuem alto grau de gelatinização e cristalinidade. Estas estruturas podem ser modificadas através de tratamentos térmicos, que podem ser: carbonização, gelatinização, estabilização e ativação (LEE, 2021).

Diversos pesquisadores tentaram analisar as diferenças nas estruturas dos materiais carbonáceos através de diferentes técnicas, como a difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman (Raman) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O mais utilizado para estas pesquisas quantitativas é o DRX, pois com ele é possível calcular os parâmetros estruturais, como a distância interplanar e a fração cristalina. Conforme Kang (2018), as propriedades mecânicas, elétricas e condutividade térmica do material são influenciadas não só pelo tamanho e formas das moléculas, mas também pela estrutura cristalográfica.

O interesse na carbonização dos materiais poliméricos tem se mostrado cada vez mais atrativo ao longo dos anos. E, conforme Gong *et al.* (2019), pode ser atribuído ao processo de preparação de nanofolhas de carbono, compósitos poliméricos com retardamento de chama e ainda na conversão de polímeros residuais em materiais nanocarbonáceos.

Já outro exemplo de aplicação direta de materiais carbonáceos, pode-se citar os supercapacitores ou ultracapacitor, que é utilizado para o armazenamento de cargas elétricas. Este dispositivo tem recebido cada vez mais atenção, pois possui diversas propriedades atraentes, como: alta densidade de potência, grande densidade de energia, ampla aplicação em veículos elétricos, distribuição de energia, entre outros. Conforme Ruibin *et al.* (2015) os supercapacitores à base de carbono podem ser aplicados em diversas áreas, como: veículos, energia elétrica, ferrovias, telecomunicações, entre outros. E, estes supercapacitores podem ser classificados como capacitores elétricos de dupla camada (EDLC) dependendo como é o seu

mecanismo de armazenamento de energia. Então, o material que compõem o eletrodo é determinante para definir as propriedades químicas dos EDLCs.

Atualmente, busca-se maneiras de substituir o carbono poroso comercial de alta qualidade por um carvão ativado de grau comum, que seja extraído de fontes naturais ricas em carbono, como o carvão, grãos de café, casca de coco, entre outros. E, o amido é um polímero natural, barato e renovável, que é rico em carbono. Desta maneira, pode ser utilizado durante este processo (PANG *et al.*, 2016).

Wu *et al.* (2014) utilizam o amido para realizar a síntese de carbono mesoporoso derivado de amido para um EDLC. Esse tipo de estudo tem se destacado, pois o EDLC é um dispositivo eficiente para o armazenamento e fornecimento de energia. E, traz algumas vantagens, como a sua alta densidade de potência, vida útil longa, não toxicidade e baixo custo de manutenção.

Os sais de níquel, por outro lado, são materiais de uso corriqueiro em laboratórios de síntese orgânica e inorgânica. E, são obtidos óxidos, hidróxidos e óxidos-hidróxidos de níquel para diversas aplicações, como: baterias, pigmentos, sensores e eletrocatalise. Segundo Silva (2021), o sulfato de níquel, é muito utilizado para a realização de banhos de niquelagem (feitos através da galvanoplastia).

O níquel se apresenta interessante, pois é um metal de transição que possui a coloração branco-prateado e seu uso é direcionado a indústria, pois ele apresenta-se resistente à corrosão e a oxidação. Além disso, apresenta diversas vantagens em sua utilização, como uma maior ductibilidade ao material e maior maleabilidade.

Em vista disso, o presente trabalho visa produzir e caracterizar matrizes porosas carbonáceas, na forma de espumas, confeccionadas a partir da degradação térmica do amido em baixa temperatura (250°C durante 3 h). Além disso, objetiva-se neste estudo a incorporação de diferentes sais metálicos de níquel nos materiais produzidos, analisando a influência dessas diferentes fontes de íons nas características dos materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento e caracterização de uma matriz carbonácea produzida a partir do amido de mandioca.

2.2 Objetivos Específicos

- 1 Estudar os processos de gelatinização, retrogradação e degradação térmica do amido;
- 2 Definir a melhor condição de preparação da matriz carbonácea;
- 3 Confeccionar a matriz carbonácea à base de amido de mandioca comercial;
- 4 Avaliar a inserção de diferentes sais de níquel no processo de preparação da matriz carbonácea;
- 5 Analisar as características estruturais e moleculares dos materiais confeccionados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados assuntos importantes para o embasamento teórico do trabalho de pesquisa, como biopolímeros, amido, estrutura, processos (gelatinização, retrogradação e degradação térmica), filmes à base de amido e espumas à base de amido.

3.1 Biopolímeros

Conforme Brito *et al.* (2011) os biopolímeros são produzidos a partir de fontes renováveis, podendo ser elas: milho, cana-de-açúcar, celulose, batata, mandioca, quitina, entre outras. Além disso, os biopolímeros podem ser biodegradáveis, ou seja, se degeneram completamente quando expostos à micro-organismos, como algas, fungos e bactérias.

O processo de biodegradação se inicia quando estes microrganismos se desenvolvem na superfície do polímero e secretam enzimas que quebram as macromoléculas, transformando-as em fragmentos menores. Este processo de biodegradação depende de muitos fatores, como a temperatura, atividade microbiana no ambiente, pH, peso molecular e cristalinidade do polímero (AVELLA *et al.*, 2005). A Figura 1 mostra a representação do processo de biodegradação dos biopolímeros, onde o biopolímero é transformado em produto final. Após a utilização deste produto final, ele é levado para a compostagem, onde demora cerca de 180 dias para a degradação completa, posteriormente ocorre a adubação. E, repete-se o ciclo.

Figura 1– Representação do processo de biodegradação dos biopolímeros.



Fonte: Pinho (2012)

Segundo Yu, Dean e Li (2006), os biopolímeros são classificados em quatro categorias, sendo elas:

- **Biopolímeros naturais:** possuem origem agrícola, como por exemplo o amido e as proteínas;
- **Biopolímeros formados a partir da ação de microrganismos:** é um exemplo o polihidroxibutirato (PHB);
- **Biopolímeros sintéticos:** são obtidos a partir da indústria petroquímica, como por exemplo a policaprolactona (PCL);
- **Biopolímeros sintéticos de monômeros naturais:** é um exemplo o poliácido lático (PLA).

Atualmente há um aumento em pesquisas que visam a substituição dos polímeros sintéticos pôr os provindos de matérias-primas que são compatíveis com o meio ambiente, como os biopolímeros. A biodegradação é um processo natural de desintegração da matéria feita através da ação de microrganismos presentes na natureza.

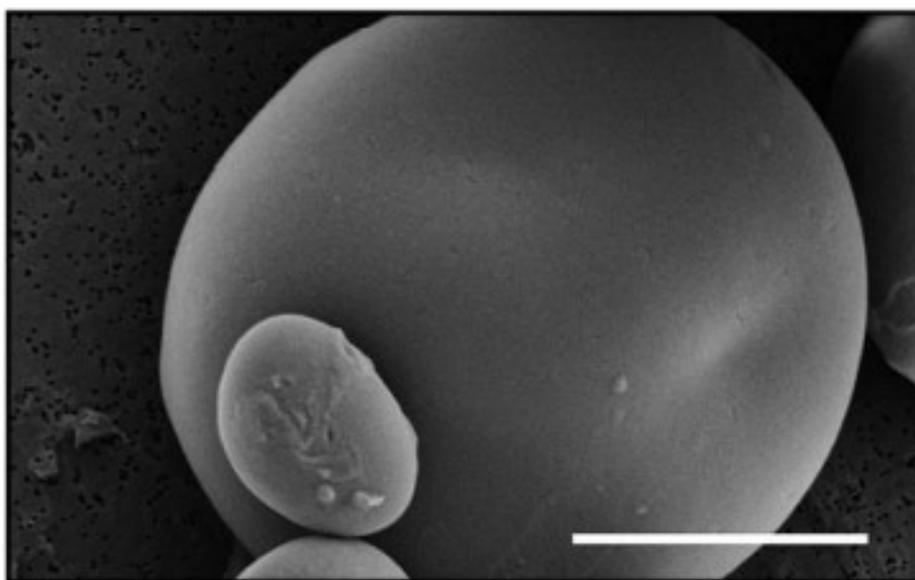
Os materiais de origem agrícola são os mais utilizados na fabricação de produtos biodegradáveis, pois são matérias-primas baratas, provêm de fontes renováveis e há disponibilidade ao longo de todo ano. E, dentre estes insumos, o amido é altamente procurado, já que é um polímero natural e possui propriedades para a formação de filmes e espumas quando gelatinizado e seco, variando o apenas o seu processamento (FANG; HANNA, 2001).

3.2 Amido

O amido é um carboidrato presente em cereais, legumes, tubérculos e raízes e compõe a reserva energética das plantas, correspondendo a valores entre 60 e 75% do peso delas. Ele pode ser encontrado em forma de grânulos, ou seja, partículas pequenas, que variam de tamanho e forma conforme a espécie vegetal em que está inserido. Possui coloração branca, é insípido, inodoro e forma uma suspensão leitosa quando em contato com a água fria (HOSENEY, 1999; BOBBIO; BOBBIO, 1995).

Além disso, o amido pode ser encontrado em sementes, raízes e tubérculos. Ele é sintetizado em pequenas quantidades nas folhas, mas se forma em pequenos grânulos insolúveis em água (2–100 μ m) em organelas celulares especializadas chamadas amiloplastos, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura de grânulo de amido nativo de amido de trigo (barra de escala = 10 μ m).



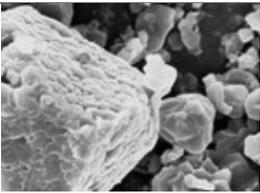
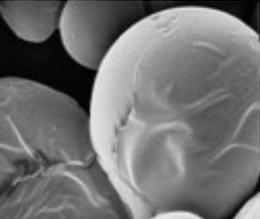
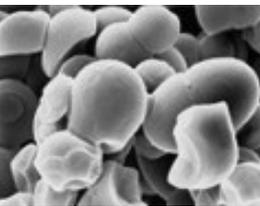
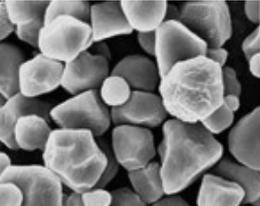
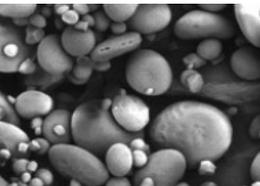
Fonte: Gregory *et al.* (2011)

O amido é considerado o carboidrato mais comum presente na alimentação humana e pode ser encontrado em uma vasta variedade de alimentos, como arroz, batata, mandioca, milho e trigo. O formato e a estrutura cristalina dos grânulos de amido variam conforme a fonte de

amido, que são mostradas na Tabela 1. E, são diferenciados através de imagens eletrônicas ou padrões diferentes de raios X, sendo classificadas em três grupos: A, B e C.

- A: encontrado em amidos de cereais;
- B: encontrado em amidos retirados de tubérculos;
- C: encontrado em amidos de leguminosas e sementes.

Tabela 1 – Características amido provindo de diferentes fontes.

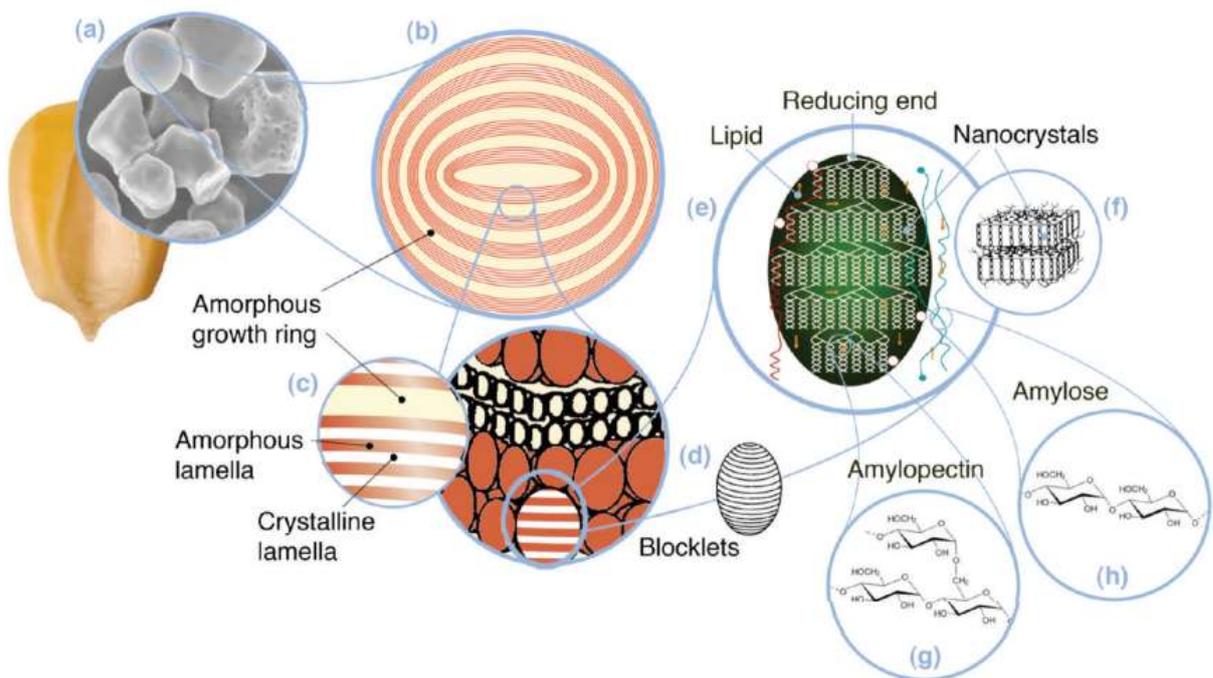
Fonte	Tipo de amido	Forma do grânulo	Diâmetro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Arroz	Cereal		3-8	30	70
Batata	Tubérculo		15-100	18-20	80-82
Mandioca	Tubérculo		5-30	14-18	82-86
Milho	Cereal		5-26	28	72
Trigo	Cereal		2-10	28	72

Fonte: Adaptado Teixeira (2007)

3.2.1 Estrutura

Corre *et al.* (2009) explica que o amido possui uma estrutura complexa e que vem sendo estudada há anos. E, que o modelo mais aceito atualmente está exposto na Figura 3, que é composta por grânulos (os quais apresentam variações no seu tamanho entre 2 e 100 μm). Na parte interna dos grânulos, é possível observar os anéis de crescimento (possuem tamanho entre 120-500 nm). Olhando mais a fundo, observa-se os blocos (que dispõem tamanho entre 20 e 50 nm), e são constituídos por lamelas amorfas e cristalinas de 9 nm. E, por fim, observa-se as estruturas da amilopectina e amilose (0,1 a 1 nm).

Figura 3 – Representação da estrutura do amido, onde: (a) grânulos; (b) anéis de crescimento; (c) lamelas amorfas e cristalinas; (d) blocos; (e) estrutura dos blocos (f) nanocristais; (g) amilopectina e (h) amilose.

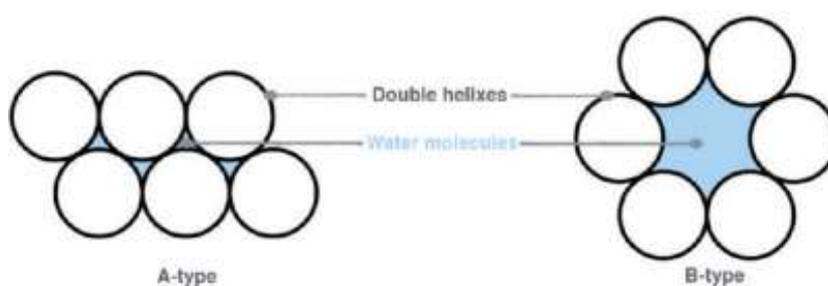


Fonte: Corre *et al.* (2010)

Tang *et al.* (2006) explica que os blocos possuem regiões amorfas. E que, em média, cada anel de crescimento semicristalino é composto por dois blocos. Segundo o autor, o tamanho médio dos blocos pode chegar até 100nm de diâmetro e pode conter 280 cadeias de amilopectina em sua estrutura. E, estes anéis de crescimento são basicamente diversas camadas de lamelas cristalinas e amorfas repetidas, como mostrado na Figura 3 (b).

Através da difração de raios X, é possível diferenciar os três tipos de estrutura do amido, sendo eles: A, B e C. Imberty *et al.* (1983) explica as diferenças em cada uma das classificações do amido. As estruturas do tipo A são compactadas com moléculas de água entre as camadas de dupla hélice. Já as de tipo B são estruturas mais abertas e as moléculas de água ficam na cavidade central formada por seis duplas hélices, como é mostrado na Figura 4. As estruturas que são classificadas como do tipo C são basicamente uma mistura dos tipos A e B, devido seu padrão de difração de raios X pode ser uma combinação dos dois anteriores.

Figura 4 – Representação dos tipos de estrutura do amido.



Fonte: Corre *et al.* (2010)

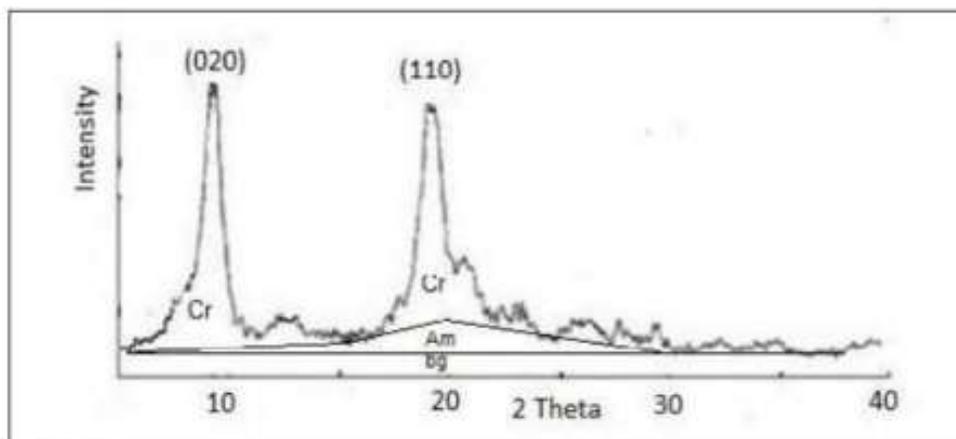
Além disso, a partir da análise de DRX é possível quantificar os percentuais de contribuição de cada fase presente na estrutura. Isso se dá através do grau de cristalinidade do material, que é obtido a partir de uma relação entre as áreas cristalinas e amorfas presentes no difratograma, como mostrado na Equação 1. Um difratograma da celulose é apresentado na Figura 5, onde é possível identificar as contribuições do *background*, da fração amorfa e da fração cristalina,

$$C_{rl} = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \times 100 \quad (1)$$

onde,

- C_{rl} é o grau de cristalinidade;
- A_{cr} é a área cristalina;
- A_{am} a área amorfa.

Figura 5 – DRX da celulose corrigido e com as contribuições devidas ao *background* (Bg), Cristalina (Cr) e amorfa (Am).



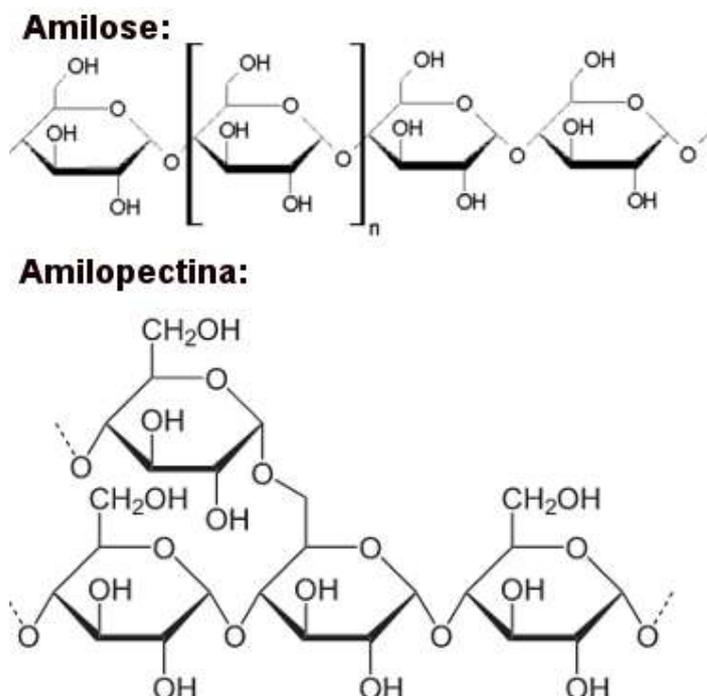
Fonte: Ioelovich (2014).

Ioelovich (2014) explica que para a execução deste procedimento são necessárias algumas condições pré determinadas durante a medida e análise. A baixo estão listadas as principais condições.

1. Evitar efeito de textura na amostra;
2. Deve ser feita correções no difratograma, como a subtração de *background*;
3. Deve ser efetuada a separação das áreas de domínios cristalinos e amorfos no difratograma corrigido.

Sabe-se que a composição do amido se dá principalmente por dois componentes: a amilose e a amilopectina. A amilose é um polímero formado por resíduos de D-glicose ligadas por ligações α -1,4 e a amilopectina é um polímero maior altamente ramificado em unidades de D-glicose também vinculados por ligações α -1,4 e pontos de ramificação resultante de ligações α -1,6 (BARBOSA *et al.*, 2019). A estrutura química da amilose e da amilopectina está representada na Figura 6.

Figura 6 – Representação da estrutura molecular da amilose e da amilopectina.

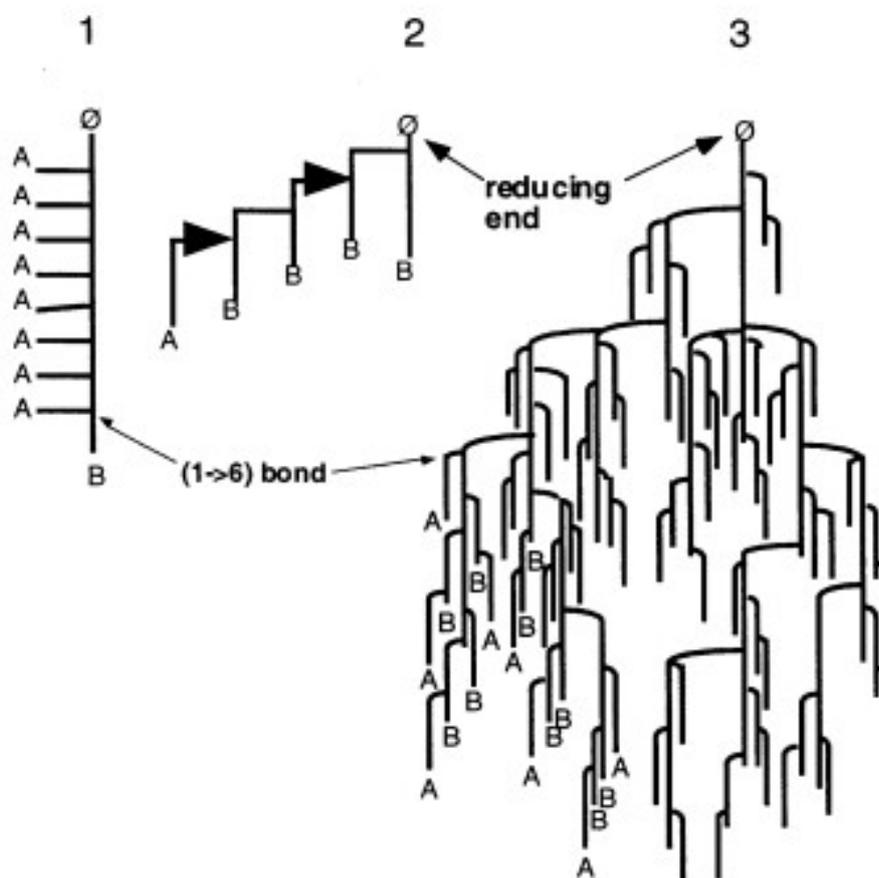


Fonte: Luís *et al.* (2017)

Segundo Buléon (1998), a amilopectina é classificada como um polissacarídeo que possui ramificações de cadeias de resíduos de α -D-glicopirranose (entre 17 e 25 unidades) unidos em α -(1,4), sendo fortemente ramificada, com ligações em α -1,6, como mostrado na Figura 7. A multiplicidade na ramificação é uma característica comum da amilopectina e do glicogênio.

A organização estrutural da amilopectina é descrita em A, B e C, que são cadeias. Desta forma, as cadeias externas estão representadas pela letra “A” e são glicosidicamente ligadas em seu grupo de redução potencial através de C6 de um resíduo de glicose para uma cadeia interna. A cadeia interna, possui a nomenclatura de “B”. Estas correntes carregam outras correntes como galhos. A única cadeia do tipo “C”, que é a molecular, também carrega outras cadeias como ramificações, mas contém o único resíduo terminal redutor.

Figura 7 – Diagramas da estrutura molecular da amilopectina, onde: (a) cadeias externas; (b) cadeia interna.

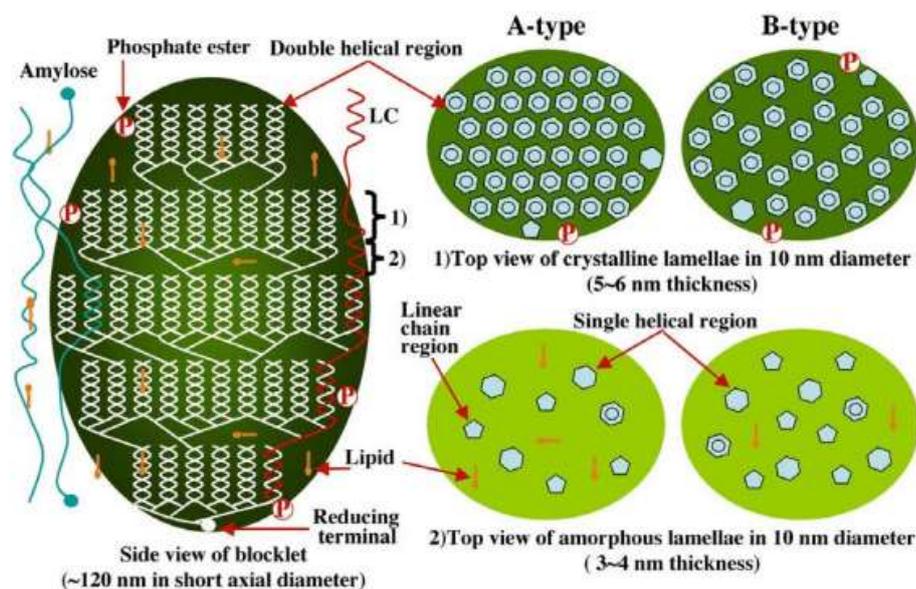


Fonte: Adaptado Buléon *et al.* (1998)

A proporção de amilose-amilopectina varia conforme a fonte do amido, mas mantém-se entre 20 a 30% de amilose e 70 a 80% de amilopectina. Além disso, os grânulos de amido podem conter pequenas quantidades de proteínas, lipídios, minerais e cinzas (BARBOSA *et al.*, 2019). A Figura 8, mostra a estrutura das moléculas de amilose e de amilopectina.

Tang *et al.* (2006) explica que para que ocorra o processo de cristalização de maneira satisfatória, as moléculas de amilopectina que contêm na estrutura do bloco devem estar arrançadas em um curso igual. E, desta forma, sabe-se que a amilopectina é influenciada pelo comprimento das cadeias, a proporção de cadeias longas para as curtas, as dimensões da estrutura cristalina, entre outros.

Figura 8 – Esquema da estrutura de bloco do amido.



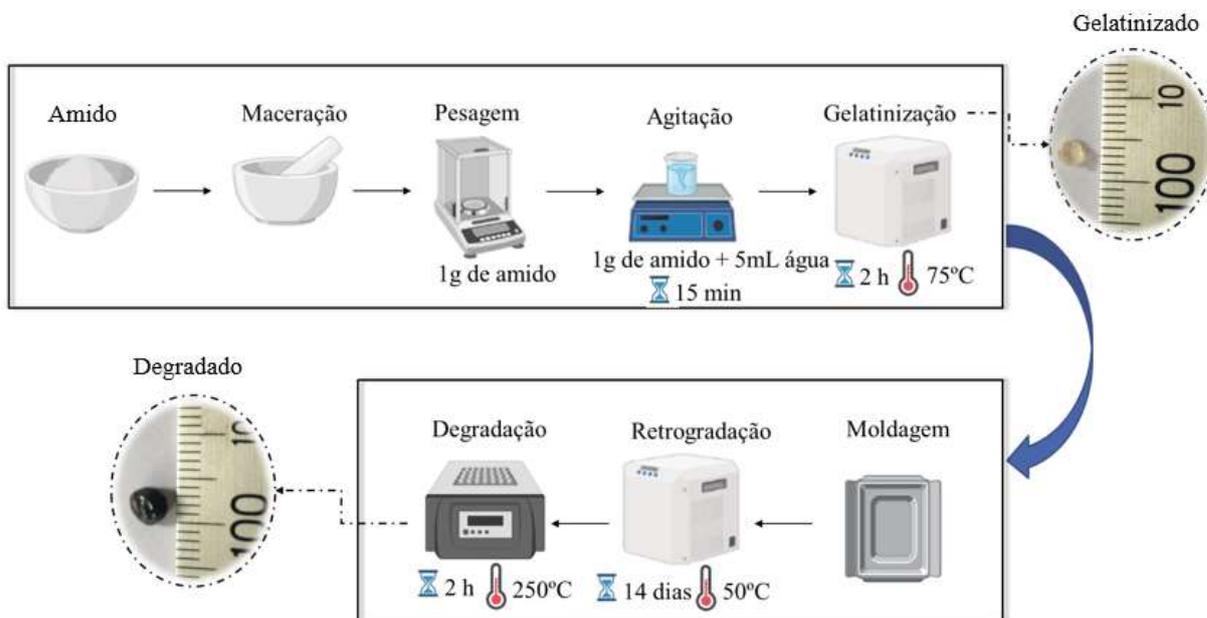
Fonte: Tang *et al.* (2006)

Conforme Soykeabkaew *et al.* (2015), o amido se apresenta extremamente quebradiço e sensível à água. E, com o objetivo de contornar este parâmetro, diversas abordagens têm sido investigadas, como a adição de plastificante (geralmente água e glicerol. Desta maneira, a flexibilidade do produto de espuma melhora consideravelmente.

3.2.2 Processos envolvidos na produção e caracterização da matriz porosa

Os processos utilizados na produção e caracterização de matriz porosa à base de amido estão esquematizados na Figura 9, que se inicia com a pesagem de 1g de amido de mandioca comercial, já macerado. E, adiciona-se 5 mL de água ultra pura ao amido. Após, essa mistura é levada para a estufa por 2 h em temperatura de 75 °C, obtendo-se o amido gelatinizado. Este conteúdo é espalhado no molde e levado novamente para a estufa, onde permanece por 14 dias em temperatura constante de 50 °C, para que amostra saia retrogradada. Por fim, a mostra é degradada na mufla em temperatura de 250 °C durante 2 h.

Figura 9 – Processo de produção da matriz carbonácea à base de amido.



Fonte: Autora (2022)

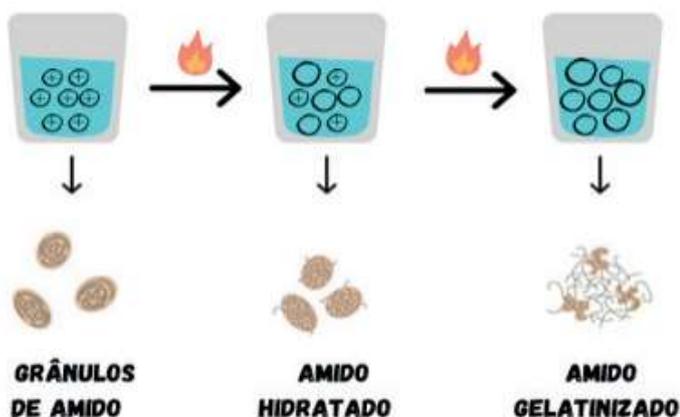
Os processos que envolvem a formação e armazenamento do material, composto de amido, provocam mudanças que afetam a estrutura do amido e influenciam diretamente as suas propriedades funcionais e fisiológicas. Estas mudanças podem ser influenciadas pela quantidade de água, o tempo e temperatura de armazenamento. Desta maneira, afetam os processos de gelatinização, retrogradação e degradação. Que serão explicados a seguir.

• Gelatinização

Após a preparação da pasta de amido e água, os grânulos são submetidos a mudanças na sua estrutura, que envolvem a ruptura de pontes de hidrogênio estabilizadoras da rede cristalina interna do grânulo. E, quando o aquecimento segue e há um excesso de água, rompe-se a região cristalina e a água invade a estrutura, fazendo com que o grânulo rompa e perca a birrefringência.

Este processo é conhecido como gelatinização (Figura 10), que se refere à formação de uma pasta viscoelástica túrbida ou, em concentrações suficientemente altas, de um gel elástico opaco. Além disso, envolve o aquecimento de amido em água. Desta maneira, o amido é convertido em uma pasta semicristalina, que é considerada indigerível. E, posteriormente para a forma amorfa, que é digerível.

Figura 10 – Imagem do processo de gelatinização do amido.



Fonte: Borba *et al.* (2021)

A molécula do amido é praticamente insolúvel em água fria, porém quando aquecido e com excesso de água, há o rompimento das ligações mais fracas de pontes de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina, provocando então o aumento volumétrico dos grãos.

Conforme Bobbio (1995), o fenômeno conhecido como gelatinização se dá quando toda a água, que está presente nas cadeias de amilose e amilopectina, evapora e provocam mudanças irreversíveis nas propriedades do amido, onde a mistura de amido e água se transforma em uma pasta viscosa e transparente. A temperatura na qual ocorre a gelatinização varia conforme a fonte de amido, como mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 – Faixa de temperatura de gelatinização do amido.

Fonte de amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Arroz	61-77
Batata	56-66
Mandioca	58-70
Milho	62-72
Trigo	52-63

Fonte: Bobbio; Bobbio (1995)

O amido já gelatinizado é classificado como pseudoplástico, ou seja, sua viscosidade diminui com o aumento da tensão de cisalhamento (MISHRA; RAI, 2006). E, conforme Aryee *et al.* (2006), a estabilidade da solução viscosa é determinada pela quantidade de amilose.

Conforme Atwell *et al.* (1988), as mudanças que ocorrem durante o processo de gelatinização na matriz porosa, modificam a forma, o tamanho, a absorção de água e a fusão de cristalitos.

- **Retrogradação**

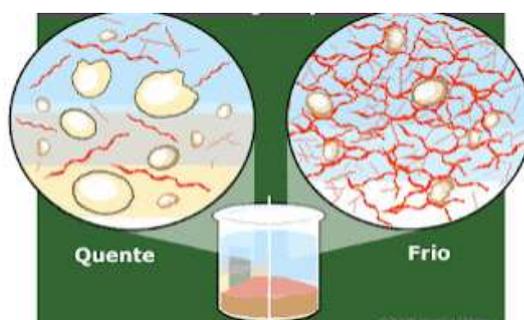
Com o passar do tempo e a redução da temperatura do amido, as cadeias de amido tendem a interagir e forçam a água a sair da estrutura e dão origem ao processo de sinérese.

A retrogradação, também conhecida como recristalização, ocorre quando as cadeias de amilose agregam-se formando duplas hélices cristalinas estabilizadas por pontes de hidrogênio. Enquanto ocorre o esfriamento do amido, estas hélices mencionadas formam redes cristalinas altamente estáveis.

Os polímeros da amilopectina retrogradada possuem ligações menos firmes ligados que os da amilose retrogradada, conferindo a esta a maior resistência à hidrólise enzimática. A taxa em que o processo de retrogradação ocorre está diretamente ligada com algumas características do amido, sendo elas: proporção de amilose e amilopectina; pH; concentração do amido; presença ou ausência de outros compostos (lipídios, surfactantes, sais, entre outros) e ainda da temperatura (BORBA *et al.*, 2021).

E, o descongelamento e recongelamento da matriz porosa acelera a retrogradação do amido já gelatinização, pois provoca uma forte interação entre as cadeias e posteriormente a expulsão da água da estrutura. Este processo é conhecido como sinérese, que é mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Imagem do processo de retrogradação do amido.



Fonte: Philippi (2006)

Segundo Eerlingen *et al.* (1993), o comprimento da cadeia de amilose influencia no rendimento, pois aumenta proporcionalmente com o grau de polimerização. Colonna *et al.*

(1992) identificaram géis de amilose retrogradados com um grau de polimerização entre 40 e 60.

Conforme Atwell *et al.* (1988), o processo de retrogradação se dá através do esfriamento e reassociação das moléculas na estrutura do amido. E, quando há uma concentração maior que 6% de amido na mistura de amido e água, há a formação de um gel, ou seja, grânulos gelatinizados deformáveis, que são enriquecidos em amilopectina (Miles *et al.*, 1985).

A retrogradação pode ser dividida em duas etapas, sendo elas: a primeira, gelificação e cristalização da amilose. E, a segunda etapa, conhecida como recristalização da amilopectina, que também é chamado de retrogradação.

Entende-se como processo de gelificação a desintegração de vários níveis morfológicos, que são influenciados pela combinação entre temperatura, pressão e tensão no local.

- **Degradação**

A degradação do amido pode ocorrer de duas maneiras, sendo elas: mecanismo enzimático ou térmico. A degradação enzimática de polímeros é muito utilizada na área de alimentos, pois influencia em diversos fatores, como as propriedades físico-químicas da amostra, interações na cadeia da macromolécula, entre outros. Mas, quando o estudo em questão não está nessa área de pesquisa (alimentos), o mecanismo que deve ser utilizado é a degradação térmica.

Conforme White *et al.* (2009) a degradação térmica pode acontecer principalmente de quatro maneiras, sendo elas:

- Através de modelos inorgânicos porosos (modelagem difícil);
- Através da carbonização direta de misturas de polímeros, sendo eles um polímero carbonizável e um polímero pirolisável (modelagem suave);
- Através da carbonização de precursor de aerogel de polímero;
- E, através da ativação química e física tradicional de carbono.

O método para produção de carbono poroso em escala industrial criado por Knox e Ross em 1979, ainda é, um excelente exemplo. Onde, ocorre a polimerização dentro do sistema de poros de gel para dar uma mistura de resina e sílica fenol-formaldeído. Esta mistura é submetida ao processo de carbonização, através da modelagem difícil.

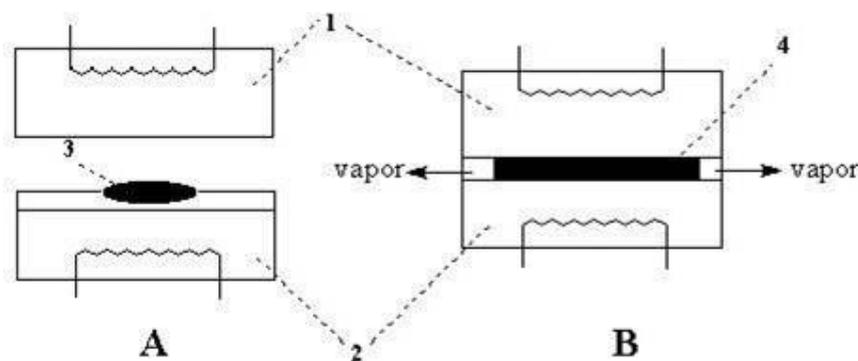
Neste estudo, o material recebe o nome de carbono vítreo poroso (PGC). Os materiais PGC são ideias para estudos de cromatografia, pois possuem excelentes propriedades texturais.

Além disso, são classificados como mesoporo, devido ao grande número de poros e baixa quantidade de microporos.

3.3 Espumas à base de amido

Espumas feitas à base de amido são basicamente uma massa composta por amido e água, que é submetida ao processo de gelatinização, expansão da massa e secagem. Esta espuma pode ser confeccionada através de diferentes processos, como: extrusão, termo prensagem e termo expansão. A Figura 12 mostra o processo de termo-expansão, onde a amostra é submetida à um molde aquecido.

Figura 12 – Imagem do processo de termo expansão, onde: (a) abertura do molde; (b) fechamento do molde; (1) parte superior do molde está aquecida; (2) parte inferior aquecida; (3) massa adicionada no molde e (4) formação da espuma.



Fonte: Hoffman *et al.* (1998)

Conforme Shogren *et al.* (1998), para que a espuma se desenvolva é necessário utilizar condições específicas, como por exemplo, manter a temperatura do processo superior a estimada para a gelatinização da fonte de amido e ainda superior a temperatura de ebulição da água.

Segundo Hoffman *et al.* (1998), a formação da espuma à base de amido ocorre em três etapas, sendo elas:

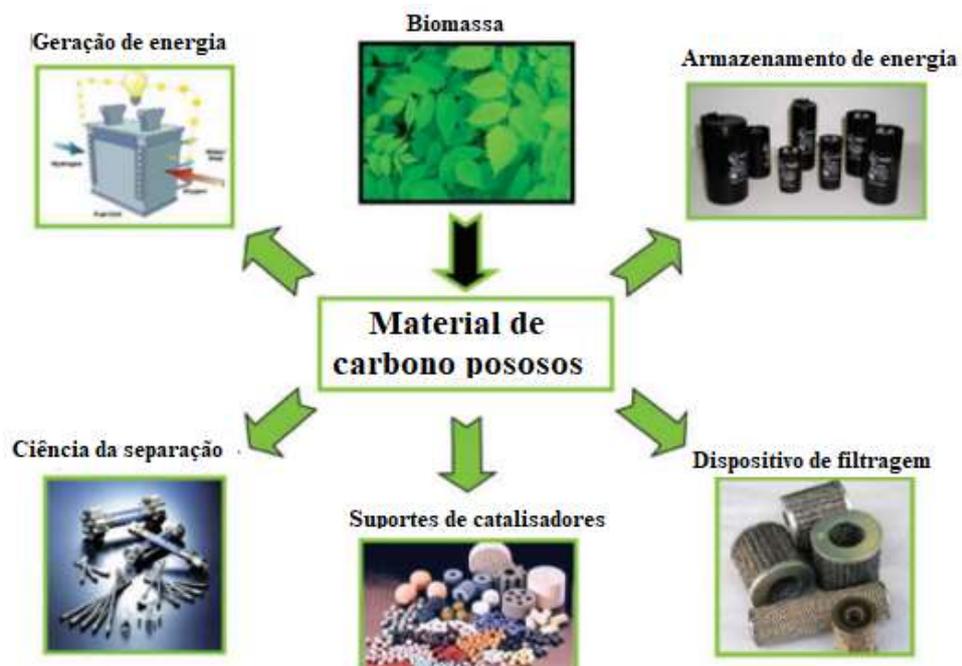
- Primeira etapa: a pasta de amido e água é adicionada em um béquer fechado aquecido, este recipiente deve superar a temperatura de gelatinização rapidamente;

- Segunda etapa: após é alcançada a temperatura de ebulição da água. Desta maneira, a porcentagem de água que não foi utilizada no processo de gelatinização evapora. E, este vapor gera a expansão da massa;
- Terceira etapa: à medida que o vapor sai do sistema, ocorre um endurecimento da massa e conseqüentemente o seu ressecamento. Assim, forma-se o material que contém uma matriz porosa.

A substituição do material plástico por espuma de amido é muito promissora, mas ainda apresenta algumas limitações como a baixa resistência mecânica e baixa resistência à água (MOHANTY; MISRA e DRZAL, 2002).

Espumas feitas à base de carbono possuem uma matriz altamente porosa e são mecanicamente estáveis quando preparadas em temperatura entre 150 e 1000°C. Quando a matriz é exposta a temperaturas igual ou superior à 700°C ocorre o processo de carbonização, que leva à síntese de carbonos mesoporosos. Este material carbonizado possui diversas aplicações, podendo ser catálise heterogênea, purificação de água, processos de separação, entre outros. Estas aplicações são mostradas na Figura 13.

Figura 13 – Aplicações de material de carbono poroso à base de amido.



Fonte: White (2009)

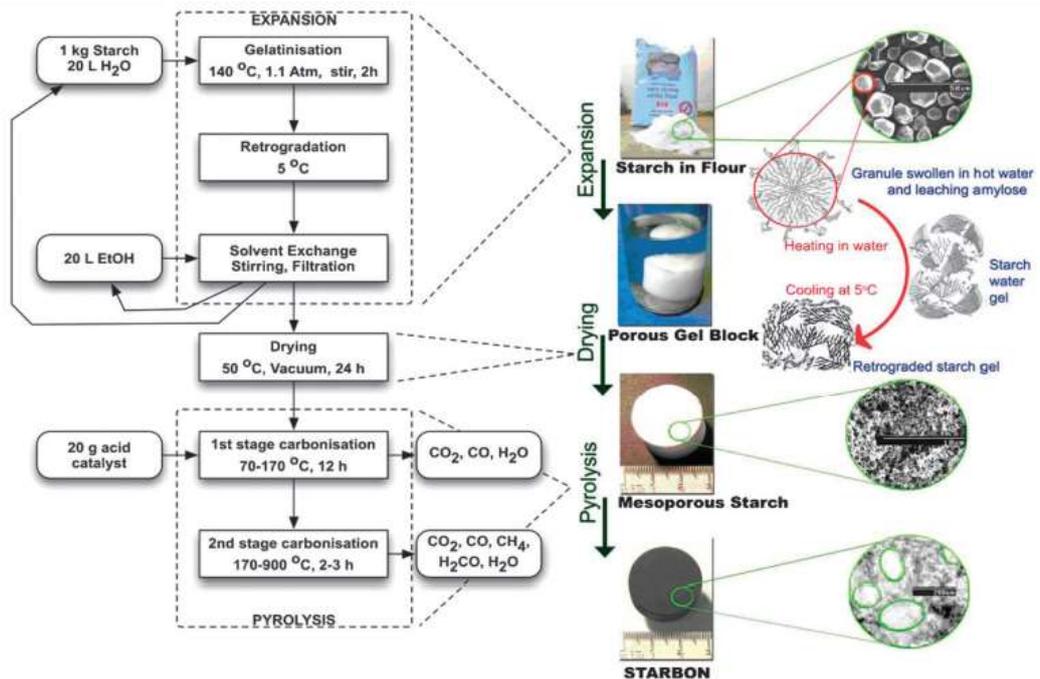
No estudo de White *et al.* (2009) foi desenvolvida uma matriz porosa à base de carbono, denominada de “Starbons”. Estes materiais resultaram em propriedades texturais excelentes,

gerando o mesmo volume e tamanho de poros do que os que são preparados pela rota tradicional.

A produção de *Starbons* abrange três grandes etapas, como mostrado na Figura 14. Onde, inicialmente o amido é gelatinizado com água, seguindo a proporção de 1g de amido para 20mL de água, o que resulta em uma pasta. Esta pasta é resfriada à 5 °C durante um ou dois dias, gerando um gel poroso. A água que contém neste gel é trocada por um solvente de baixa tensão superficial (etanol).

Após a troca, o material é submetido ao processo de filtragem e seco em estufa, fornecendo um material mesoporoso com uma área superficial variando entre 180 e 200 $\frac{m^2}{g}$. E, por fim, é adicionado uma determinada quantidade de ácido orgânico e aquecido sob vácuo, como o p-ácido toluenossulfônico.

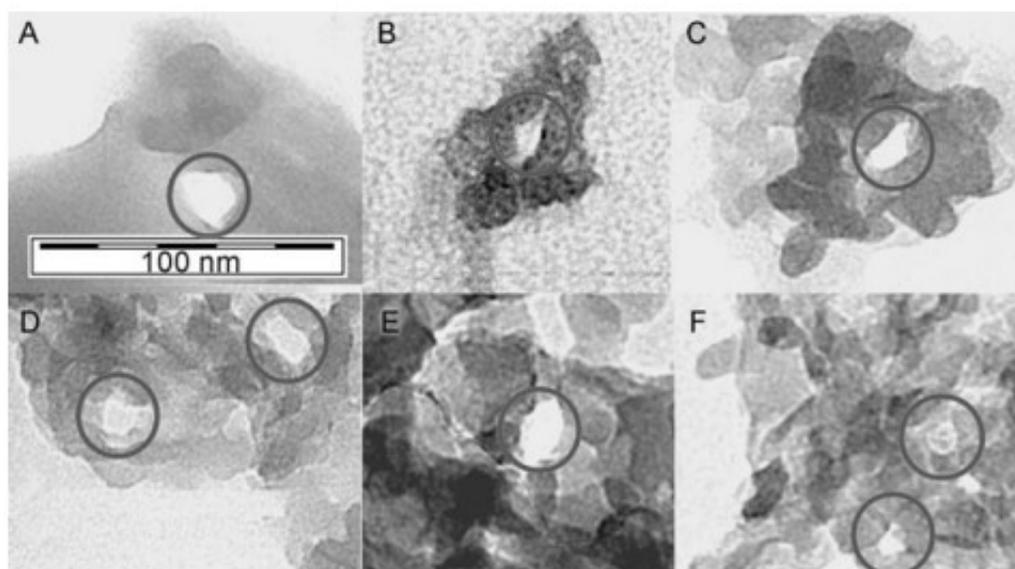
Figura 14 – Etapas de produção do Starbons.



Fonte: White (2009)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é capaz de fornecer informações adicionais sobre o processo. Na Figura 15, é possível observar a estrutura do amido expandido e após submetido à diferentes temperaturas.

Figura 15 – MET de starbons submetidos à diferentes temperaturas, sendo elas: (A) 100 °C; (B); 150 °C (C); 220 °C (D); 300 °C (E); 450 °C e (F) 500 °C.



Fonte: Budarin *et al.* (2006)

Além disso, nesta imagem é possível observar que o processo de carbonização teve início durante as etapas B e C, pois começa a aparecer áreas escuras ao redor do mesoporo. Isto é facilmente explicado pela absorção do ácido pela superfície do amido expandido, ou seja, a reação de carbonização tem início nas camadas externas da superfície e vai se prolongando gradualmente para o interior dos poros.

Glenn *et al.* (2001) produziram espumas à base de amidos de diferentes fontes, sendo elas o trigo, a mandioca e a batata, a partir do processo de termo expansão. Para a confecção da pasta foi adicionado amido, água, estearato de magnésio (agente desmoldante e carbonato de cálcio (reforçador)). E, ao comparar a espuma produzida por este método com as de poliestireno expandido e com as de papelão, observa-se que as compostas por amido apresentam-se mais densas do que as demais. E, suas densidades variaram conforme a fonte de amido utilizada. Espumas produzidas a partir da fécula de mandioca mostraram-se 30% menos densas do que as provindas de amido de milho e de trigo.

Cha *et al.* (2001) produziram espumas à base de amido de trigo e milho através do processo de extrusão e ao obter o produto final, compararam com as espumas produzidas utilizando o poliestireno expandido. Desta forma, concluíram que as espumas de amido apresentaram maior densidade do que as de poliestireno expandido. Além disso, observaram que a densidade da espuma de amido diminuiu com o aumento da temperatura do processo.

Leitão (2021) explica que o procedimento experimental para a preparação da espuma de amido. Onde, primeiramente macera-se o amido em um almofariz, para obter a destruição de grãos agregados. E, em sequência pesa-se 2 g de amido e paralelamente em um *becker* mede-se 10 mL de água ultra pura. Este *becker* com a água e amido deve ser colocado sobre agitação, no agitador magnético, até a completa solubilização do amido em água e completa homogeneidade da solução. Nele também é introduzido uma barra magnética.

Após estas etapas, o *becker* com a amostra deve ser vedado com papel filme e levado à estufa durante 2 h com a temperatura de 75 °C. Após este período a amostra já se encontrará gelatinizada. Então, dá-se início o processo de retrogradação, onde a amostra gelatinizada é espalhada em um molde de acrílico que descansará durante 14 dias dentro da estufa em temperatura de 50 °C. Desta maneira, obtem-se a amostra já gelatinizada e retrogradada com 3,5 mm de diâmetro e 3 mm de altura.

Por fim, a amostra deve ser levada para a mufla em temperatura de 250 °C durante 20 min e após este período, a amostra repousará por 7 dias em temperatura de 20°C. Então, obtem-se o conteúdo degradado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta secção são descritos os materiais e os métodos empregados para a execução desta Dissertação de Mestrado. Toda a pesquisa foi realizada nos laboratórios da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), no campus Bagé.

4.1 Materiais

A matéria prima utilizada no desenvolvimento deste trabalho será o amido de mandioca comercial, sendo este da marca Corsetti. A água utilizada durante os processos será a ultrapura do tipo I obtida por osmose reversa. Além disso, foram utilizados os sais de níquel (Ni) hexahidratados, sendo eles: nitrato de níquel P.A [Ni(NO₃)₂ .6H₂O] – ACS (pureza 98%); cloreto de níquel [NiCl₂.6H₂O] – Vetec (pureza 98%) e o sulfato de níquel [NiSO₄.6H₂O] – Vetec (pureza 98%).

Para a etapa de preparação das soluções utiliza-se os seguintes equipamentos:

- Sistema de purificação de água Milli-Q, com resistividade de 18,2 *MΩ.cm*;
- Balança analítica de quatro dígitos;
- Chapa de aquecimento (até 300 °C) com agitação magnética;
- *Beckers* graduados de 60 e 100 mL;
- Barras magnéticas para agitação.

No desenvolvimento dos processos de gelatinização, retrogradação e degradação do amido serão usados os seguintes equipamentos:

- Estufa com controle de temperatura (200 °C);
- Forno resistivo (1100 °C);
- Placas de Petri;
- Cadinhos cerâmicos.

O espectrômetro FTIR utilizado é o modelo *Shimadzu IR Prestige-21* FTIR. Já o difratômetro utilizado na caracterização estrutural da amostra é da marca Rigaku modelo ULTIMA IV. Além destes equipamentos foi utilizado o espectrômetro modelo MultiRAM, da marca Bruker Optik GmbH para a realização na análise de espectroscopia Raman.

4.1.1 Obtenção das espumas

Primeiramente macerou-se o amido de mandioca em um almofariz, para efetuar a destruição de grãos agregados. Em sequência pesou-se 2 g de amido e paralelamente em um *becker* mediu-se 10 mL de água ultra pura. Este *becker* com a água e amido foi submetido à agitação, que foi realizada no agitador magnético, até a completa solubilização do amido em água e homogeneidade da solução. Neste *becker* também foi introduzido uma barra magnética para auxiliar na agitação.

Após estas etapas, o *becker* com a amostra foi completamente vedado com papel filme e levado à estufa por 2 h com a temperatura de 75 °C. Após este período a amostra já se apresentava gelatinizada. Então, iniciou-se o processo de retrogradação, onde a amostra gelatinizada foi espalhada em um molde de acrílico que descansou durante 14 dias dentro da estufa em temperatura de 50 °C. Com isso, obteve-se a amostra gelatinizada e retrogradada com 3,5 mm de diâmetro e 3 mm de altura.

Por fim, a amostra foi levada para a mufla em temperatura de 250 °C durante 20 min e após este período, a amostra repousou por 7 dias em temperatura de 20°C. Dessa maneira, obteve-se o conteúdo degradado.

4.1.2 Hidrólise do amido com sais de níquel

Para a realização da hidrólise do amido com os diferentes sais de níquel, foi separado uma amostra de amido puro já macerada. Esta amostra continha 1 g de amido. E, nela foi adicionado 0,1128 g do sulfato de níquel. Após esta seleção, foi separado 10 mL de água ultrapura em um *becker*, que foi misturada com o amido e o sulfato de níquel. Esta agitação se deu em um agitador magnético, com o auxílio de uma barra magnética, por 30 min até total solubilização do amido e do sulfato de níquel em água.

4.1.3 Após a etapa de agitação

O *becker* foi vedado com papel filme e encaminhado para a estufa por 2h com a temperatura de 75°C, obtendo então a amostra gelatinizada durante 3 dias. Em sequência, realizou-se o processo de retrogradação, onde a amostra gelatinizada foi espalhada em um molde acrílico e levada para o repouso durante 14 dias em temperatura constante de 50°C. Sendo assim, a amostra já estava gelatinizada e retrogradada, e possuía 3,5 mm de diâmetro e 3 mm de altura. Então, a amostra foi transferida para a mufla para que ocorresse o processo de degradação. Na mufla, a amostra foi submetida à 250°C durante 3h.

O mesmo processo de hidrólise foi realizado para os demais sais, sendo eles: cloreto de níquel e nitrato de níquel. Para a amostra contendo cloreto de níquel, se utilizou 0,1290 g do sal. E, 0,1018 g de cloreto de níquel na terceira amostra. Essas quantidades foram estimadas através de um percentual pré-definido (10%) de sais de níquel em relação ao amido. E, variou conforme a amostra, pois elas possuem massas molares diferentes.

4.1.4 Caracterização das espumas

As espumas de amido foram caracterizadas pelo método de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Na Figura 16 é mostrado o difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo ULTIMA IV com geometria Bragg-Brentano e raio de 28,5 cm (distância da fonte à amostra), radiação da linha $k\alpha$ do Cu com comprimento de onda de 1,5419 Å. As condições das medidas foram feitas com os parâmetros apresentados abaixo.

- Potência 40 kV/20mA;
- Passo de 0,05° e tempo de integração de 1 s;
- Conjunto de fendas utilizadas em todas as medidas: Soller 5deg., Div. 2/3 deg., Div. HL 10mm, Sct. 2/3 deg. e Rec. 0,3 mm.

Nos primeiros testes a análise de difração de raios X foi realizada após o término do processo de gelatinização (1º dia), quando inicia o processo de retrogradação, e após o término

do período do experimento, ou seja, no 15º dia. Neste ensaio a amostra foi inserida em uma placa de vidro e levada ao equipamento, para que a amostra fosse exposta a radiação. E, com a ajuda de um software as medidas foram armazenadas em um arquivo. Nos demais casos, as medidas foram realizadas após a maceração das amostras.

Figura 16 – Difratorômetro de raios X Rigaku ULTIMA IV.



Fonte: Autora (2023)

E, para identificar os grupos funcionais do amido, foram feitas medidas de espectroscopia no infravermelho, utilizando o espectrofotômetro de FTIR. O espectrofotômetro utilizado está (mostrado na Figura 17), sendo ele *Shimadzu IR Prestige-21* FTIR. Os espectros foram obtidos com a utilização de um espectrômetro equipado com acessório de reflexão total atenuada. Para isso, as matrizes porosas de amido foram misturadas com KBr seco em uma proporção de 2:200 (mg:mg). E, a partir desta mistura produziu-se pastilhas através da prensagem. Os espectros geraram resultados em absorbância.

Figura 17 – SHIMADZU IR Prestige-21 FTIR, onde: (A) detector de alta sensibilidade; (B) fonte de luz alta energia e (C) elementos óticos de taxa de transferência de alta energia.



Fonte: Autora (2023)

Na Figura 18 pode-se observar o espectrômetro Raman modelo Bruker MultiRam, que foi calibrado com uma amostra de silício. E, foi estipulado o total de 20 varreduras com 10 segundos cada. O espectrômetro Raman foi utilizado para a caracterização de materiais carbonáceos, possibilitando a identificação de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina (LOBO *et al.*, 2005).

As condições das medidas foram feitas com os parâmetros apresentados abaixo.

- Comprimento de onda de 532nm;
- Potência do laser de 45%
- Magnificação do laser de 40X;
- Fenda de 70 μm .

Figura 18 – Espectrômetro Raman, modelo Bruker MultiRamam.



Fonte: Autora (2023)

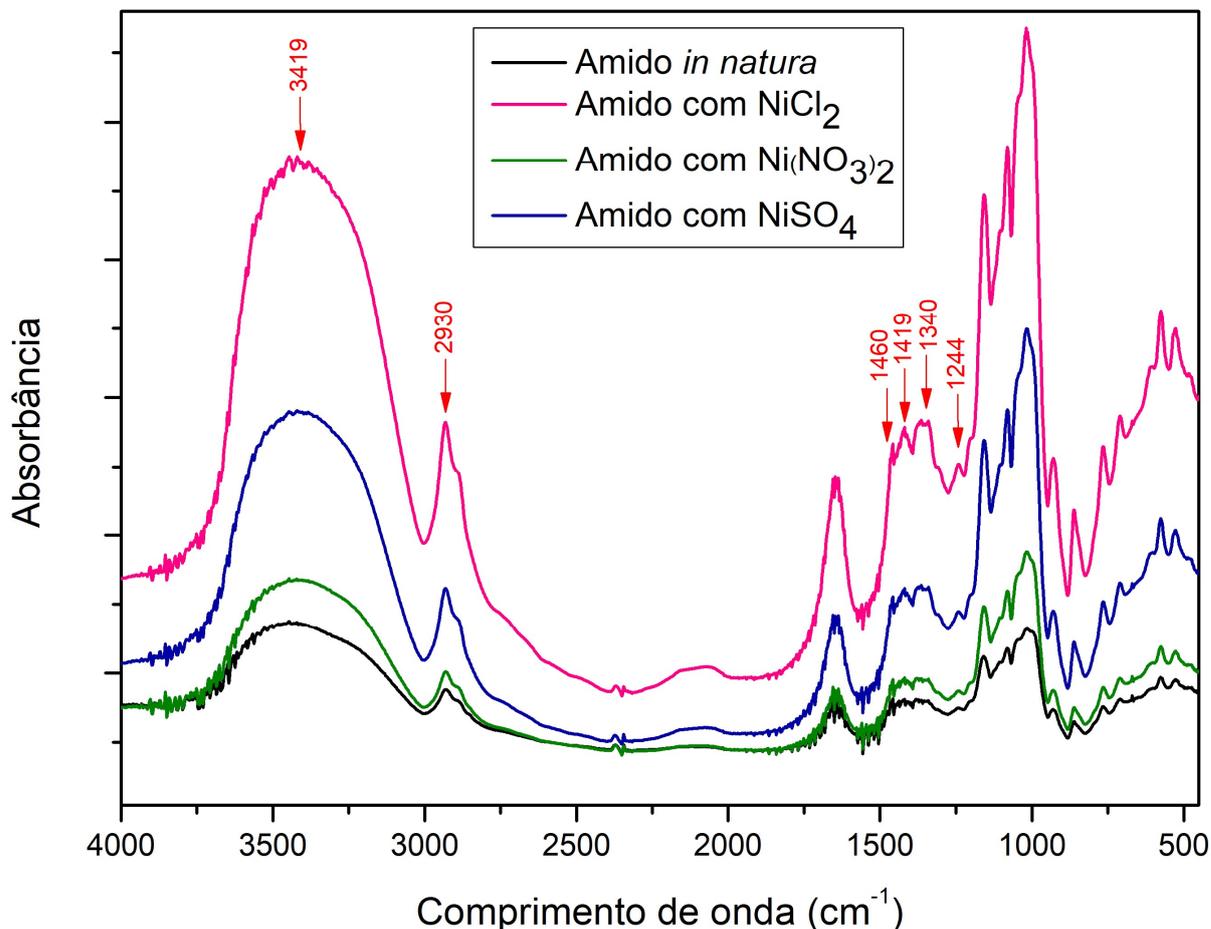
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, a interpretação e as discussões, conforme a literatura consultada. Para isso, dividiu-se este item em três seções, sendo elas: difração de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e espectroscopia Raman.

5.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de FTIR foi utilizada para identificar os principais grupos funcionais presentes na matriz. A Figura 19 apresenta os espectros de FTIR para as quatro amostras, sendo elas: amido puro, amido com adição de cloreto de níquel, amido com adição de nitrato de níquel e amido com adição de sulfato de níquel. E, neste espectro é possível observar as principais bandas presentes nas amostras.

Figura 19 – Espectros de FTIR para as amostras de amido puro e com a adição de sais de níquel.



Fonte: Autora (2023)

Através da Figura 19 é possível observar que todas as amostras com sais apresentam o mesmo perfil de espectro FTIR da amostra puro, mas possuem um leve deslocamento do número de onda em todos os picos. A primeira banda indicada na Figura 19 é a localizada em 3419 cm^{-1} , que indica um alongamento assimétrico da ligação entre hidrogênio e oxigênio. A Tabela 3 expõe um resumo dos grupos funcionais identificados no FTIR.

Comparando com a amostra puro, todas as amostras que foram sujeitadas a adição de sal, apresentaram uma intensidade da banda de alongamento OH maior. Este fato se dá devido ao efeito da gelatinização, que ocorreu durante o processamento das amostras. E, ao efeito da homogeneização durante a precipitação na perda da estrutura cristalina da molécula de amido (Chun, Lee, Hamaker e Janaswamy, 2015; Mondragón, Bello-Pérez, Agama-Acevedo, Betancur-Ancona, & Pena, 2004).

Além disso, é possível observar que ocorrem mais dois estiramentos, sendo eles da ligação carbono e hidrogênio e da ligação do carbono com o oxigênio. Estes estiramentos

indicam que ocorreu oscilação radial das distâncias entre os núcleos dos grupos funcionais. Nas demais bandas foi possível identificar diferentes deformações angulares entre as ligações, que também estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Atribuições das principais bandas de FTIR nos materiais.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1250-900	Estiramento C-O
1244	Deformação angular O-H
1445-1325	Deformação angular C-H
1419	Deformação angular H_2O
1460	Deformação angular CH_2
2930	Estiramento assimétrico C-H
3900-3300	Estiramento assimétrico O-H

Fonte: Autora (2023)

5.2 Difração de Raios X

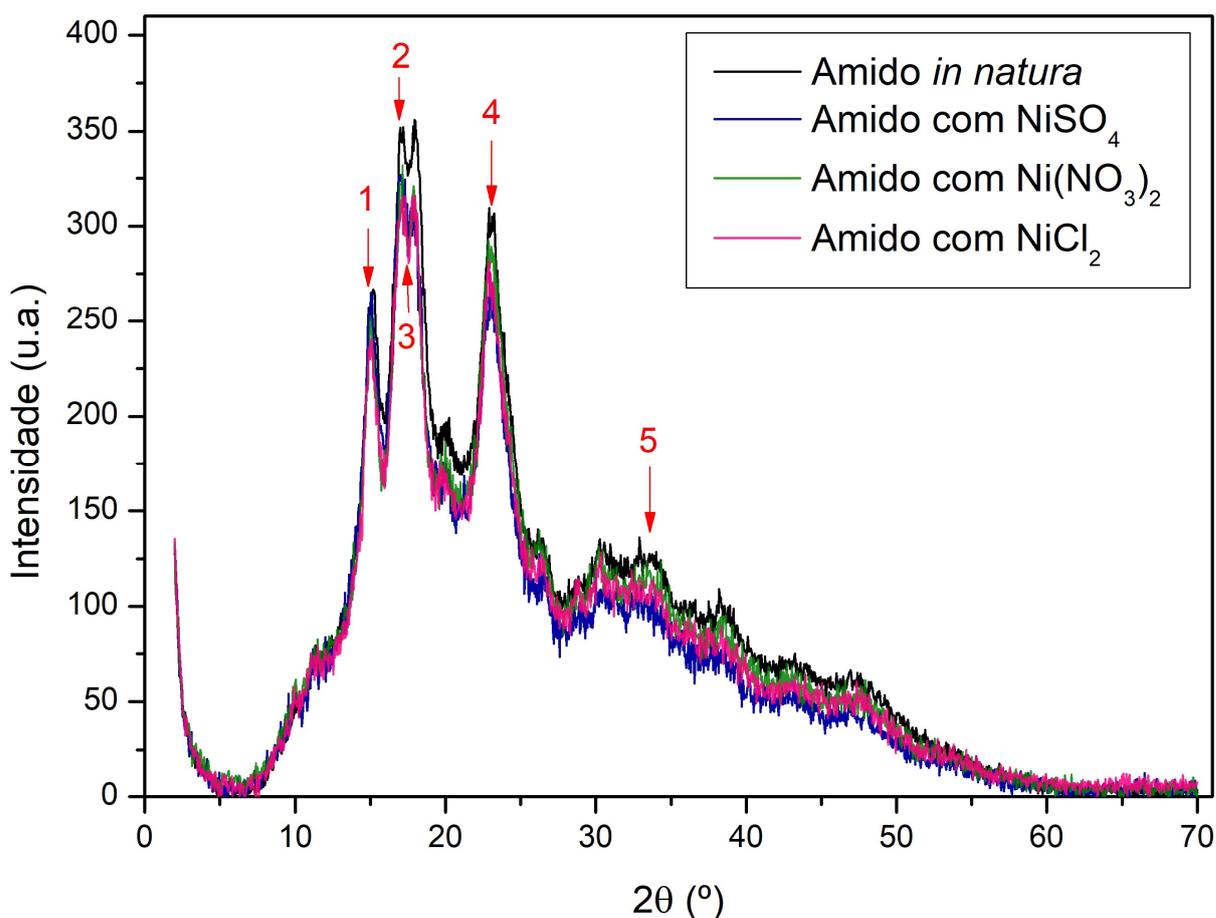
5.2.1 Difração de Raios X pré degradação térmica

As contribuições dos domínios amorfos e cristalinos obtidas com a DRX podem ser observadas nos difratogramas que estão apresentados na Figura 20. Esta figura trás os difratograma das amostras de amido puro e das amostras que foram submetidas a adição dos sais de cloreto, sulfato e nitrato de níquel. Além disso, nesta figura é possível observar que entre 5 e 55° encontram-se os domínios amorfos dos materiais e a identificação das as posições dos picos cristalinos que foram e encontrados, correspondentes ao amido do Tipo C.

Todos os difratogramas apresentam os picos característicos para uma amostra de amido do tipo C, como esperado para o amido de mandioca (BULÉON, 1998). Estes picos correspondem aos domínios cristalinos. Além do mais, observa-se que os domínios cristalinos sofreram uma redução com a adição dos sais, isto porque as curvas do difratograma estão mais

baixas para o amido com sais quando comparada com a curva do amido puro. Conforme Wang (2015), o amido é um biopolímero semicristalino, ou seja, contém regiões cristalinas e amorfas em sua estrutura. Essas regiões se dão devido aos seus principais componentes estruturais, amilose (cadeias lineares) e amilopectina (cadeias ramificadas), que produzem as regiões amorfas e cristalinas, respectivamente.

Figura 20 – Difractogramas das amostras de amido de mandioca puro e com adição dos sais, com identificação dos principais picos característicos do amido tipo C.

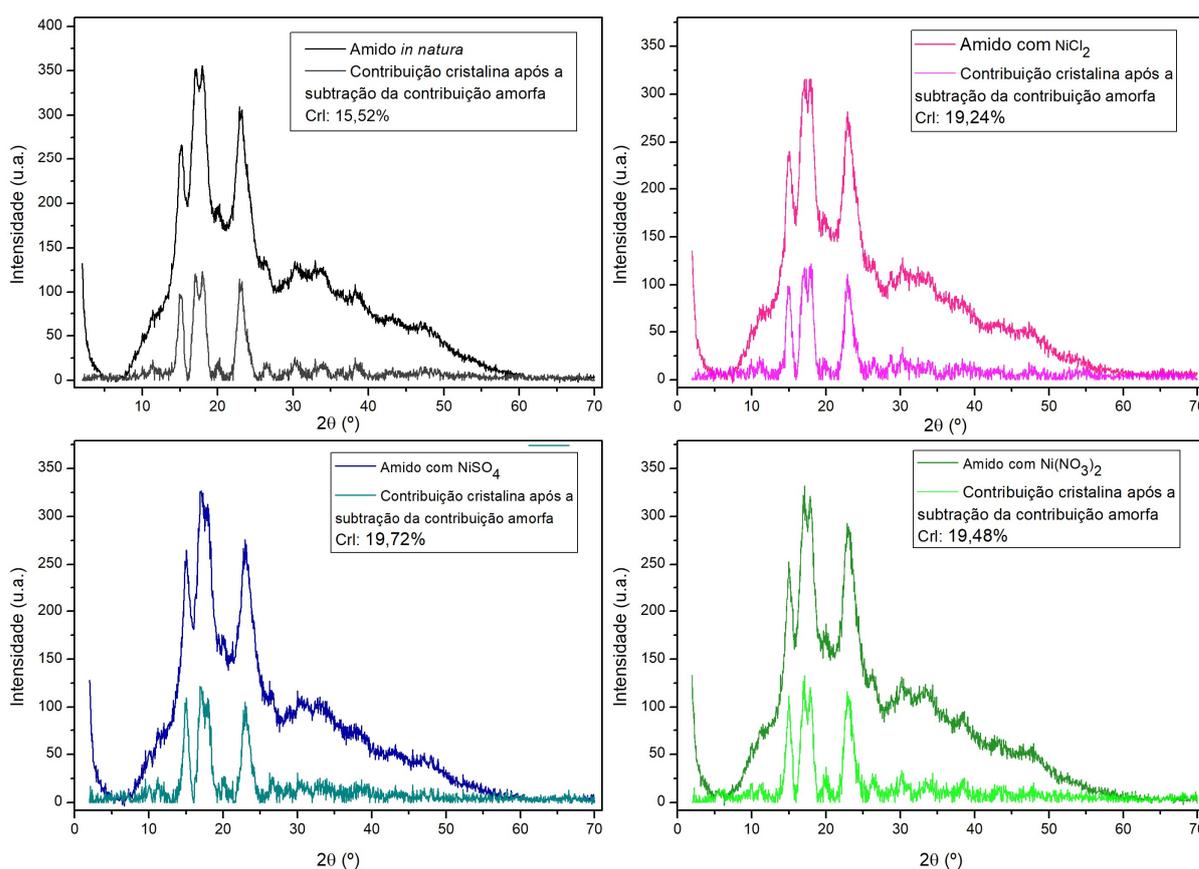


Fonte: Autora (2023)

Já na Figura 21 mostra-se as curvas do DRX para cada amostra isoladamente, com o intuito de que haja melhor compreensão dos resultados. E, são expostas, juntamente com as curvas de DRX, apenas a contribuição cristalina de cada amostra. Através desta imagem é possível observar que todas as amostras apresentam os picos característicos do amido do tipo C, mas que há deslocamentos angulares nas amostras que tiveram a adição dos sais. E, ainda vale destacar que há uma diferença no valor das intensidades dos picos das amostras com adição de sais em comparação com a intensidade dos picos da amostra de amido puro.

Outra informação que estes difratogramas apresentam é do grau de cristalinidade, que se apresentou mais alto na amostra com adição dos sais do que para a amostra de amido puro, com a amostra com o sulfato apresentando o maior percentual. Já a amostra com cloreto apresentou o grau de cristalinidade mais próximo ao do amido puro. O grau de cristalinidade foi estimado através da relação entre as áreas das curvas apresentadas nesta figura, utilizando a Equação 1, que foi apresentada anteriormente. O comportamento apresentado (maior cristalinidade em comparação ao puro) deve ser em função do processo de hidrólise. Uma possibilidade para explicar esse comportamento é de que os sais ao interagirem com os grânulos de amido alteram as regiões amorfas dos grânulos.

Figura 21 – Difratogramas das amostras de amido e da contribuição do domínio cristalino: (a) puro; (b) com sulfato; (c) com cloreto e (d) com nitrato. O grau de cristalinidade foi calculado utilizando a Equação 1.



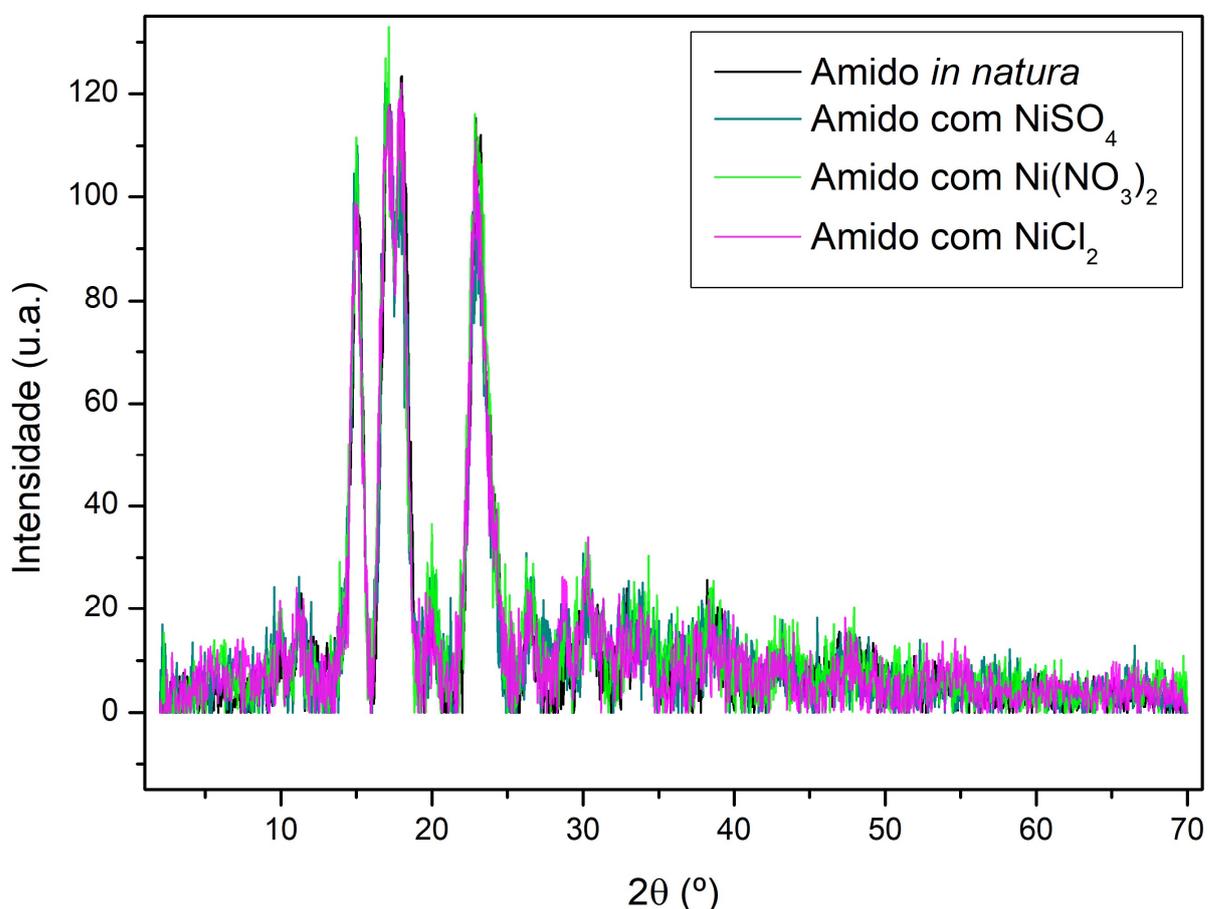
Fonte: Autora (2023)

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas das amostras estudadas após a subtração da contribuição amorfa e devidas correções, mostrando apenas a contribuição cristalina de cada curva, em concordância com a literatura (CEREDA, 2002). A área dessas curvas é a usado no

cálculo do grau de cristalinidade de cada uma das amostras, usando a Equação 1. Estas curvas ganharam uma coloração diferenciada, pois visou-se o contraste das curvas de DRX da região cristalina e completa.

Outra informação que pode ser obtida através da Figura 22, é a de que os picos de difração de raios X não sofrem alterações na sua largura de linha a meia altura (FWHM). Dessa forma, esse comportamento da FWHM indica que mesmo com a adição dos sais os tamanhos dos domínios cristalinos não sofreram alterações, ou seja, a região da estrutura dos grânulos de amido afetada foi a amorfa, o que explica a alteração no grau de cristalinidade das amostras.

Figura 22 – Contribuições cristalinas dos difratogramas das amostras do amido puro e com sais.



Fonte: Autora (2023)

Lopez et al. (2008) relata os picos característicos de amido do tipo A e B, indicando 10 e 11 picos, respectivamente. Para cada pico, os autores trazem os valores dos índices Miller e posições, indicando a cristalinidade do material. A Tabela 4 ilustra os índices de Miller dos

principais picos identificados nos difratogramas, e também apresenta as posições e as correspondentes distâncias interplanares dos picos apresentados na Figura 20.

Através desta Tabela 4 é possível concluir que todos os picos identificados na amostra do amido com nitrato sofreram alteração na distância entre os planos cristalinos quando comparados com o amido puro. O mesmo aconteceu para as amostras de amido com cloreto e com sulfato.

Tabela 4 – Índices de Miller, ângulo de difração e distâncias entre planos associados à amido do tipo C para amostra pura e com sais.

Pico	Amido puro					Amido com Nitrato		Amido com Cloreto		Amido com Sulfato	
	h	K	l	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
1	-2	2	0	15,13	5,85	15,04	5,88	14,84	5,96	14,93	5,93
2	3	0	1	17,07	5,19	17,31	5,12	16,84	5,25	17,24	5,14
3	0	2	0	17,97	4,93	17,85	4,96	17,94	4,94	17,80	4,98
4	1	2	1	22,98	3,87	22,99	3,86	22,83	3,89	22,93	3,87
5	1	2	3	33,36	2,68	33,87	2,64	31,54	2,83	31,32	2,85

Fonte: Autora (2023)

A partir dos dados apresentados na Tabela 4 é possível calcular os parâmetros de rede a, b e c, que são apresentados na Equação 2 (Warren, 1990). Esta equação é específica para estruturas monoclinicas, que é a estrutura característica do amido utilizado (BULÉON, 1998).

Equação Monoclínica:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma} \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} [\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma] + \frac{2kl}{bc} [\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha] + \frac{2lh}{ac} [\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta] \right\} \quad (2)$$

onde,

- d é a distância interplanar;
- α , β e γ são os ângulos das distâncias interplanares;
- a, b e c são os parâmetros de rede,
- h, k e l são os índices de Miller do plano.

A Equação 2, mostrada a cima, foi adaptada para a estrutura do amido. Dessa maneira, considerou-se que os ângulos α e β equivalem a 90° . E, conforme Buléon (1998), para o amido do tipo C as duplas hélices da estrutura possuem células unitárias com a angulação de $123,5^\circ$, correspondente ao ângulo γ . Após as devidas manipulações matemáticas, obteve-se a Equação 3, a qual foi utilizada neste estudo para definir os parâmetros de rede da estrutura do amido.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\gamma} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2 \text{sen}\gamma}{c^2} - \frac{2hk \cos\gamma}{a \cdot b} \right) \quad (3)$$

A partir da Equação 3, foram isolados os parâmetros de rede (a , b e c), com o intuito de determinar estas incógnitas. As equações finais, ou seja, já manipuladas, utilizadas para cada parâmetro estão apresentadas a baixo, nas Equações 4, 5 e 6. Sendo referentes as incógnitas b , a e c , respectivamente.

$$b = \frac{k^2 \cdot d^2}{\text{sen}^2(\gamma)} \quad (4)$$

$$a = \frac{\frac{-2hk \cos \gamma}{b} \pm \sqrt{\left(\frac{2hk \cos \gamma}{b}\right)^2 - 4\left(\frac{\text{sen}^2\gamma}{d^2} - \frac{k^2}{b^2}\right)h^2}}{2\left(\frac{\text{sen}^2\gamma}{d^2} - \frac{k^2}{b^2}\right)} \quad (5)$$

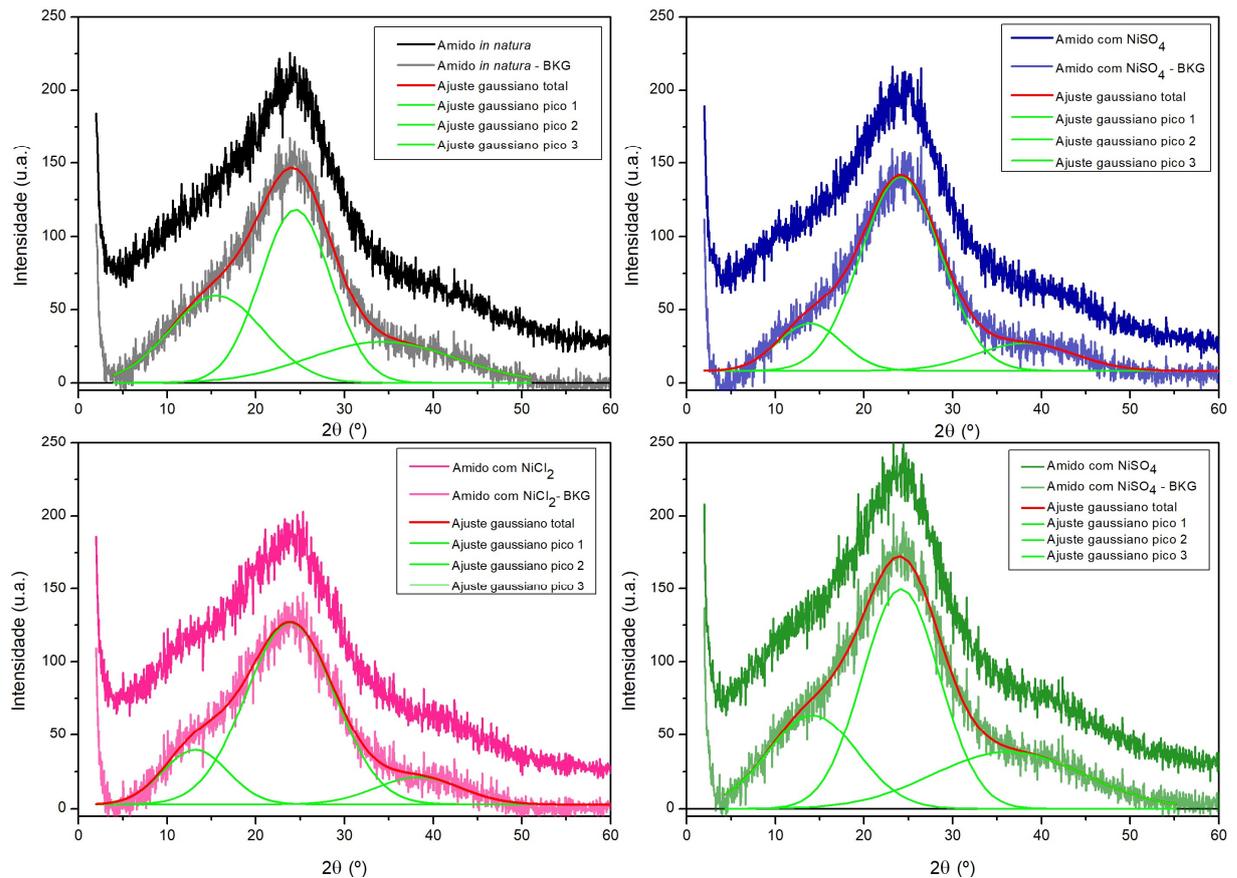
$$c = \sqrt{\frac{l^2 \text{sen}^2\gamma}{\frac{\text{sen}^2\gamma}{d^2} - \frac{h^2}{a^2}}} \quad (6)$$

5.2.2 Difração de Raios X pós degradação térmica

A seguir, a Figura 23 apresenta os difratogramas das amostras degradadas termicamente. E, neles é possível observar que, com a degradação térmica, as amostras

perderam a estrutura característica do amido, apresentando apenas características de um material carbonáceo (Gong *et al.* 2019; Kang *et al.* 2018). Para identificar as diferentes contribuições nos difratogramas, foi realizado um ajuste com funções gaussianas utilizando três picos como referência, para melhor se ajustar a curva.

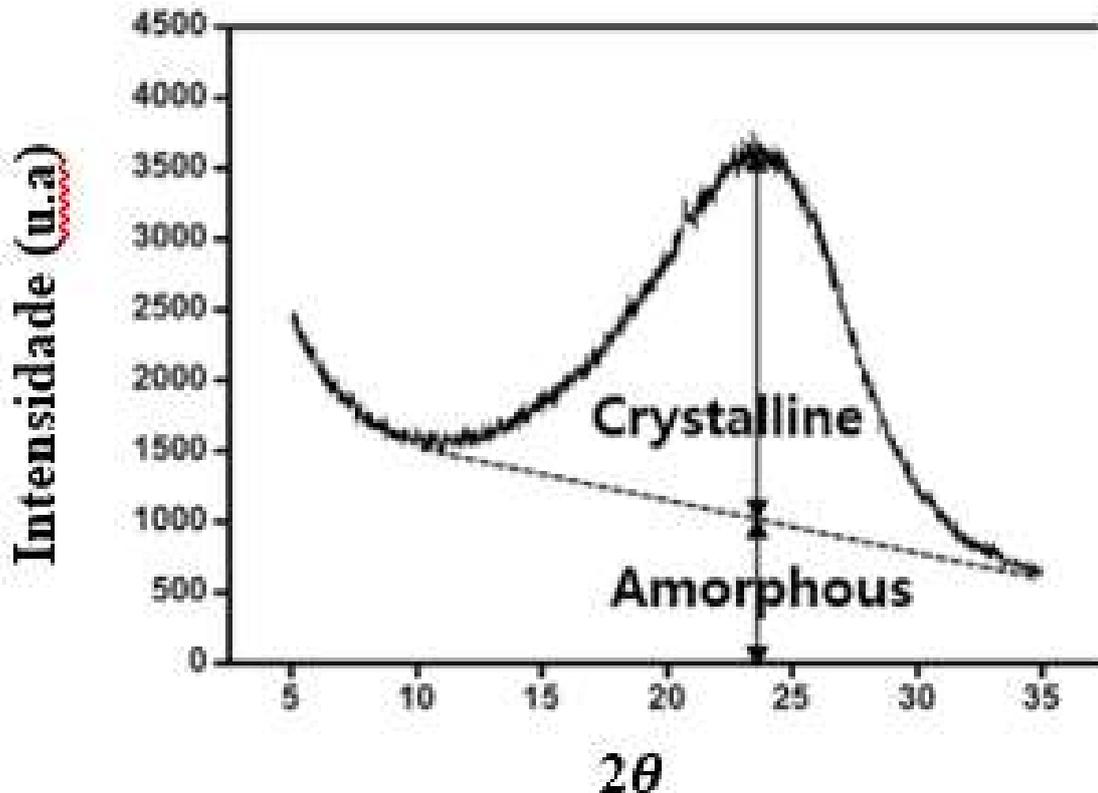
Figura 23 – Difratograma das amostras de amido e ajuste Gauss: (a) amido puro; (b) amido com sulfato; (c) amido com cloreto e (d) amido com nitrato.



Fonte: Autora (2024)

De acordo com Kang *et al.* (2018), através da razão entre a intensidade do domínio cristalino ($I_{Cristalino}$) pela a intensidade do domínio amorfo (I_{Amorfo}) é possível determinar a fração cristalina e amorfa. Estas intensidades são obtidas a partir dos difratogramas das amostras, como mostra a Figura 24.

Figura 24 – Método usado para calcular as frações cristalinas e amorfas.



Fonte: Kang *et al.* (2018)

Para determinar estes valores de intensidade foi realizado um ajuste com funções gaussianas nos difratogramas, pois dessa maneira obtém-se um valor preciso destes parâmetros. Com esses dados em mãos, foi possível calcular a fração cristalina e amorfa de cada amostra (puro e com sais de níquel). Segundo Kang *et al.* (2018) e em concordância com Lee *et al.* (2021), estas frações podem ser calculadas utilizando as Equações 7 e 8, que são mostradas a seguir.

$$\text{Fração Cristalina} = \frac{I_{\text{Cristalino}}}{I_{\text{Total}}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Fração Amorfa} = \frac{I_{\text{Amorfo}}}{I_{\text{Total}}} \times 100 \quad (8)$$

onde,

- I_{Amorfo} refere-se a intensidade da fração amorfa;
- $I_{\text{Cristalino}}$ refere-se a intensidade da fração cristalina;

- I_{Total} refere-se a intensidade total.

A intensidade total, que se apresenta nas Equações 7 e 8, nada mais é do que o somatório das intensidades amorfas e cristalinas de cada difratograma. E, foi calculada utilizando a Equação 9.

$$I_{Total} = I_{Cristalino} + I_{Amorfo} \quad (9)$$

Os valores de frações cristalinas e amorfas calculadas a partir dos dados obtidos nos difratogramas estão mostrados na Tabela 5, assim como, os valores de intensidades que foram utilizados para realizar os cálculos.

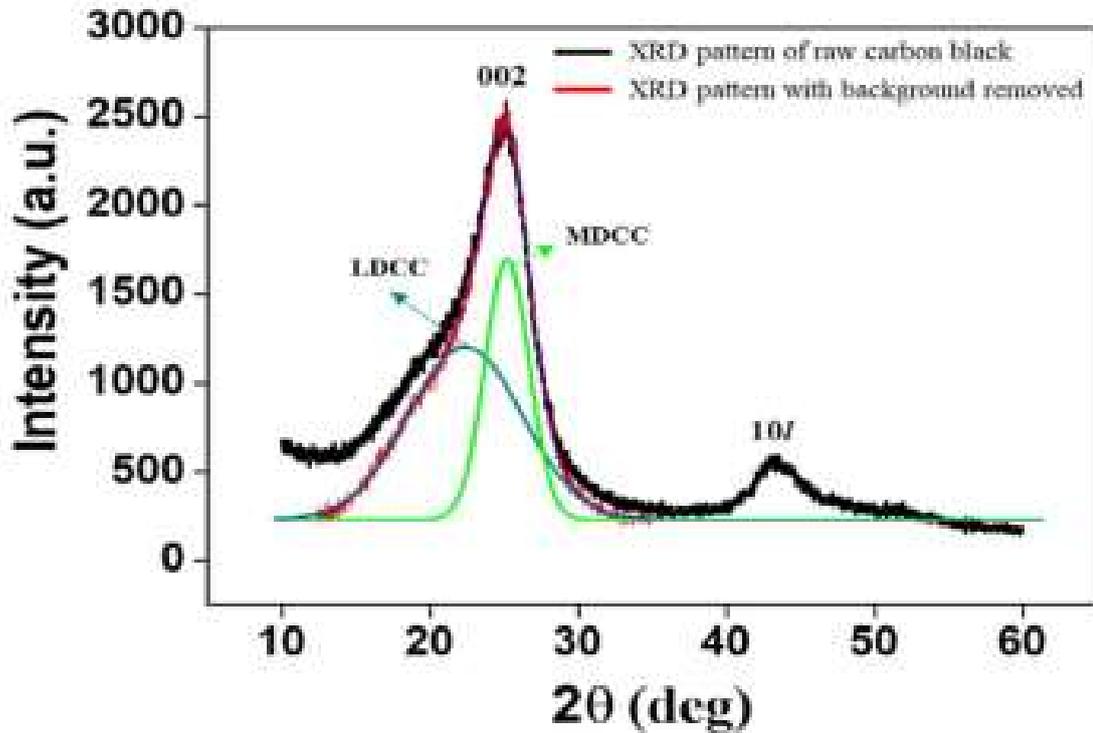
Tabela 5 – Intensidades cristalinas, amorfas e total das amostras de amido puro e com sais. E frações cristalinas e amorfas para cada amostra.

	$I_{Cristalino}$ (u.a.)	I_{Amorfo} (u.a.)	I_{Total} (u.a.)	Fração Cristalina (%)	Fração Amorfa (%)
Amido puro	146,99	54,02	201,01	73,13	26,87
Amido com cloreto	123,59	54,00	177,59	69,59	30,41
Amido com sulfato	132,18	52,72	184,90	71,49	28,51
Amido com nitrato	172,64	53,43	226,07	76,37	23,63

Fonte: Autora (2024)

A partir dos ajustes com funções gaussianas obtidos na Figura 23, foi estudado mais a fundo as duas principais contribuições do pico (002), sendo elas: carbono cristalino menos desenvolvido (LDCC) e carbono cristalino mais desenvolvido (MDCC). A terceira contribuição, em torno de 43°, não foi analisada por apresentar uma intensidade muito reduzida. Entretanto, tal contribuição foi considerada no processo de ajuste das funções. Este método foi utilizado pelo Lee *et al.* (2021) e é apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Difratoograma de negro de fumo bruto e após remoção do *background*, e ajuste das funções das contribuições de diferentes organizações de carbono cristalino.



Fonte: Lee *et al.* (2021)

Conforme Kang *et al.* (2018), as relações entre as áreas da contribuição menos desenvolvida pela área total, resulta no valor correspondente a estrutura de carbono cristalino, como mostrado na Equação 10. O mesmo ocorre para contribuição da estrutura de carbono mais desenvolvida, usando a Equação 11.

$$\text{LDCC (\%)} = \frac{A_{\text{LDCC}}}{A_{\text{Total}}} \times 100 \quad (10)$$

onde,

- LDCC é o domínio cristalino menos desenvolvido
- A_{LDCC} é a área do domínio cristalino menos desenvolvida
- A_{Total} é a área total

$$\text{MDCC (\%)} = \frac{A_{\text{MDCC}}}{A_{\text{Total}}} \times 100 \quad (11)$$

onde,

- MDCC é o domínio cristalino mais desenvolvido
- A_{MDCC} é a área do domínio cristalino mais desenvolvida

Tendo em vistas as Equações 7 e 8 e já conhecendo os valores das áreas utilizadas em cada cálculo, foi possível determinar estas frações. Estes dados utilizados para o cálculo e o resultado das frações estão demonstrados na Tabela 6. E, através desta tabela é possível observar que todas as amostras contendo sais apresentaram um valor inferior de LDCC quando comparadas com a amostra de amido puro. Já quando se trata dos resultados de MDCC, todas as amostras com sais apresentaram um aumento quando comparadas com a amostra puro.

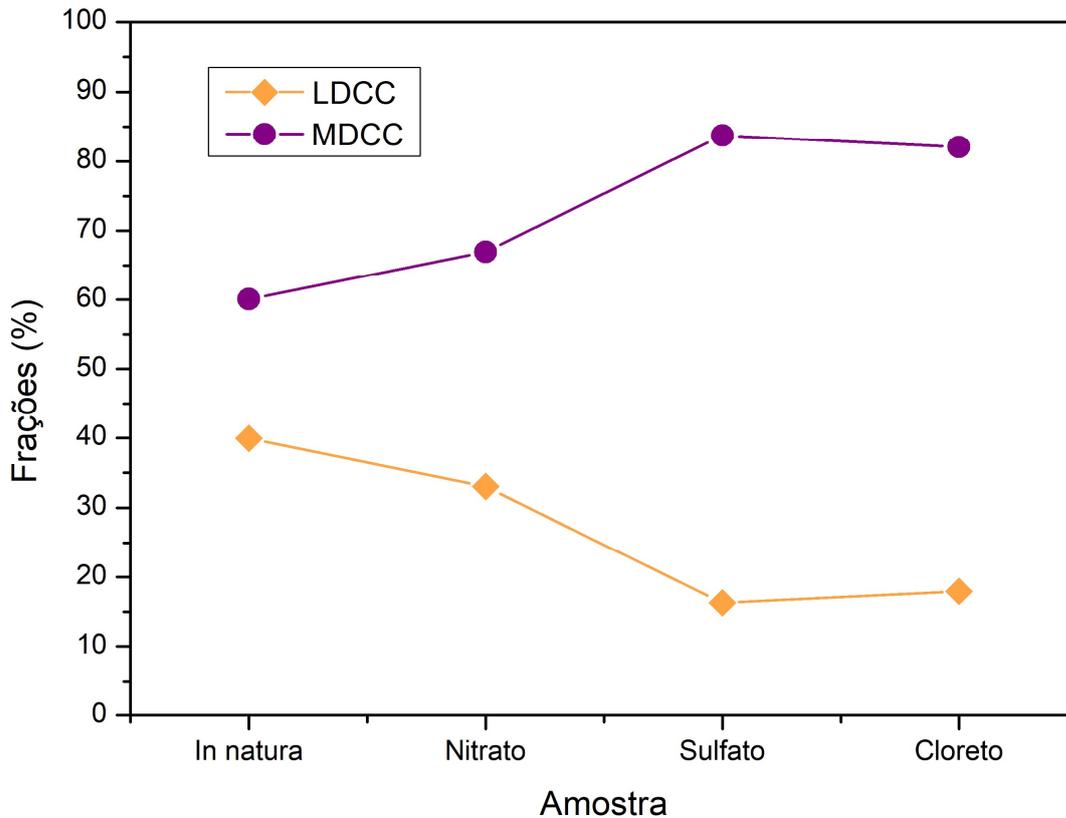
Estes mesmos resultados são demonstrados na Figura 26. E, através dela é possível confirmar o que foi anteriormente citado. A curva superior indica que realmente ocorreu um aumento do MDCC das amostras com sais em relação a amostra de amido puro. E, além disso, na curva inferior o LDCC sofreu uma redução quando comparado as amostras com sais com a puro. Portanto, isso significa que o domínio cristalino mais desenvolvido se apresentou mais desenvolvido nas amostras de amido com sais do que na de amido puro. Já o domínio cristalino menos desenvolvido, apresentou uma redução nas suas áreas quando comparado com a amostra de amido puro.

Tabela 6 – Áreas e frações dos domínios de carbono cristalinos.

	A_{LDCC}	A_{MDCC}	A_{Total}	LDCC (%)	MDCC (%)
Amido puro	785,28	1181,31	1966,60	39,93	60,07
Amido com cloreto	337,56	1548,33	1885,89	17,90	82,10
Amido com sulfato	292,03	1504,62	1796,65	16,25	83,75
Amido com nitrato	803,44	1628,53	2431,97	33,04	66,96

Fonte: Autora (2024)

Figura 26 – Frações das contribuições da estrutura do carbono LDCC e MDCC.



Fonte: Autora (2024)

No seguimento, foram calculados os valores das distâncias interplanares (d) e largura de linha à meia altura (FWHM) dos picos LDCC e MDCC para o cálculo dos tamanhos de domínios cristalinos (L). Esta identificação foi realizada com base no mesmo ajuste Gauss mostrado na Figura 27.

Os tamanhos de domínios cristalinos foram calculados a partir da equação de Scherrer, que é apresentada na Equação 12. A equação de Scherrer, apresentada por Warren (1990), é amplamente utilizada na caracterização de amostras policristalinas, já que relaciona a largura dos picos de difração com os tamanhos dos cristalitos (domínios cristalinos).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

onde,

- L é o tamanho de domínios cristalinos;
- K corresponde a constante de forma;
- λ é o comprimento de onda dos raios X;

- θ é o ângulo de difração;
- β corresponde à FWM.

Na equação acima citada o K é uma constante com o valor fixado de 0,89. E, o restante dos valores são obtidos através dos resultados de difração. Os dados obtidos com a Equação 9 estão organizados na Tabela 6. Além dos valores de domínios cristalinos, são apresentados os valores de distâncias interplanares para cada amostra. Além disso, são mostrados para LDCC e MDCC.

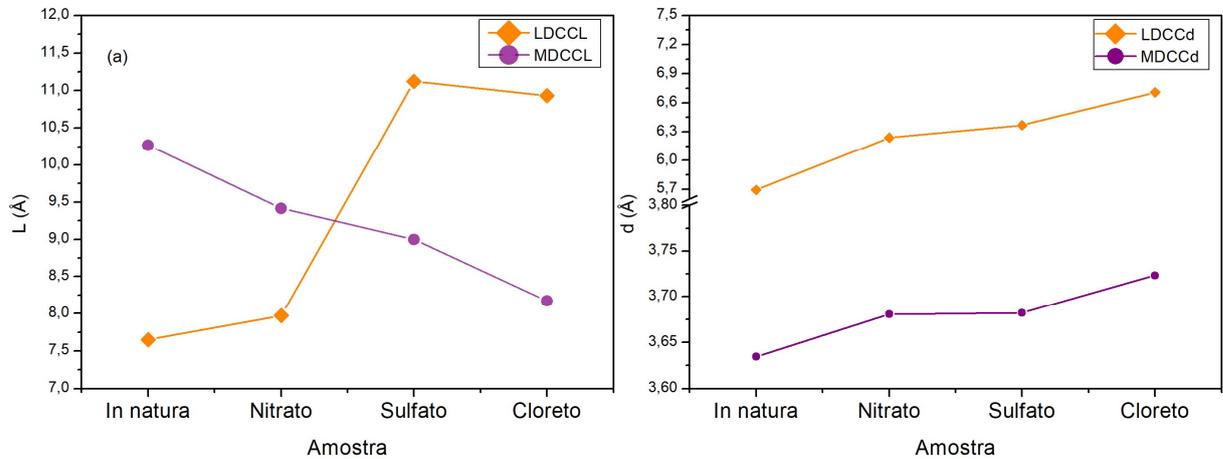
E, através dos dados apresentados na Tabela 7 e na Figura 27, é possível observar que as distâncias interplanares obtiveram um aumento nos dois picos (LDCC e MDCC) para todas as amostras com sais quando comparadas com a amostra puro. Já o tamanho dos domínios, apresentou um aumento nas amostras com sais para contribuição do LDCC e um decaimento no MDCC. Este resultado sugere que durante a etapa de carbonização do amido com sais, os tamanhos de domínios cristalinos sofreram uma redução de tamanho no domínio MDCC.

Tabela 7 – Distâncias interplanares (d) e tamanhos de domínios cristalinos (L).

	LDCC		MDCC	
	d (Å)	L (Å)	d (Å)	L (Å)
Amido puro	5,69	7,65	3,63	10,27
Amido com cloreto	6,71	10,93	3,72	8,17
Amido com sulfato	6,37	11,13	3,68	8,99
Amido com nitrato	6,24	7,97	3,68	9,42

Fonte: Autora (2024)

Figura 27 – Amostras de amido com sais e puro em relação à (a) tamanhos de domínios cristalinos e (b) distância interplanar das contribuições do carbono menos (LDCC) e mais (MDCC) desenvolvidos.



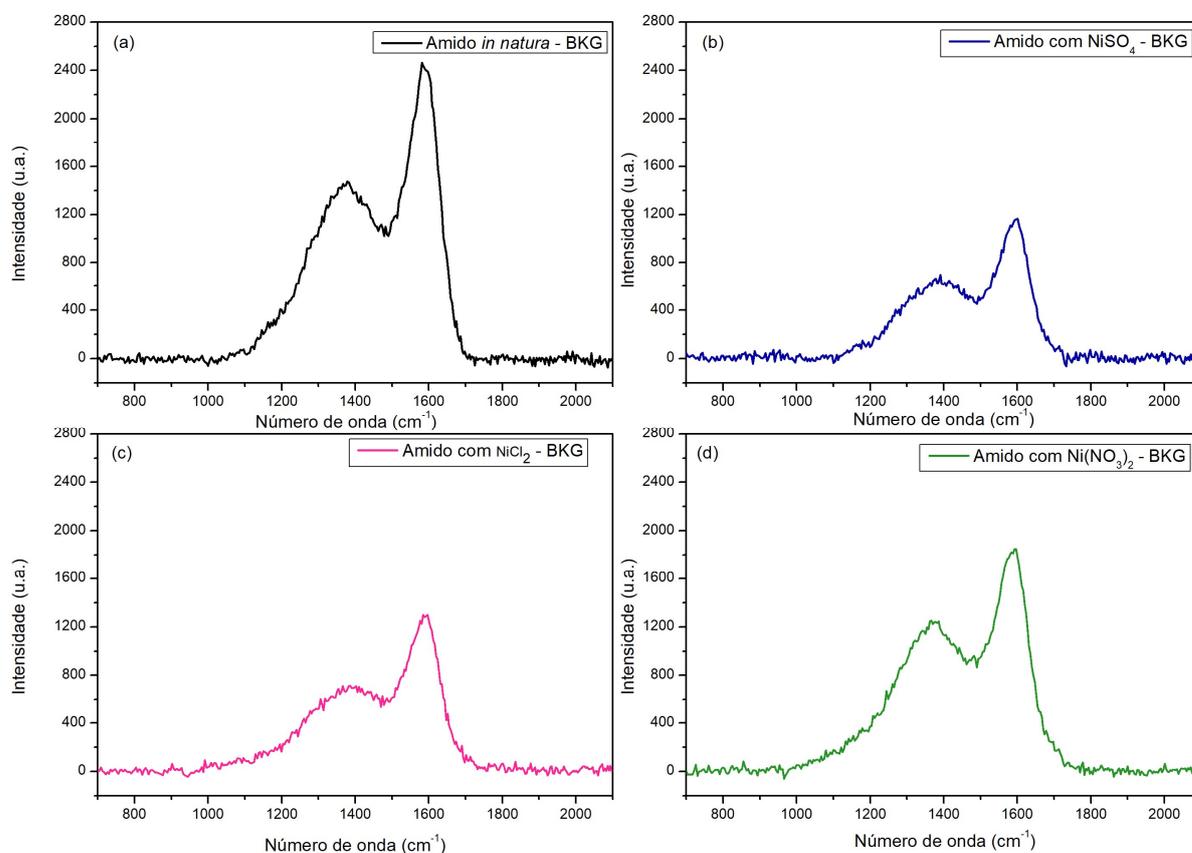
Fonte: Autora (2024)

5.3 Espectroscopia Raman

Nesta etapa dos resultados, foram plotados os espectros Raman, de todas as amostras analisadas nesta pesquisa, no programa de software OriginPro 8.5. Na Figura 28 é possível observar os espectros das amostras de amido puro e com sais de níquel. Estes espectros já estão com o desconto da baseline para facilitar a visualização e análise dos resultados.

Através da Figura 28 é possível observar que as amostra com sais seguem o mesmo padrão (visual) de espectro da amostra de amido puro, variando apenas a intensidade e largura das bandas presentes. Além disso, observa-se que a amostra com nitrato se assemelha a intensidade dos picos obtidos na amostra de amido puro. Já os espectros de sulfato e cloreto possuem uma intensidade menor quando comparados a amostra de amido puro, ou seja, visualmente possuem um aspecto mais compactado, mas ainda possuem os picos bem demarcados.

Figura 28 – Espectros Raman das amostras com subtração da baseline, das amostras de amido: (a) puro; (b) com sulfato; (c) com cloreto e (d) com nitrato.



Fonte: Autora (2024)

Sadezky *et al.* (2005) reportam em seu artigo que as bandas identificadas na análise de espectroscopia Raman para diferentes materiais carbonáceos, sendo elas de primeira ordem, correspondem aos modos de vibração que refletem características do arranjo dos átomos de carbono de modo ordenado (banda G) e desordenado (banda D). E, essas informações estão apresentadas na Tabela 8.

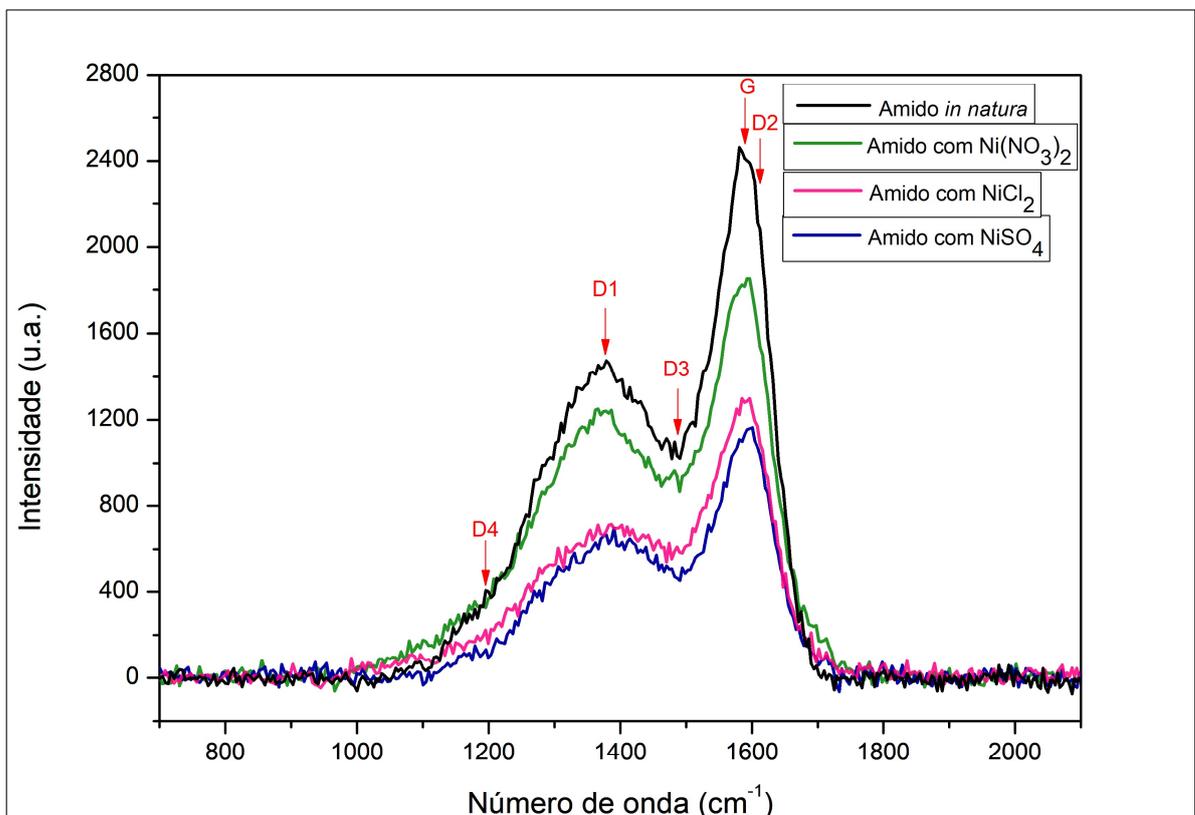
Tabela 8 – Bandas Raman de primeira ordem e modos de vibração relatados para fuligem e grafite.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)		Modo de vibração
	Fuligem	Grafite	
G	1580	1580	Rede grafítica ideal
D1	1360	-	Rede grafítica desordenada – camadas de grafeno
D2	1620	-	Rede grafítica desordenada – camadas superficiais de grafeno
D3	1500	-	Carbono amorfo
D4	1180	-	Rede grafítica desordenada – Impurezas iônicas

Fonte: Adaptado Sadezky (2005)

Tendo conhecimento dessas bandas, foi possível observar nos espectros apresentados na Figura 28 que todas as amostras analisadas apresentam estas cinco bandas (G, D1, D2, D3 e D4). Desta maneira, estas bandas estão identificadas na Figura 29, que segue abaixo. Além disso, nesta figura é possível observar como as amostras de amido com nitrato e puro se assemelham entre si. Enquanto as amostras de amido com cloreto e sulfato se assemelham também.

Figura 29 – Espectros Raman para amostra de amido puro e com sais de níquel. E, identificação dos picos característicos de amostras carbonáceas.



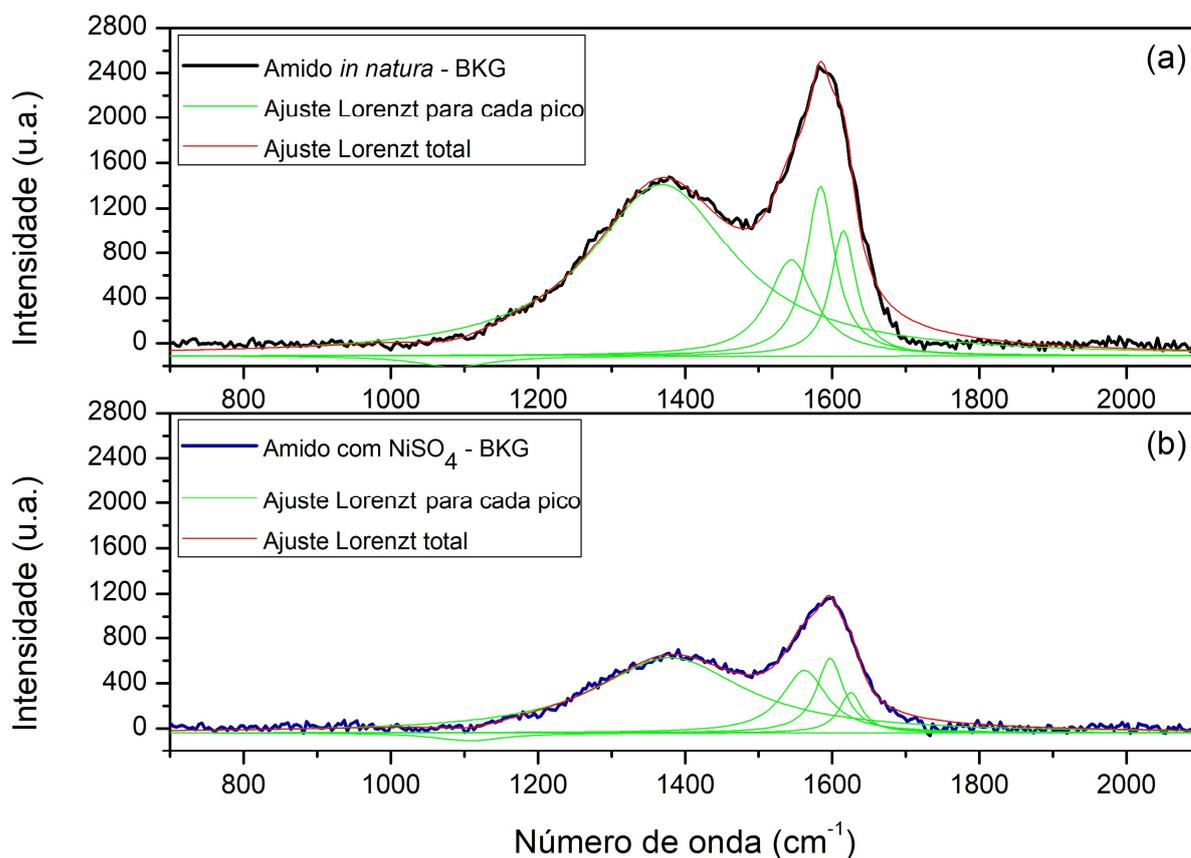
Fonte: Autora (2024)

Posteriormente, foi realizado três tipos de ajustes para cada espectro, para poder determinar qual o que melhor tipo de função de ajuste se encaixava neste estudo. Estes ajustes foram realizados para as cinco amostras (amido puro e com sais de níquel). Os ajustes realizados foram: ajuste com função de Lorentz, ajuste com função de Gauss e ajuste com função Voigt.

A Figura 30 mostra os ajustes com funções de Lorentz (com cinco picos de referência) feito para as amostras de amido puro e de amido com sulfato. E, a partir destes espectros é

possível observar que este tipo de ajuste não se adequou para esta coletânea de dados, pois a curva ajustada se desencontra da curva original.

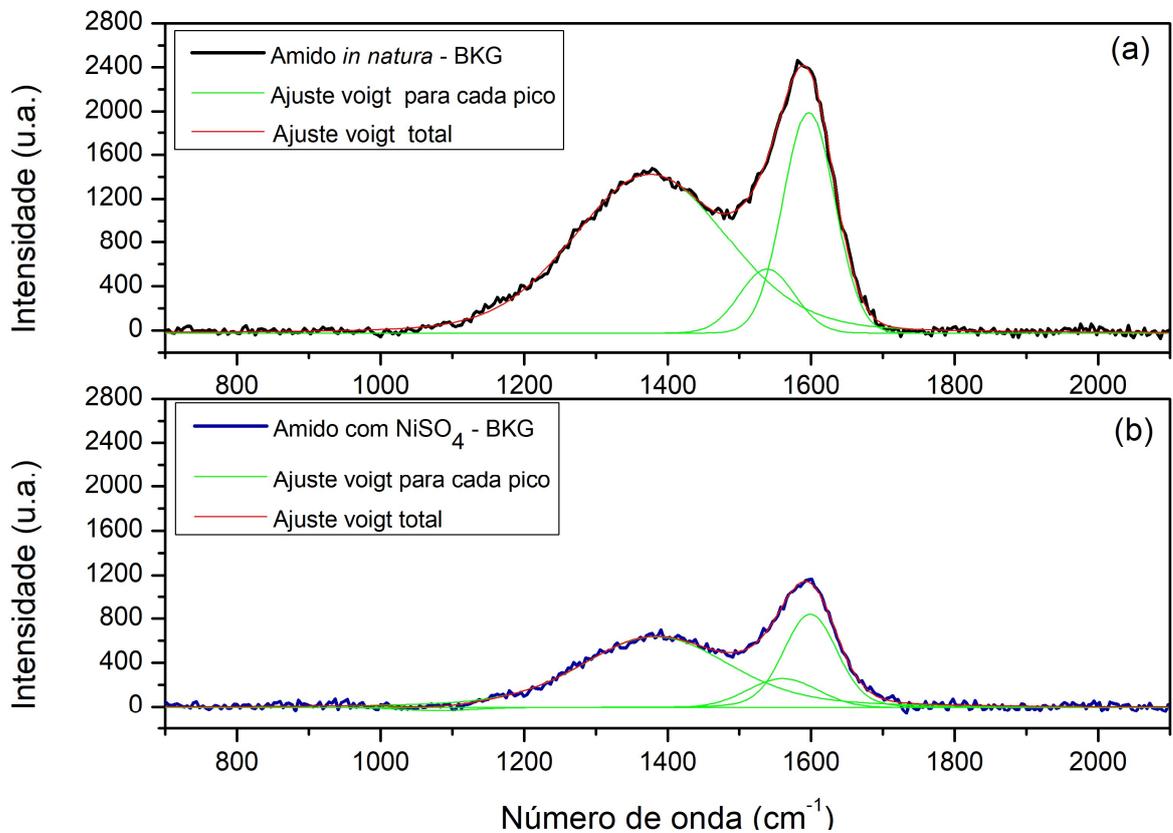
Figura 30 – Espectros Raman com ajustes de funções de Lorentz para amostras de amido (a) puro e (b) com sulfato.



Fonte: Autora (2024)

Em sequência foi testado o ajuste Voigt para cada uma das amostras, visto que o ajuste Lorentz não se mostrou como o mais adequado para as amostras analisadas. O ajuste Voigt para a amostra de amido puro e de amido com sulfato pode ser observado na Figura 31. Este ajuste foi realizado para quatro picos, já que ao utilizar cinco picos, como nas demais análises, um dos picos não convergia. E, a partir da Figura 30 é possível notar, visualmente, que este ajuste ainda não é o ideal.

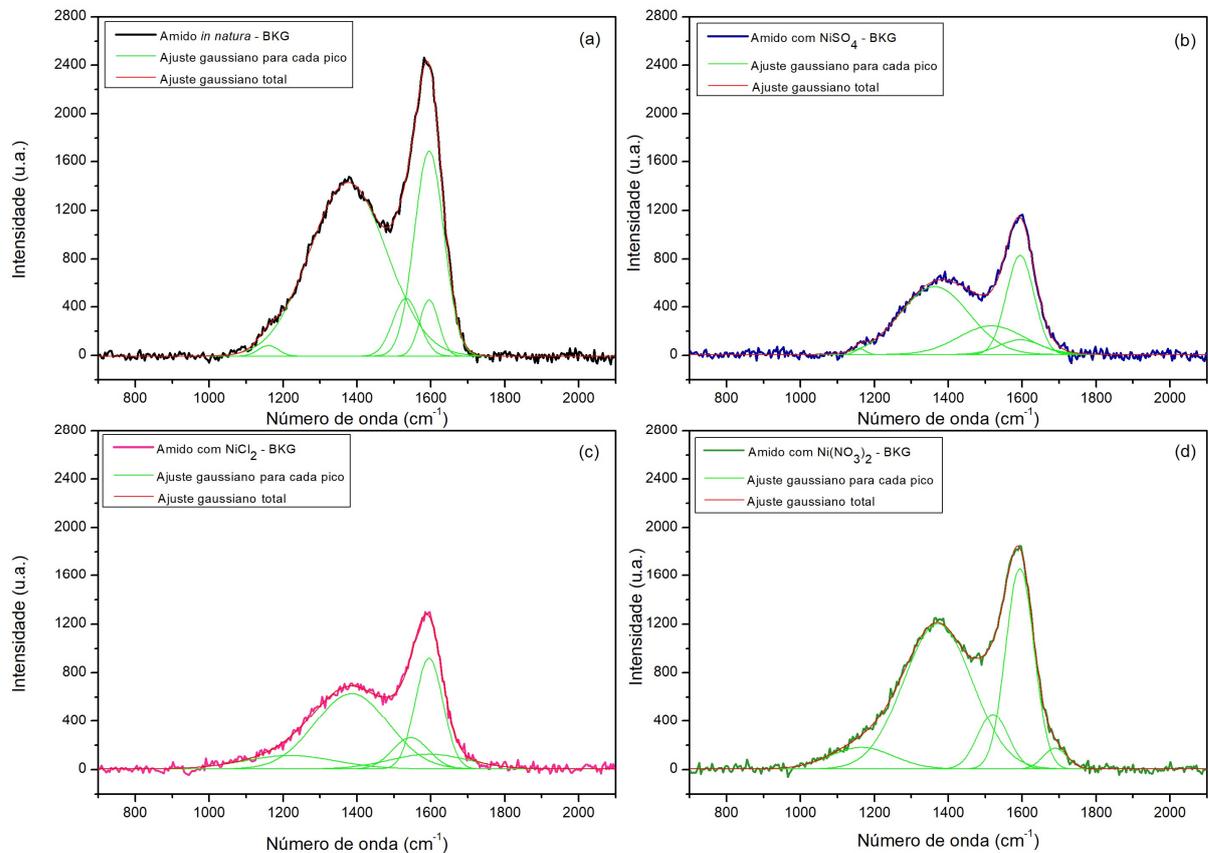
Figura 31 – Espectros Raman com ajuste de funções de Voigt para amostras de amido (a) puro e (b) com sulfato.



Fonte: Autora (2024)

Por fim, o último ajuste realizado foi com funções de Gauss com cinco picos de referência, que está apresentado na Figura 32. E, nestes espectros é mostrado que este modelo de ajuste se adequou melhor aos resultados obtidos na análise de espectroscopia Raman.

Figura 32 – Espectros Raman com ajuste de funções de Voigt para amostras de amido (a) puro; (b) com sulfato; (c) com cloreto e (d) com nitrato.



Fonte: Autora (2024)

Através dos dados obtidos na realização ajuste gaussiano, é possível observar que os valores das posições da banda G apresentam-se entre 1593,56 e 1595,05 cm^{-1} . E, os valores de FWHM da banda G, para as diferentes amostras, variam entre 88,53 e 94,33 cm^{-1} . Já para a banda D1, os valores de sua posição estão entre 1159,65 e 1217,98 cm^{-1} . E, os valores de FWHM oscilam entre 36,78 e 292,16 cm^{-1} .

Para a banda D2, os valores de posição encontram-se entre 1362,96 e 1385,34 cm^{-1} , e os valores de FWHM entre 219,30 e 246,54 cm^{-1} . A variação da posição da banda D3 encontrou-se entre 1517,00 e 1544,81 cm^{-1} , e os valores de FWHM entre 84,23 e 210,09 cm^{-1} . Por fim, para a banda D4, os valores de posição da respectiva banda estão entre 1593,56 e 1595,05 cm^{-1} , e os de FWHM entre 88,53 e 94,33 cm^{-1} .

O valor da relação entre as intensidades das bandas D e G foram calculados através da Equação 13, esta relação é calculada em percentual. E, o valor da intensidade da banda D é o somatório das intensidades das bandas D1, D2, D3 e D4, que está apresentado na Equação 14.

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{I_{DTotal}}{I_G} \times 100 \quad (13)$$

$$I_{DTotal} = I_{D1} + I_{D2} + I_{D3} + I_{D4} \quad (14)$$

Através das Equações 13 e 14 foram estimadas as relações entre as intensidades das bandas D e G. Estas relações estão apresentadas na Tabela 9. Além disso, esta tabela apresenta os valores utilizados para a realização deste cálculo. Com estes resultados é possível observar que todas as amostras com sais apresentaram uma redução no valor desta relação em consideração a amostra puro. Desse modo, esse comportamento indica que a interação com os sais promove, após a degradação térmica, a formação de materiais carbonáceos com uma desordem mais elevada.

Tabela 9 – Relação entre intensidades.

	I_DTotal (u.a.)	I_G (u.a.)	I_D/I_G (%)
Amido puro	609,60	1677,00	36,35
Amido com cloreto	282,94	927,21	30,51
Amido com sulfato	249,66	839,59	29,74
Amido com nitrato	503,45	1647,51	30,56

Fonte: Autora (2024)

6 CONCLUSÕES

Tendo em vista o objetivo final deste estudo, ou seja, a produção e caracterização de matriz carbonácea à base de amido de mandioca, este trabalho visou estudar os processos de gelatinização, retrogradação e degradação térmica do amido. Além de testar a implementação de diferentes sais de níquel no processo de preparação da matriz carbonácea.

Tendo estes objetivos em vista, foi possível concluir que a matriz carbonácea apresentou excelentes resultados independente da adição do sal que foi testado, mas a amostra que mais se assemelhou as características estruturais do amido puro foi a amostra que sofreu a adição do nitrato. Esta conclusão pode ser explicada através dos resultados anteriormente apresentados, em que os espectros de Raman e difratogramas de raios X das duas amostras se assemelham muito, fato que pode ser visualmente reparado.

Além disso, em todos os difratogramas das amostras pré degradação térmica, já com a subtração da baseline e da contribuição do domínio amorfo, foi possível observar que a largura de linha à meia altura e as intensidades dos picos apresentaram-se praticamente iguais da amostra com sais para a amostra de amido puro. Ou seja, mesmo com a adição dos sais, a parte cristalina, presente nas estruturas dos materiais, não sofreu alteração. Apenas o domínio amorfo foi modificado.

Além do mais, os difratogramas pós degradação térmica, indicaram que ocorreram alterações na estrutura do carbono, fato que foi constatado não apenas nos resultados de difrações, pelas alterações apresentadas na estrutura cristalina do carbono, mas também nos resultados de Raman pelas alterações das bandas D e G.

Ao longo do presente estudo, observou-se outras possibilidades/oportunidades para pesquisas futuras, como: realizar a caracterização morfológica através da microscopia eletrônica de varredura; aumentar o tempo de contato da amostra de amido com os sais durante o processo de hidrólise e trabalhar com a degradação térmica em temperaturas mais elevadas.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, T. M.; MARIANI, F. Q.; JÚNIOR, C. V. N.; DALPASQUALE, M.; DANCZUK, M.; ANAISSI, F. J. Compreendendo as propriedades (estrutural, espectroscópica, colorimétrica e térmica) de sais de níquel. *Matéria*. v. 23, ed. 1, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170001.0312>.
- ARYEE, F. N. A.; ODURO, I.; ELLIS, W. O.; AFUAKWA, J. J. The physicochemical properties of flour samples from the roots of 31 varieties of cassava. *Food Control*, v. 17, p. 916-922, 2006.
- ATWELL, W. A.; HOOD, L.F.; LINEBACK, D.R.; VARRIANO-MARSTON, E.; ZOBEL, H.F. A terminologia e metodologia associada aos fenômenos básicos do amido. *Cereal Foods World*. v. 33, p. 306-311, 1998.
- AVELLA, M.; VLIEGER, J.J.; ERRICO, M.E.; FISCHER, S.; VACCA, P.; VOLPE, M. G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, v. 93, p. 467-474, 2005.
- BARBOSA, J. V. et al. Effect of peroxide oxidation on the expansion of potato starch foam. *Culturas e Produtos Industriais*, v. 137, p. 428-435, 2019.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Química do processamento de alimentos**. 2 ed. São Paulo: Varela, 1995.
- BORBA, V. S.; SILVEIRA, C. O.; ALVES, J. B.; GROPELLI, V. M.; BADIÁLE-FURLONG, E. Modificações do amido e suas implicações tecnológicas e nutricionais. *Científica Digital*, 2021. Disponível em: <https://www.editoracientifica.com.br/livros/livro-ciencia-e-tecnologia-de-alimentospesquisa-e-praticas-contemporaneas>.
- BRITO, G. F., AGRAWAL, P., ARAÚJO, MÉLO, T.J.A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v. 62. p. 127-139, 2011.
- BUDARIN, V.; CLARK, J. H.; HARDY, J. J. E.; LUQUE, R.; MILKOWSKI, K.; TAVANER, S. J.; WILSON, A. J. Starbons: New Starch-Derived Mesoporous Carbonaceous Materials with Tunable Properties. *Angew. Chem.* v. 45, p. 3782–3786, 2006. DOI: 10.1002/anie.200600460.
- BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. v. 23, p. 85–112, 1998.
- CEREDA, M. P; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; *et al.* **Propriedades gerais de amido**. Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas, v. 1, São Paulo. Fundação Cargill, 2001.
- CHA, J.Y.; CHUNG, D.S.; SEIB, P.A.; FLORES, R.A., HANNA, M.A. Physical properties of starch based foams as affected by extrusion temperature and moisture content. *Industrial Crops and Products*, v. 14, p. 23-30, 2001.

CHUN, A.; LEE, J.; HAMAKER, R.; Janaswamy, S. Effects of ripening temperature on starch structure and gelatinization, pasting, and cooking properties in rice (*Oryza sativa*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 63, p. 3085–3093, 2015.

COLONNA, P.; LELOUP, V.; BULÉON, A. **Limiting factors of starch hydrolysis**. *Eur J Clin Nutr*. 1992 p. 46.

CORRE, L. D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Starch Nanoparticles: A review. **Biomacromolecules**. v. 11, p. 1139-1153, 2010.

EERLINGEN R.C.; DECEUNINCK M.; DELCOUR J.A. Enzyme-resistant starch II: Influence of amylose chain length on resistant starch formation. **Cereal Chem.** e v. 70, ed. 3, p. 345-50, 1993.

FANG, Q.; HANNA, M. Characteristics of biodegradable Master-Bi starch basefoams as affected by ingredient formulation. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 219-227, 2001.

FONSECA, L. M. et al. Fabrication and Characterization of Native and Oxidized Potato Starch Biodegradable Films. **Food Biophysics**, v. 13, p. 163-164, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11483-018-9522-y>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11483-018-9522-y#citeas>. Acesso em: 22 nov. 2021.

GLENN, G.M.; IMAM, S.H.; ORTS, W.J. Starch-based foam composite materials: Processing and bioproducts. **Materials Research Society**. v. 36, p. 696–702, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.205>.

GLENN, G.M.; ORTS, W.J.; NOBES, G.A.R. Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process. **Industrial Crops and Products**, v. 14, p. 201-212, 2001.

GONG, J.; CHEN, X., TANG, T. Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers. **Progress in Polymer science**. v. 94, p. 1-32, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.04.001>.

GREGORY, A.; CORNELL, D.; FAN, X. The relationship of school structure and support to suspension rates for Black and White high school students. **American Educational Research Journal**, v. 48, p. 904–934, 2011.

HOFFMAN, T.; LINKE, L.; TSIAPOURIS, A.; ZIEMS, A. Porous materials made from starch. **Chemical and Engineering Technoly**, v. 27, p. 580-584, 1998.

HOSENEY, R. **Principles of Cereal: Science and Technology**, 2 ed. USA: American Association of Cereal Chemists, 1999.

IMBERTY, A.; CHANZY, H.; PEREZ, S.; BULEON, A.; TRAN, V. **Macromolecules**. v. 20, p. 2634–2636, 1987.

IOELOVICH, M. **Crystallinity and Hydrophilicity of Chitin and Chitosan**. Research and Reviews: Journal of Chemistry, v. 3, ed. 3, p.7-14, 2014.

KANG, D. S.; LEE, S. M.; LEE, S. H.; ROH, J. S. X-ray diffraction analysis of the crystallinity of phenolic resin-derived carbon as a function of the heating rate during the carbonization process. **Carbon letters**. v. 27, p. 108 – 111, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.5714/CL.2018.27.108>.

KNOX E P. ROSS, A. **Cromatografia**. ed. 80, p. 117-128, 1997

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. **Carboidratos em alimentos regionais Iberoamericanos**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.

LEE, S. M.; LEE, S. H.; ROH, J. S. Analysis of Activation Process of Carbon Black Based on Structural Parameters Obtained by XRD Analysis. **Crystals**. v. 11, p. 153, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst11020153>.

LEI, H.; WU, Y.; YANG, S.; FU, C.; HUO, J. A simple strategy for converting starch to novel compressible carbonaceous foam: mechanism, enlightenment and potential application. **RSC Advances**. v. 8, p. 32522-32532, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA06741D>.

LEITÃO, I. C. **Formação em cristais de ZnO em matriz porosa de amido degradado**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2021.

LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. ed. 2, v. 24, 2005.

LUÍS, A.; FERREIRA, L.; FRANCO, A.; SILVA, J. **Amido**. Mundo da Bioquímica, 2017. Disponível em: <http://mundodabioquimica.blogspot.com/2017/11/o-amido-tambem-conhecido-como-amilo-e.html>. Acesso em: 10 out. 2021.

MILES, M.J.; MORRIS, V.J.; ORFORD, P.D.; ANEL, S.G. Recente observações sobre a retrogradação do amido. **Novas Abordagens para Pesquisa em Carboidratos de Cereais**; Elsevier Science Publishers: Amsterdã, p. 109-115, 1985.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food hydrocolloids**, v. 20, p. 557-566, 2006.

MONDRAGÓN, M.; BELLO-PÉREZ, A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; BETANCUR-ANCONA, D.; PENA, L. Effect of cooking time, steeping and lime concentration on starch gelatinization of corn during nixtamalization. **Starch**, v. 56, p. 248–253, 2004.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Novel hybrid coupling agent as adhesion promoter pultruded fiber reinforced powder polypropylene composites. **Journal of Polymer and Environment**. New York, v. 10, n.1-2, p. 19-26, 2002.

PANG, L.; ZOU, B.; HAN, X.; CAO, L.; WANG, W.; GUO, Y. A new route for the fabrication of corn starch-based porous carbon as electrochemical supercapacitor electrode material. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 504, p. 26–33, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.049>.

PHILIPPI, S. T. **Nutrição e técnica dietética**. 2. ed., 2006.

PINHO, E. **Biopolímeros: “Plásticos” de grãos e tubérculos**. A lavoura, 2012. Disponível em: <https://alavoura.com.br/materias/biopolimeros-plasticos-de-graos-e-tuberculos/>. Acesso em: 11 out. 2021.

RUIBIN, Q./ ZHONGAI, H.; YUYING, Y.; ZHIMIN, L.; NING, A.; ZIAOYING, R. HAIXIONG, H.; HONOGUING, W. Monodisperse carbon microspheres derived from potato starch for asymmetric supercapacitores. *Electrochimica Acta*. v. 167, p. 303-310, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.190>.

SADEZKY, A.; MUCKENHUBER, H.; GROTHE, H.; NIESSNER, R.; POSCHL U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*. v. 43, p. 1731–1742, 2005. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.

SHIMADZU. **UV-1280**. SHIMADZU, 2021. Disponível em: <https://shimadzu.com.br/analitica/produtos/spectro/uv/uv-1280.shtml>. Acesso em: 02 nov. 2021.

SHOGREN, R.L.; LAWTON, J.W.; TIEFENBACHER, F.K. Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties. *Industrial Crops and Products*, v. 16, p. 69-79, 2002.

SILVA, N. S. **Eletrodeposição de níquel aplicada à produção de ferramentas superabrasivas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/14295>.

SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. Starch-based composite foams. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. v. 78, 2015, p. 246-263.

TANG H. J.; MITSUNAGA T.; KAWAMURA Y. Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. *Carbohydr. Polym.* v. 63, p. 555 -560, 2006. DOI: [doi:10.1016/j.carbpol.2005.10.016](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.10.016).

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-25102007-164338/pt-br.php>. Acesso em: 15 nov. 2021.

VASCONCELOS, I. M. **Obtenção de nanopartículas de prata utilizando açúcar mascavo: um estudo da influência das condições de síntese**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2021. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/handle/rii/5755>. Acesso em: 20 nov. 2021.

WANG, Y.; Herron, N. **Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 91, p. 5005, 1987.

WARREN, B. E. **X-Ray Diffraction**. Dover Publications. New York, 1990.

WHITE, R. J.; BUDARIN, V.; LUQUE, R.; CLARK, J. H.; DUNCAN J. Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources. *Chemical Society Reviews*. 2009. DOI: 10.1039/b822668g.

WU, M.; AI, P.; TAN, M.; KIANG, B.; LI, J.; ZHENG, J.; WU, W.; LI, Z.; ZHANG, Q.; HE, X. Synthesis of starch-derived mesoporous carbon for electric double layer capacitor. **Chemical Engineering Journal**. v. 245, p. 155-172, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.023>.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewables resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 576-602, 2006.