

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE ESTUDOS SOBRE AMIDOS
MODIFICADOS PARA APLICAÇÃO EM MASSAS NIVELADORAS

Mariane Alves de Andrade e Silva

Orientador: Dr. Adilson Beatriz

Co-orientador: Dr. Sérgio Carvalho de Araújo

Campo Grande – 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE ESTUDOS SOBRE AMIDOS
MODIFICADOS PARA APLICAÇÃO EM MASSAS NIVELADORAS

Mariane Alves de Andrade e Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Adilson Beatriz

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Carvalho de Araújo

Campo Grande – 2017

DEDICATÓRIA

Dedico à Deus acima de tudo, pois sem Ele, eu não conseguiria terminar esta etapa. À minha família, principalmente meus pais Edison Andrade e Adalgisa Alves que não mediram esforços para me ajudar.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre estar presente na minha vida, se mostrar Fiel nos seus planos e seus propósitos para mim e ter me dado graça de “cair um milhão de vezes e levantar um milhão de vezes e uma”.

À minha família, pais, tios e irmãos, pois cada um contribuiu de alguma forma para me ajudar.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Sérgio Carvalho de Araújo, pelos ensinamentos sobre a área de materiais poliméricos, pelo apoio e pela paciência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adilson Beatriz, pelos ensinamentos e pelo apoio.

Ao Senai ISI Biomassa pelo apoio financeiro do projeto.

À indústria BR Tintas Ltda, pelo laboratório cedido para a realização dos experimentos e também pelo apoio financeiro.

Ao Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros pela ajuda na realização das análises.

Ao Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande do Inqui-UFMS, pela ajuda na realização de análises de infravermelho

Ao Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira do Inqui-UFMS, pela ajuda na realização das análises térmicas.

Aos meus amigos que de alguma forma me ajudaram.

Aos órgãos de fomento: CNPq e Capes pelo apoio financeiro ao projeto.

EPÍGRAFE

“O Senhor é o meu pastor e nada me faltará. ”

Sl 23.1

RESUMO

Nas últimas décadas, muitas pesquisas acadêmicas e industriais têm sido feitas para substituir os produtos derivados de petróleo por produtos derivados de origem vegetal. O presente trabalho é voltado para a tecnologia industrial na área de revestimentos com o objetivo de substituir a resina acrílica de massas niveladoras. O amido de mandioca foi proposto como substituto da resina acrílica. O amido é um polímero natural presente em abundância em várias plantas que além de ser barato, é biodegradável e possui produtos de decomposição inócuos. As modificações químicas realizadas nas moléculas de amido foram feitas por meio da gelatinização na presença de ácido cítrico com a introdução de grupos ésteres e por meio de poliuretanas com a introdução de ligações uretânicas. Para confirmar a ocorrência da esterificação, o amido modificado foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR), termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). O amido foi incorporado na formulação de massa niveladora seguindo o mesmo procedimento de fabricação aplicado à massa niveladora acrílica. Os testes característicos para padronização de massa niveladora acrílica foram feitos para as massas niveladoras de amido. Os parâmetros avaliados na gelatinização do amido foram teor de umidade de amido, concentrações de glicerol e ácido cítrico e o pH. Os ensaios feitos das massas niveladoras foram a resistência à abrasão, segundo a norma NBR 15312 (ABNT, 2005), e absorção de água segundo a norma NBR 15303 (ABNT, 2005). Com base nesses resultados, algumas massas niveladoras de amido foram submetidas às técnicas de FTIR e TG. O amido gelatinizado com 26N30G20AC produziu uma massa niveladora adequada para uma possível aplicação industrial, apresentando 3,14 % de perda de massa em resistência à abrasão e 17,79 % de absorção de água. A estudos para obtenção de poliuretana foram realizadas com o amido utilizado como o principal componente de polioli. As poliuretanas foram preparadas com vários teores de amido (30, 40 e 50 %) e diferentes proporções molares de -NCO/-OH e analisadas por técnicas de FTIR e TG. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas de absorção na região de 1730 e 1530 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações carbonila e C-N de uretanas. As curvas de DTG apresentaram dois picos de perdas de massa característicos de segmentos rígidos e flexíveis. Os resultados obtidos no estudo das massas niveladoras e da síntese de poliuretanas indicam que o amido possui um potencial para ambas aplicações.

Palavras-chave: Amido; esterificação; poliuretanas; massa niveladora.

ABSTRACT

In the last few decades, many academic and manufacturing researches have been made so petroleum derivative products could be replaced for vegetal derivative products. This present work is leaded to manufacturing technology in coating area with the objective to replace acrylic resin of spackling paste. Cassava starch was proposed as a substitute of acrylic resin of spackling paste. The starch is a natural polymer present in abundance in many plants and besides being cheaper, is biodegradable and has innocuous decomposition products. Chemical modifications realized in starch molecules have been made through gelatinization in the presence of a citric acid with the introduction of ester groups and with polyurethanes with the introducing of urethane linkages. To confirm the occurrence of esterification, the modified starch was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimeter (DSC). The starch was incorporated in the spackling paste formulation following the same fabrication procedure applied to acrylic spackling paste. Discriminating tests for spackling paste standardization have been made for starch spackling paste. Valued parameters in starch gelatinization were moisture content, quantity of glycerol and citric acid and pH. Spackling paste experiment has gone to abrasion resistance (ABNT NBR 15312) and water absorption (ABNT NBR 15315). Based on these results, some spackling pastes were submitted to FTIR and TG analysis. The gelatinized starch with 26N30G20AC produced a suitable spackling paste for a possible industrial appliance, showing 3,14 % of weight loss in abrasion resistance and 17,79% in water absorption. Researches to obtain polyurethane were realized with starch as the principal component of polyol. Polyurethane were prepared with several starch contents (30, 40 e 50 %) and distinct molar proportions of -NCO/-OH and analyzed by FTIR and TG. The infrared spectrum showed large absorption band in $1730 \text{ e } 1530 \text{ cm}^{-1}$ relative to carbonyl and C-N urethane bonds. The DTG curves showed two waste paste peak of rigid and flexible regiments. The results of spackling paste in this research and the polyurethane synthesis designate that starch has a potential for both applications.

Keywords: starch; esterification; polyurethane; spackling paste.

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3 OBJETIVO	27
3.1 Objetivo geral.....	27
3.2 Objetivo específico.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 MATERIAIS.....	28
4.2 METODOLOGIA	28
4.2.1 Teor de umidade de amido de mandioca	28
4.2.2 Preparação de amido de mandioca gelatinizado	30
4.2.2.1 Preparação de amido gelatinizado sem ácido cítrico	30
4.2.2.2 Preparação de amido gelatinizado com ácido cítrico e glicerol	30
4.2.3 Grau de esterificação e grau de substituição	31
4.2.4 Produção da massa niveladora	32
4.2.4.1 Determinação de pH	37
4.2.4.2 Determinação da consistência de massas	38
4.2.4.3 Determinação do teor de sólidos	39
4.2.4.4 Determinação de umidade.....	39
4.2.4.5 Determinação da resistência à abrasão de massa niveladora	39
4.2.4.6 Determinação de absorção de água na massa niveladora	40
4.2.4.7 Teste de viscosidade	41
4.2.4.8 Formação de filme	41
4.2.5 Síntese de poliuretanas de amido de mandioca.....	42
4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	44
4.2.7 Análise termogravimétrica (TG)	44
4.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	44

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 Determinação de teor de umidade do amido de mandioca	45
5.2 Caracterização de amido gelatinizado com e sem ácido cítrico	46
5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier de amido gelatinizado	46
5.2.2 Grau de esterificação e grau de substituição	55
5.2.3 Análises termogravimétricas (TG)	55
5.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	60
5.3 Testes de massa niveladora.....	61
5.3.1 Determinação da consistência de massas.....	61
5.3.2 Determinação do teor de sólidos	63
5.3.3 Determinação da porcentagem de umidade	66
5.3.4 Determinação da resistência à abrasão	69
5.3.5 Determinação de absorção de água na massa niveladora	74
5.3.6 Teste de viscosidade	77
5.3.7 Formação de filme	79
5.3.8 Espectroscopia na região infravermelho	81
5.3.9 Análises termogravimétricas	83
5.4 Síntese de poliuretanas de amido de mandioca.....	86
5.4.1 Espectroscopia no Infravermelho	86
5.4.2 Análises termogravimétricas	90
6 CONCLUSÃO	93
APÊNDICE A.....	99
APÊNDICE B.....	101
APÊNDICE C.....	104
APÊNDICE D.....	107
APÊNDICE E	110

APÊNDICE F	114
------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da (A) amilose e (B) amilopectina.	22
Figura 2 - (A) Classificação das cadeias tipo A, B e C; (B) estrutura da amilopectina formando regiões cristalinas e amorfas (Adaptado de DENARDIN, C. C., SILVA, L. P., 2009).	23
Figura 3 - Reação de Fischer entre amido e ácido cítrico (Adaptado de MENZEL, C., 2014).	25
Figura 4 - Representação esquemática entre a reação de isocianato e a hidroxila de amido (Adaptado de LI, M.C., CHO, U. R., 2013)	26
Figura 5 - Placa de policarbonato com a massa niveladora aplicada.....	40
Figura 6 - Máquina de resistência à abrasão.	40
Figura 7 - Amido gelatinizado com ácido cítrico.	46
Figura 8 - Espectro de infravermelho de amido de mandioca.	47
Figura 9 - Espectro infravermelho de filme de amido plastificado com água (26N).	47
Figura 10 - Espectro infravermelho de filme de amido plastificado com água e glicerol (26N30G).....	48
Figura 11 - Espectro de infravermelho de filme de amido modificado com ácido cítrico (26N30G10AC).	50
Figura 12 - Espectro de infravermelho de filme de amido modificado com ácido cítrico (26N30G20AC).	51
Figura 13 - Espectros de infravermelho de filmes de amido 26N30G30AC e 26N30G40AC.	51
Figura 14 - Espectro de infravermelho de filme de amido modificado com ácido cítrico (26N30G5AC).	52
Figura 15 - Espectro de infravermelho de filme de amido modificado com ácido cítrico (26N20G5AC).	53
Figura 16 - Curvas TG de amido nativo e de filmes de amido contendo 30 % de glicerol e de 0 a 40 % de ácido cítrico.	56
Figura 17 - Curva DTG de amido nativo e de filmes de amido contendo 30 % de glicerol e 0 a 40 % de ácido cítrico.....	57
Figura 18 - Curva TG de solução de amido contendo 20 e 30 % de glicerol e 5 % de ácido cítrico.....	58
Figura 19 - Curva DTG de solução de amido contendo 5 % de ácido cítrico e 20 e 30 % de glicerol.....	59

Figura 20 - Curva DSC de amido nativo.....	60
Figura 21 - Curvas DSC de amido com (A) 30 % de ácido cítrico e (B) 40 % de ácido cítrico.	60
Figura 22 – Gráfico de consistência de massas niveladoras dependente da quantidade de amido com 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH de 9 a 10.....	62
Figura 23 - Gráfico de consistência de massas niveladoras de: (A) 26 g de amido com 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH 9 a 10; (B) 26 e 22 g de amido 13,03 % de umidade em pH 8 a 8,5.....	62
Figura 24 - Gráfico de consistência de massas niveladoras de 26 g de amido com porcentagens fixas de ácido cítrico (5 e 30 %) e variáveis de glicerol em pH de 8 a 8,5.....	63
Figura 25 - Gráfico de consistência de massas niveladoras de mesma formulação em pH variável.	63
Figura 26 - Gráfico de teor de sólidos de massas niveladoras dependente da quantidade de amido com 3,83 % e 13,03 % de umidade em pH de 9 a 10.....	64
Figura 27 - Gráfico de teor de sólidos de massas niveladoras dependente da porcentagem de ácido cítrico com: (A) 26 g de amido 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH 9 a 10; (B) 26 e 22 g de amido 13,03 % de umidade em pH 8 a 8,5.	64
Figura 28 - Gráfico de teor de sólidos de massas niveladoras com porcentagens fixas de ácido cítrico (5 e 30 %) e variáveis de glicerol em pH de 8 a 8,5.	65
Figura 29 - Gráfico de teor de sólidos para massas niveladoras de mesma formulação dependente do pH final.	66
Figura 30 - Gráfico da porcentagem de umidade de massas niveladoras dependente da quantidade de amido em pH de 9 a 10.	67
Figura 31 - Gráfico da porcentagem de umidade de massas niveladoras dependente de ácido cítrico com: (A) 26 g de amido com 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH 9 a 10; (B) 26 e 22 g de amido com 13,03 % de umidade em pH 8 a 8,5.....	67
Figura 32 - Gráfico da porcentagem de umidade de massas niveladoras com porcentagens fixas de ácido cítrico (5 e 30 %) e variáveis de glicerol em pH de 8 a 8,5.	68
Figura 33 - Gráfico da porcentagem de umidade para massas niveladoras de mesma formulação dependente do pH final.	69
Figura 34 - Gráfico de resistência à abrasão de massas niveladoras dependente da quantidade de amido em pH de 9 a 10.....	69

Figura 35 - Gráfico de resistência à abrasão de massas niveladoras de: (A) 26 g de amido de 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH de 9 a 10; (B) 26 e 22 g de amido de 13,03 % de umidade em pH 8 a 8,5.	70
Figura 36 - Gráfico de resistência à abrasão de massas niveladoras dependente da porcentagem de ácido cítrico em pH de 9 a 10 (curva em preta) e pH 8 a 8,5 (curva em vermelha).....	71
Figura 37 - Gráfico de resistência à abrasão de massas niveladoras com porcentagens fixas de ácido cítrico (5 e 30 %) e variáveis de glicerol em pH de 8 a 8,5.	72
Figura 38 - Gráfico de resistência à abrasão para massas niveladoras de mesma formulação dependente do pH final.	73
Figura 39 - Gráfico de absorção de água em função do teor de ácido cítrico de amido com 3,93 % (curva em preta) e 13,03 % de umidade (curva em vermelha) em pH de 9 a 10.....	74
Figura 40 - Massa niveladora 26S30G10AC ^a após o teste de absorção de água.	75
Figura 41 - Gráfico de absorção de água em função do teor de ácido cítrico em pH de 9 a 10 (curva em preta) e pH de 8 a 8,5 (curva em vermelha).	76
Figura 42 - Gráfico de absorção de água em função da quantidade de amido e teor de ácido cítrico em pH de 9 a 10 (curva em preta) e pH de 8 a 8,5 (curva em vermelha).....	76
Figura 43 - Gráfico de absorção de água com porcentagens de ácido cítrico fixas (5 e 30 %) em função do teor glicerol em pH de 8 a 8,5.....	77
Figura 44 - Gráfico de absorção de água de massa niveladora de amido de formulação 26N30G20AC em função do pH.	77
Figura 45 - Filme de amido 26N30G10AC ^a	79
Figura 46 - Filmes de amido 26N30G20AC ^a , 26N30G30AC ^a e 26N30G30AC ^c	79
Figura 47 - Filmes de amido 26N30G40AC ^a e 26N30G5AC ^a	80
Figura 48 - Filmes de amido 26N10G30AC ^c , 26N30G10AC ^c e 26N30G20AC ^c	80
Figura 49 - Filmes de amido 26N30G40AC ^c e 26N30G5AC ^c	80
Figura 50 - Filmes de amido 26N20G5AC ^c , 26N10G5AC ^c e 26N20G30AC ^c	81
Figura 51 - Espectro de infravermelho das massas niveladoras (A) 26N20G5AC ^c e (B) 26N30G5AC ^c ; ^a = pH de 9 a 10, ^c = pH de 8 a 8,5.....	81
Figura 52 - Espectro de infravermelho das massas niveladoras (A) 26N30G20AC ^a e (B) 26N30G20AC ^c ; ^a = pH de 9 a 10, ^c = pH de 8 a 8,5.	82
Figura 53 - Espectro de infravermelho de massa niveladora 26N30G30AC ^c ; ^c = pH de 8 a 8,5.	82

Figura 54 - Curvas TG para amostras de amido nativo e massas niveladoras de amido modificado com ácido cítrico; ^c = pH na faixa de 8 a 8,5; ^a = pH na faixa de 9 a 10.....	84
Figura 55 - Curvas de DTG para amido nativo e massas niveladoras de amido modificado com ácido cítrico; ^c = pH na faixa de 8 a 8,5; ^a = pH na faixa de 9 a 10.....	85
Figura 56 - Espectros infravermelhos de poliuretanas: (A) amido 30-034 e (B) amido 40-034.	87
Figura 57 - Espectros infravermelhos de poliuretanas de: (A) amido 50-034 e (B) amido 50-012.....	87
Figura 58 - Curvas TG de amido nativo e de poliuretanas de amido.	90
Figura 59 - Curvas de DTG de amido nativo e poliuretanas de amido.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massas das amostras para determinação de teor umidade do amido.	29
Tabela 2 - Massas de amostras de amido nativo para retirar água.	30
Tabela 3 - Valores das massas de amostras e volumes de DMSO, NaOH e HCl para determinação de %GE e %GS.	32
Tabela 4 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido com teor de umidade 3,93 %.	34
Tabela 5 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido com teor de umidade 13,03%.	34
Tabela 6 - Massas niveladoras a partir de soluções gelatinizadas de amido (26g) com teor de umidade de 3,93 %, glicerol e ácido cítrico.	35
Tabela 7 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido (26 g) com teor de umidade de 13,03%, glicerol e ácido cítrico na faixa de pH final de 9 a 10.	35
Tabela 8 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido (26 g) com teor de umidade de 13,03%, glicerol e ácido cítrico na faixa de pH final de 8 a 8,5.	36
Tabela 9 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido (22 g) com teor de umidade de 13,03 %, glicerol e ácido cítrico na faixa de pH final de 8 a 8,5.	36
Tabela 10 - Massas niveladoras a partir de soluções gelatinizadas de amido com porcentagem fixa de ácido cítrico e variável de glicerol.	37
Tabela 11 - Massas niveladoras de mesma formulação em pH final diferente.	37
Tabela 12 - Quantidades de reagentes utilizados para síntese de poliuretana.	43
Tabela 13 - Teor de umidade calculado para as amostras de amido.	45
Tabela 14 - Teor de umidade calculado para amostras de amido em béqueres.	45
Tabela 15 - Bandas de infravermelho característico de amido nativo.	49
Tabela 16 - Bandas de absorção característica de amido e de ésteres.	54
Tabela 17 - Grau de esterificação e de substituição de soluções de amido modificado.	55
Tabela 18 – Temperaturas, porcentagens de massa perdida e resíduos do evento de decomposição do amido nas soluções gelatinizadas de amido com ácido cítrico e suas respectivas massas perdidas.	58
Tabela 19 - Parâmetros de gelatinização de amido nativo e amido com ácido cítrico.	61
Tabela 20 - Valores de viscosidade das amostras de soluções de amido variando a porcentagem de ácido cítrico.	78

Tabela 21 - Valores de viscosidade das amostras de soluções de amido variando a porcentagem de glicerol.	78
Tabela 22 - Valores de viscosidade das amostras de soluções de amido variando a porcentagem de glicerol.	79
Tabela 23 - Valores das temperaturas (°C) e perdas de massa (%) do evento da decomposição de amido atribuídos para as massas niveladoras e amido nativo.....	86
Tabela 24 - Bandas de absorção de amido de mandioca e poliuretana.....	88
Tabela 25 - Parâmetros de TG de poliuretanas de amido	92
Tabela 26 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade do amido.	99
Tabela 27 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e o teor de umidade do amido.....	99
Tabela 28 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.	100
Tabela 29 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.	100
Tabela 30 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras fixando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.	100
Tabela 31 - Valores de consistência de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade de amido.	101
Tabela 32 - Valores de consistência de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e de umidade do amido.....	101
Tabela 33 - Valores de consistência de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.	102
Tabela 34 - Valores de consistência das massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.	102
Tabela 35 - Valores de consistência de massas niveladoras variando o pH final.	103
Tabela 36 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade do amido.	104
Tabela 37 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e de umidade do amido.....	104
Tabela 38 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.	105

Tabela 39 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.	105
Tabela 40 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando o pH.	106
Tabela 41 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade do amido.	107
Tabela 42 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e de umidade do amido.	108
Tabela 43 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.	108
Tabela 44 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.	109
Tabela 45 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando o pH.	109
Tabela 46 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade de amido.	110
Tabela 47 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e de umidade do amido.	111
Tabela 48 - Valores de resistência à abrasão para massas niveladoras nas faixas de pH de 8 a 9 e de 9 a 10.	111
Tabela 49 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.	112
Tabela 50 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.	112
Tabela 51 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando o pH.	113
Tabela 52 - Valores de absorção de água de massa niveladora variando as porcentagens de ácido cítrico e de teor de umidade do amido.	114
Tabela 53 - Valores de absorção de água de massas niveladoras de amido nas faixas de pH de 8 a 8,5 e de 9 a 10.	114
Tabela 54 - Valores de absorção de água de massa niveladora variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.	115
Tabela 55 - Valores de absorção de água de massa niveladora contendo 5 % de ácido cítrico e de 10 a 30% de glicerol.	115
Tabela 56 - Valores de absorção de água de massa niveladora contendo 30 % de ácido cítrico e de 10 a 30% de glicerol.	115

Tabela 57 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando o pH.	116
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DMSO – Dimetilsulfóxido.

NaOH – Hidróxido de sódio.

HCl – Ácido clorídrico

AC – Ácido Cítrico.

G – Glicerol.

N – Amido com 13,03 % de umidade.

S – Amido com 3,93 % de umidade.

GE – Grau de esterificação.

GS – Grau de substituição.

NH₄OH – Hidróxido de amônio.

MDI – Difenilmetano diisocianato.

PEG – Polietilenoglicol.

TG – Análise Termogravimétrica.

DTG – Derivada primeira de Análise Termogravimétrica.

DSC – Calorimetria diferencial exploratória.

FTIR – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier.

DP – Grau de polimerização.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o aumento da preocupação com a sustentabilidade ambiental alinhado às perspectivas de esgotamento das reservas de petróleo, tem direcionado e intensificado as pesquisas em direção às buscas por fontes renováveis. Um dos grandes focos das pesquisas é o desenvolvimento de biomateriais poliméricos provenientes de fontes renováveis em substituição dos polímeros provenientes de petróleo. O processamento dos produtos de petróleo produz resíduos de difícil degradação gerando impacto ambiental. Entre as fontes renováveis disponíveis, o amido nativo, também denominado de amido pristino, tem maior destaque por causa do seu baixo custo para obtenção, abundância e produtos de decomposição (SHI, R., *et al.*, 2007; BARIZON, L. A., 2013).

O amido nativo compõe várias fontes de plantas, tais como o trigo, milho, arroz, batata, mandioca, etc. Os amidos das fontes vegetais diferem-se entre si pela composição, estrutura e propriedades e que o torna adequado para várias aplicações. Entre essas fontes, o amido de mandioca foi selecionado para o desenvolvimento deste trabalho. A mandioca, sob o ponto de vista climático, é cultivada em áreas tropicais, onde o solo é propício. O Brasil ocupa o segundo lugar no *ranking* mundial de produção de mandioca. Para o *ranking* nacional, o estado de Mato Grosso do Sul ocupa o segundo lugar de produção de mandioca (BEMILLER, J., WHISTLER, R., 2009; SANTOS, T. P. R., 2016).

O amido nativo é sensível a água devido a sua natureza e apresenta propriedades frágeis. Para melhorar essas propriedades, é necessário que ocorra a modificação no amido para que seu produto final adquira propriedades adequadas de acordo com sua funcionalidade. Os principais tipos de modificação empregados são as químicas, físicas e enzimáticas, ou a combinação delas (OLSSON, E., *et al.*, 2013; SANTOS, T. P. R., 2016).

A modificação química é um processo que causa mudança na estrutura química do amido e as mais empregadas são as derivatizações como o *cross-linking*, eterificação, esterificação, *grafting*, mistura física com poliuretanas, etc. A derivatização química é uma das soluções para tornar o amido mais hidrofóbico. A modificação física está relacionada ao conceito de “tecnologia verde” para aplicações ecológicas. Entre as modificações físicas, a mais adotada é o processo de gelatinização. A combinação da modificação física e química tem sido empregada para gerar novos produtos com estruturas e propriedades distintas. As principais áreas de aplicação desses produtos são as indústrias de papel, têxteis, adesivos,

revestimentos, alimentos, farmacêuticas e de plásticos (FANG, J. M., *et al.*, 2001; BEMILLER, J., WHISTLER, R., 2009; ZHU, F., 2015).

O amido pré-gelatinizado é um produto de modificação física e é obtido por meio de métodos como extrusão, *drum dryer* e *spray dryer*. O amido esterificado é obtido por meio da modificação química do amido natural, tal como introdução de cadeias longas de grupos alquilas ou por *melt blending* com ácidos orgânicos. O amido apresenta um comportamento termoplástico na presença de plastificantes. Os plastificantes são incorporados na matriz polimérica para aumentar a flexibilidade, adesividade e processabilidade do produto final (SHI, R., *et al.*, 2007; ZHU, F., 2015).

As poliuretanas são materiais poliméricos com ligações uretânicas e são sintetizadas por policondensação entre isocianatos e polióis. As adições de amido em polímeros sintéticos reforçam as propriedades mecânicas e resistência à água do produto. Vários métodos têm sido empregados na síntese de poliuretana de amidos e os mais usuais são blendas com polímeros sintéticos hidrofóbicos, blendas de poliuretanas pré-poliméricas e amido termoplástico, etc. As principais áreas de aplicação de poliuretanas são fibras, dispositivos médicos, adesivos, revestimentos, elastômeros, etc. (KIM, D., *et al.*, 2007a; ZIA, F., *et al.*, 2015).

Dentro deste contexto, a combinação das modificações químicas e físicas no amido de mandioca apresenta-se como uma alternativa promissora em relação à substituição de polímeros derivados de petróleo. Adicionalmente, o custo é outro fator relevante considerando que o preço da tonelada de resina acrílica é R\$ 3.600,00 (BR Tintas LTDA) e o preço da tonelada da fécula de mandioca é R\$ 2.545,32 em 28-07-2017 (CEPEA). Este trabalho usa o método de gelatinização e esterificação do amido de mandioca para produzir um amido termoplástico que seja adequado à aplicação na construção civil. A síntese de poliuretana foi feita para analisar a viabilidade do uso de amido como principal componente poliols. Este trabalho é inédito, pois utiliza o amido de mandioca como substituto da resina acrílica presente na formulação de massa niveladora.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O amido é um dos principais componentes polissacarídicos presente em plantas. Ele é encontrado em maior quantidade em raízes, tubérculos e sementes, onde pode ser facilmente extraído em alta pureza. O amido é constituído de resíduos de glicose e pode ser considerado como uma condensação polimérica de glicose, consistindo de unidades de anidroglicose. As unidades de anidroglicose contêm um grupo hidroxila primário no carbono 6 e grupos hidroxilas secundário no carbono 2 e 3. O amido apresenta grande quantidade de grupos hidroxilas, os quais tendem a atrair um ao outro por meio de ligações de hidrogênio entre as moléculas adjacentes impedindo a dissolução do amido em água fria. A presença de grupos hidroxilas também fornece propriedade hidrofílica ao amido (BEYNUM, G. M. A., ROELS, J. A., 1985).

As unidades de anidroglicose são ligadas por meio do carbono 1, denominada de ligação glicosídica. As ligações glicosídicas $\alpha(1,4)$ compõe a cadeia polimérica linear, denominada de amilose (Figura 1 A). A mistura de ligações $\alpha(1,4)$ e ligações $\alpha(1,6)$ compõe a cadeia polimérica ramificada denominada de amilopectina (Figura 1 B). Ambos os polímeros estão ordenados e compactados sob a forma de grânulos e que os formatos e tamanhos diferem a partir da fonte de obtenção. Quando observados sob a luz polarizada, os grânulos de amido nativo mostram uma “cruz de malta”. Isso é devido ao fenômeno de birrefringência atribuído ao alto grau de organização molecular. O amido de mandioca possui em média 83 % de amilopectina e 17 % de amilose. As quantidades e proporções de amilose e amilopectina relatadas na literatura podem diferir de autor para autor. Essa diferença pode ser atribuída aos procedimentos e técnicas utilizadas para a determinação de teor de cada polímero (BEYNUM, G. M. A., ROELS, J. A., 1985; SINGH, N., *et al.*, 2003; SANTOS, T. P. R., 2016).

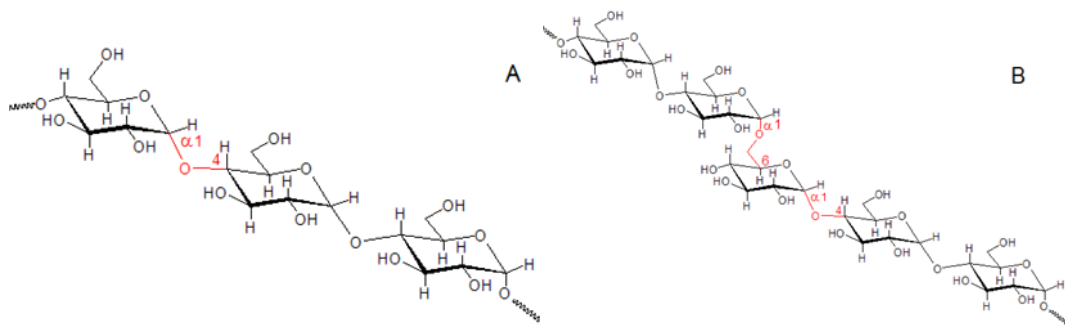


Figura 1 - Estrutura química da (A) amilose e (B) amilopectina.

Os grânulos de amido são organizados em regiões de maior e menor organização e regiões amorfas, a transição entre elas é gradual (figura 2 B). As cadeias de amilopectina interagem uma com as outras e com moléculas de água para formar duplas hélices que compõem a região cristalina do grânulo (figura 2 C). Essa região cristalina é dividida em padrão de difração do tipo A, B e C (figura 2A), caracterizada pela técnica de difração de raio-X. Os padrões de raio-X diferem pelo comprimento das cadeias ramificadas e originam as diferenças no empacotamento na forma de dupla hélice. As cadeias tipo A não são ramificadas e possuem comprimento de 12 a 16 unidades de glicose, as quais estão ligadas às cadeias do tipo B. As cadeias do tipo B tem comprimento de 20 a 140 unidades de glicose e as de tipo C tem comprimento que varia de 10 a 130 unidades de glicose. As cadeias tipo C apresentam um grupo redutor terminal e é composta por uma mistura de cadeias tipo A e B (DENARDIN, C. C., SILVA, L. P., 2009; SANTOS, T. P. R., 2016).

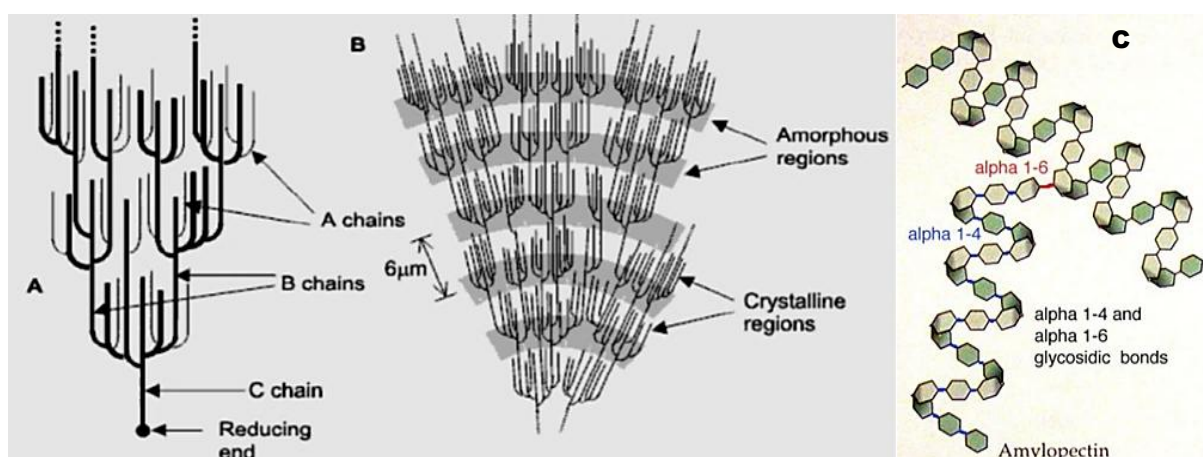


Figura 2 - (A) Classificação das cadeias tipo A, B e C; (B) estrutura da amilopectina formando regiões cristalinas e amorfas (Adaptado de DENARDIN, C. C., SILVA, L. P., 2009).

As cadeias de amilose de maior comprimento participam da dupla hélice com a amilopectina e as de menor comprimento localizam-se na periferia podendo ser lixiviadas para fora do grânulo. A região amorfa é composta por amilose, onde a cadeia polimérica pode se dobrar ou conter múltiplas ramificações evitando a formação de estruturas ordenadas. Além desses polímeros, os grânulos de amido contêm pequenas quantidades de proteínas, matéria graxa, fosfolípídeos e traços de matéria inorgânica (BEYNUM, G. M. A., ROELS, J. A., 1985; MENZEL, C., 2014).

O amido é insolúvel em água fria devido à sua cristalinidade. Quando o amido é aquecido em excesso de água, a estrutura cristalina é rompida e as moléculas de água interagem com as moléculas de amido por meio de ligações de hidrogênio causando o

inchamento granular. Com o aquecimento contínuo, a ordem cristalina se colapsa provocando mudanças irreversíveis nas propriedades como a perda de birrefringência, perda da ordem cristalina, dissociação das duplas hélices e solubilização do amido. Esse conjunto de eventos é denominado de gelatinização. A gelatinização ocorre primeiramente nas regiões amorfas, onde as ligações de hidrogênio são mais fracas, se estendendo para as regiões mais cristalinas. A gelatinização pode ser investigada por meio da técnica de DSC (calorimetria diferencial exploratória). A temperatura e a entalpia de gelatinização pode ser relacionada com o grau de cristalinidade do amido, isto é, a alta temperatura de gelatinização é relacionada ao amido com alto grau de cristalinidade (SINGH, N., *et al.*, 2003).

As pesquisas relacionadas ao amido são crescentes por causa da sua abundância, baixo preço e é derivado de uma fonte renovável. Apesar dessas vantagens, a utilização do amido natural é limitada por causa da sua baixa resistência à umidade, fragilidade e incompatibilidade com outros polímeros hidrofóbicos. Uma das desvantagens do amido é a retrogradação que pode ocorrer durante o armazenamento e influenciar na qualidade do produto final derivado do amido. A retrogradação é o processo em que o amido retorna para uma condição cristalina e insolúvel a partir de um estado amorfo. O polímero de amilose é considerado principalmente o responsável pela retrogradação, pois as moléculas podem se realinhar paralelamente uma a outra de modo que um maior número de grupos hidroxilas de uma cadeia esteja próximo aos da cadeia adjacente. Quando isso ocorre, os grupos hidroxilas interagem por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares e causa a formação de agregados que são insolúveis em água. O polímero de amilopectina retrograda menos do que o de amilose por causa da sua estrutura ramificada que inibe a interação dos grupos hidroxilas de cadeias adjacentes. Somente em condições de alta concentração de amido ou baixa temperatura é que a amilopectina contribui moderadamente no processo de retrogradação (BEYNUM, G. M. A., ROELS, J. A., 1985; SANTAYANON, R., WOOTTHIKANOKKHAN, J., 2003; KRYAZHEV, V. N., ROMANOV, V. V., SHIROV, V. A., 2011; MENZEL, C., 2014)

As modificações químicas, físicas, enzimáticas ou a combinação delas foram desenvolvidas para superar esses problemas e para que o amido adquira novas propriedades para aplicações desejadas. As modificações químicas são possíveis de serem realizadas devido aos grupos hidroxilas presentes nas posições 2, 3 e 6 do anel, que podem sofrer reações químicas com a inclusão de um grupo funcional. O tipo e o número de grupos funcionais introduzidos no produto dependem das condições de reação, fonte de amido,

quantidade e tipo de substituinte (SANTAYANON, R., WOOTHKANOKKHAN, J., 2003; KRYAZHEV, V. N., ROMANOV, V. V., SHIROV, V. A., 2011; MENZEL, C., 2014).

O amido apresenta um comportamento de termoplasticidade na presença de plastificantes, tal como glicerol, sob determinadas condições. Entretanto, o uso do glicerol não previne a retrogradação (recristalização) do amido e outro reagente é necessário, tal como o ácido cítrico. O ácido cítrico exercerá duas funções de plastificante: interno e externo. A ação de agente plastificante interno é devido ao rompimento das ligações inter e intramoleculares do amido e a externa gera maior flexibilidade no filme e revestimento. Na estrutura do ácido cítrico há 3 grupos ácidos carboxílicos, os quais podem reagir com os grupos hidroxilas do amido por meio de uma reação de esterificação de Fischer, catalisadas por uma redução de pH ou adição de ácido de Lewis (Figura 3). A reação entre o amido e o ácido cítrico pode formar mono, di e/ou triésteres, sendo este último improvável de ocorrer (SHI, R., *et al.*, 2007; MENZEL, C., 2014)

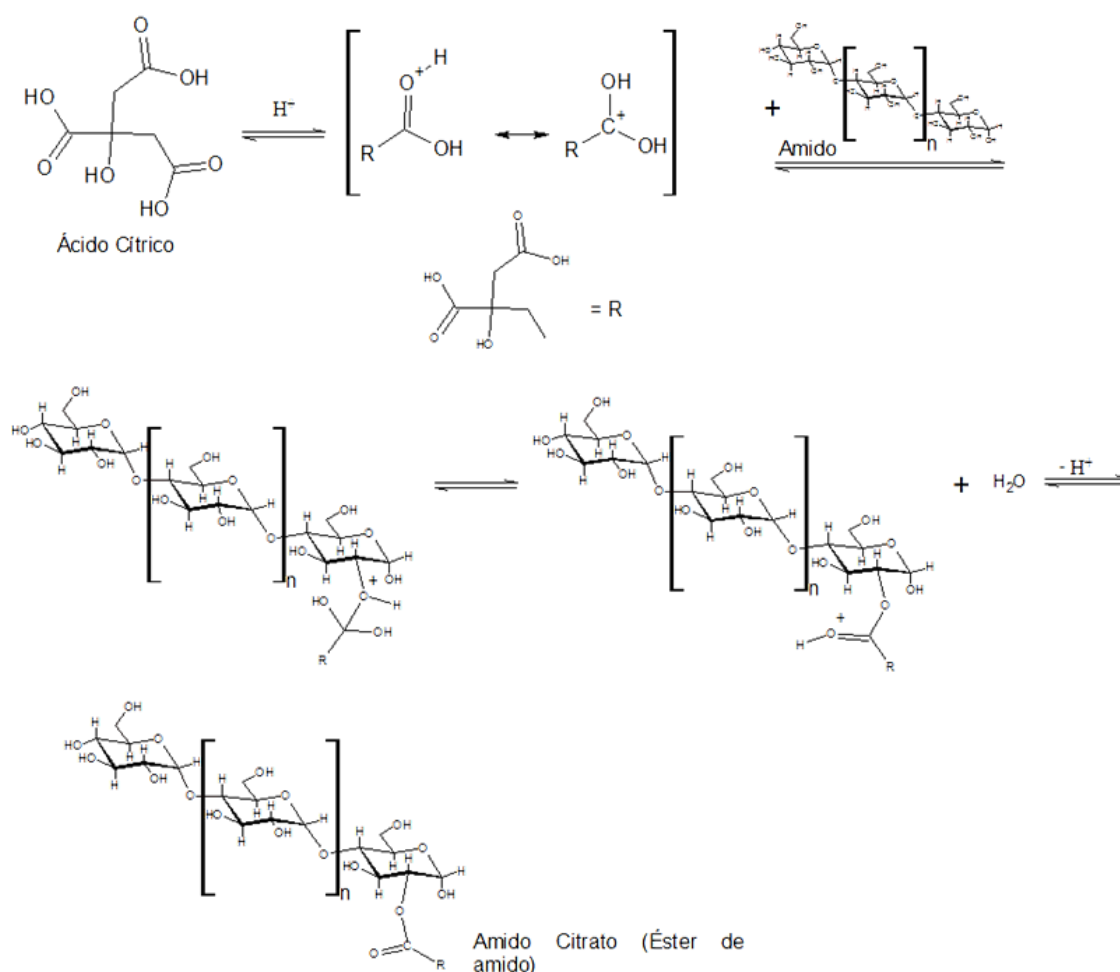


Figura 3 - Reação de Fischer entre amido e ácido cítrico (Adaptado de MENZEL, C., 2014).

Uma reação indesejada que ocorre durante a esterificação é a hidrólise do amido. O amido é hidrolisado em pH baixo e alta temperatura. Durante a hidrólise, o oxigênio glicosídico é protonado e uma molécula de água é adicionada de modo a obter um grupo açúcar redutor, o que ocasiona a difusão e permeabilidade dos filmes de amido, a qual permite a adsorção de gases (MENZEL, C., 2014).

Dentre as possíveis modificações químicas para alterar as propriedades do amido, a obtenção da poliuretana tem se tornado, atualmente, o foco de muitas pesquisas devido às características do produto final. A poliuretana é um material polimérico com uma ampla gama de propriedades físicas e químicas e adaptado de várias maneiras de modo a satisfazer as demandas das tecnologias. As misturas de amido natural em poliuretana são limitadas devido à hidrofilicidade do amido e não são adequadas para aplicações em revestimentos ou adesivos. Um grande número de pesquisas é realizado para que o amido natural reaja com os isocianatos, devido à interação entre o grupo isocianato e os grupos hidroxilas disponíveis do amido (Figura 4). Os isocianatos mais utilizados são o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI). Os isocianatos são usados para reagir com polióis de baixo peso molecular e polióis de polímeros naturais a fim de melhorar as propriedades mecânicas da poliuretana. Portanto, este trabalho propõe a síntese de amido modificado por meio da gelatinização com agentes plastificantes e isocianatos, para serem aplicados na formulação da massa niveladora com a finalidade de obter um material inédito com as mesmas características e propriedades de resinas acrílicas, como a adesividade, resistência e formação de filme (LU, Y. *et al.* 2005; LENG, Y., *et al.*, 2011; YANG, D. Y. *et al.*, 2012).

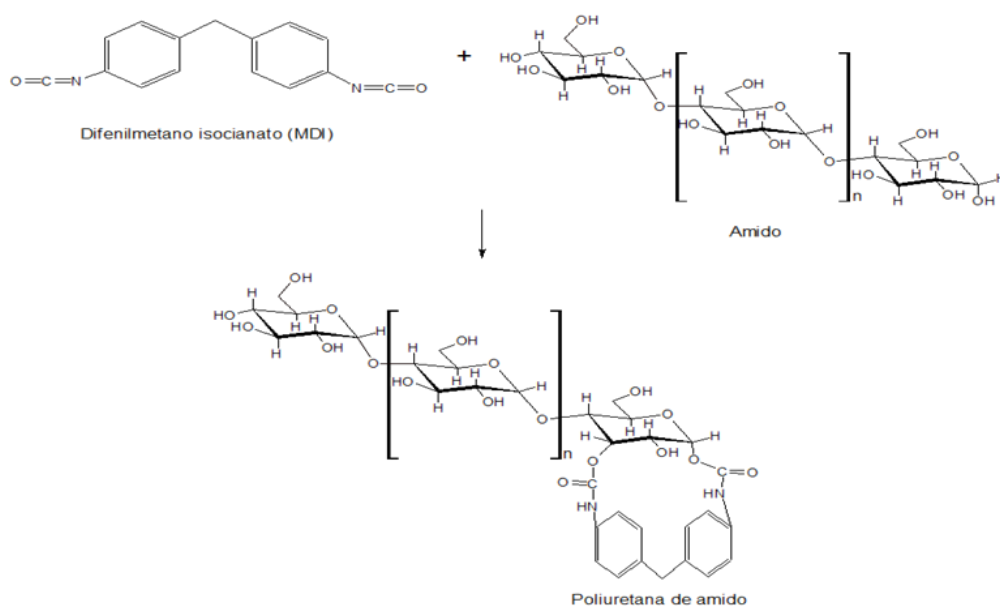


Figura 4 - Representação esquemática entre a reação de isocianato e a hidroxila de amido (Adaptado de LI, M.C., CHO, U. R., 2013)

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

Preparar amidos modificados a partir de amido de mandioca para obter um material polimérico com propriedades adequadas à aplicação em massas niveladoras, em substituição à resina acrílica.

3.2 Objetivo específico

- Preparar e caracterizar o amido modificado, a partir da reação do amido natural com ácido cítrico, por meio de técnicas de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e avaliar o grau de esterificação e substituição do amido.
- Avaliar e comparar a influência do teor de ácido cítrico, pH, teor de umidade e quantidade de amido, os quais são estabelecidos como parâmetros, em relação ao desempenho da formulação da massa niveladora.
- Caracterizar as massas niveladoras produzidas com amido em relação ao seu desempenho em uso por ensaios de resistência a abrasão e absorção de água.
- Sintetizar e caracterizar as poliuretanas de amido por meio de técnicas de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TG) para ser usada na formulação da massa niveladora, em substituição à resina acrílica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Reagentes: fécula de mandioca (*Coopasul – Cooperativa Agrícola Sul Matogrossense*), glicerol (*Dinâmica*), ácido cítrico anidro (*Dinâmica*), água destilada, polietilenoglicol 400 (*Vetec*), difenilmetano diisocianato (*Vetec*), dimetilsulfóxido (*Synth*), hidróxido de sódio (*Cinética Química*), ácido clorídrico (*Cromato Produtos Químicos*), nitrito de sódio, anti-espumante, bentonita, parafina, dispersante, bactericida, hidróxido de amônio, espessante, aguarrás, dolomita e álcool etílico.

Materiais e equipamentos: béquer 3000 mL, béquer 2000 mL, béquer 1000 mL, proveta de 250 mL, proveta de 10 mL, espátula, termômetro, dessecador, chapa de aquecimento (*Fisatom* modelo 752), misturador (*Fisatom* modelo 713), balança semi-analítica (*Digimed* Kn4000), balança semi-analítica com precisão de 0,01 g (*Gehaka* Bk-4000 ii), furadeira de bancada (*Ferrari* modelo Fg 13b), ph-metro (*Gehaka* Pg1400), estufa (*Ethik-ethiktechnology*), analisador de umidade (*Gehaka* Iv3100), máquina de resistência à abrasão (*Erichsen Speed iv tkb*), viscosímetro (*Myr VK 2000*), máquina extensora de tinta (*TKV Speed I*) molde de aço inoxidável 430,0 x 170,0 x 1,5 mm, placa de polycarbonato de dimensão 430 x 160 x 4 mm, lixa para massa nº 100, duas placas de vidro de 200 x 150 x 8 mm, peso de 2 kg, cronômetro, régua, espátula triangular para massa niveladora com largura de 80 mm e fita adesiva.

4.2 METODOLOGIA

O método aplicado neste trabalho tem caráter tecnológico visando a possível substituição da resina acrílica por amido de mandioca. O trabalho foi feito de modo exploratório que servirão de base para trabalhos futuros mais aprofundados.

4.2.1 Teor de umidade de amido de mandioca

O cálculo de teor de umidade é feito pela equação 1.

$$Um(\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{m_2} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde m_2 é a massa de amido pesada antes da secagem em estufa e m_3 é a massa de amido desidratado.

Procedimento A - A determinação da porcentagem de umidade do amido de mandioca foi realizada em triplicata em três cadinhos de porcelana, os quais foram secos em uma estufa na faixa de temperatura de 100-105 °C durante 2 h. Após este tempo, os cadinhos de porcelana foram resfriados dentro de um dessecador, pesados e anotadas as suas respectivas massas (m_{cadinho}). Em cada cadinho foi colocada uma quantidade de amido de mandioca (m_2) e anotada suas respectivas massas conforme a tabela 1.

Tabela 1 - Massas das amostras para determinação de teor umidade do amido.

Cadinho	m_{cadinho} (g)	m_2 (g)
1	35,90	3,19
2	24,84	3,01
3	24,04	3,08

Em seguida, os cadinhos contendo as amostras foram colocados dentro da estufa durante 8 h em temperatura constante de 100-105 °C. Após este tempo, os cadinhos de porcelana foram resfriados dentro de um dessecador e colocados novamente dentro da estufa. A operação de aquecimento-resfriamento foi repetida até que a massa de cada cadinho com a amostra fosse mantida constante. A quantidade de amido desidratado contida nos cadinhos de porcelana foi anotada (m_3).

Procedimento B - O mesmo procedimento acima descrito foi feito para quantidades maiores de amido a fim de retirar o máximo de teor de umidade possível. Os recipientes usados foram béqueres de 250 mL, os quais foram secos em estufa em uma temperatura de 100-105 °C durante 2 h, resfriados em dessecador e anotado as suas respectivas massas ($m_{\text{béquer}}$). Em seguida, foram pesadas as amostras de amido (m_2) e colocadas dentro da estufa a uma temperatura de 100-105 °C durante 8 h. Após isto, as amostras foram resfriadas no dessecador e colocadas novamente dentro da estufa. A operação de aquecimento-resfriamento foi feita até que o peso das amostras se mantivesse constante. A quantidade de amido desidratado contida em cada béquer foi anotada (m_3). Os experimentos foram feitos em duplicata.

Tabela 2 - Massas de amostras de amido nativo para retirar água.

Amostras	m _{béquer} (g)	m ₂ (g)
1	143,24	180,80
2	187,66	246,86

4.2.2 Preparação de amido de mandioca gelatinizado

4.2.2.1 Preparação de amido gelatinizado sem ácido cítrico

Em um béquer de 3000 mL foi pesada uma quantidade de 35,00 g de amido de mandioca em uma balança semianalítica (*Digimed* Kn4000). Em seguida, foi medido um volume de 800 mL de água destilada com uma proveta de 250 mL e anotado a massa correspondente ao volume medido. Depois, o volume de água foi vertido sobre o béquer contendo o amido. Após isto, a solução de amido foi aquecida até uma faixa de temperatura de 80-85 °C, a qual corresponde à gelatinização do amido de mandioca, em uma chapa de aquecimento (*Fisatom* modelo 752), sob agitação constante do misturador (*Fisatom* modelo 713). A solução de amido foi mantida nesta faixa de temperatura durante 15 min e então foi deixada resfriar até a temperatura ambiente (25 °C). Ao todo foram feitas 10 soluções de amido gelatinizado, das quais 5 foram feitas com amido de teor de umidade 3,93 % e 5 com teor de umidade 13,03 %, e cada uma foi incorporada na formulação de sua respectiva massa niveladora. A quantidade de água destilada (800 mL) foi fixa para a síntese de soluções de amido gelatinizado.

4.2.2.2 Preparação de amido gelatinizado com ácido cítrico e glicerol

O procedimento experimental descrito na seção anterior (4.2.2.1) foi o mesmo utilizado para preparar amido gelatinizado com ácido cítrico como agente modificador. Em um béquer de 3000 mL foi pesada uma massa de amido de 35 g em uma balança semianalítica (*Digimed* Kn4000). Em seguida, foi adicionado glicerol, ácido cítrico e água destilada, respectivamente. O volume de água destilada adicionado foi de 800 mL e sua respectiva massa foi anotada. Após isto, a solução de amido foi aquecida até a faixa de temperatura de 80-85 °C em uma chapa de aquecimento (*Fisatom* modelo 752). A solução de amido foi mantida nesta faixa de temperatura durante 15 min sob agitação constante do misturador (*Fisatom* modelo 713). Depois, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e utilizada para a próxima etapa, a produção de massa niveladora. A quantidade de água destilada (800 mL)

foi fixa para a preparação de soluções de amido gelatinizado. A proporção de glicerol e ácido cítrico foi variada de 10 a 30 % e de 5 a 40 % m/m, respectivamente, em relação à massa de amido base seca. Foram feitas dezesseis soluções de amido de mandioca gelatinizado, das quais quatro continham amido de mandioca com teor de umidade 3,93 % e doze com teor de umidade 13,03 %, com quantidades fixas de glicerol (30 %) e variáveis de ácido cítrico (10-40 %). Também foram feitas mais seis soluções de amido gelatinizado com quantidades variáveis de glicerol (10-30 %): três continham quantidades fixas de ácido cítrico de 5 % e três de 30 %. Ao todo foram feitas 22 soluções de amido gelatinizado com água destilada, glicerol e ácido cítrico e cada uma foi usada na produção de massa niveladora.

4.2.3 Grau de esterificação e grau de substituição

Para melhor identificação das soluções de amido gelatinizado e suas respectivas massas niveladoras, um sistema de siglas foi adotado. Esse sistema foi montado com base nas quantidades de reagentes utilizados na preparação de amido gelatinizado. A sigla foi montada em:

pN(ouS), qG e rAC^{a(b, c ou d)}

Onde p corresponde à quantidade em gramas de amido

q e r correspondem às porcentagens de reagentes (m/m) de glicerol e ácido cítrico, respectivamente, em relação a massa de amido base seca

S corresponde ao amido com teor de umidade 3,93 % e N com teor de umidade 13,03 %¹

G corresponde ao glicerol

AC corresponde ao ácido cítrico

^a, ^b, ^c e ^d correspondem à faixa de pH de: 10 a 9; de 9 a 8,5; de 8,5 a 8 e abaixo de 8 da massa niveladora produzida.

O procedimento experimental para a determinação de grau de esterificação e de substituição para as soluções de amido com ácido cítrico foi feito por meio de titulação com dimetilsulfóxido (DMSO), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), proposto por Shi *et al.* (2007).

¹ Os valores de teor de umidade do amido de 3,93 % e 13,03 % foram obtidos a partir do procedimento experimental descrito na seção 4.2.1.

Cada amostra foi dissolvida em DMSO (*Synth*) em um béquer de 250 mL, separadamente. Em cada béquer, foi adicionado NaOH 0,089 M (*Cinética Química*) padronizado em excesso para esterificação da amostra. Em seguida, foi feito a titulação com HCl 0,079M (*Cromato Produtos Químicos*). O grau de esterificação foi determinado pela equação 2.

$$GE = [(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - (V_{HCl} \times N_{HCl})] \times M \times 100/m \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

V_{NaOH} e V_{HCl} são os volumes (L) de NaOH e HCl, respectivamente; N_{NaOH} e N_{HCl} são as concentrações das soluções de NaOH e HCl em mol.L^{-1} ; M é a massa molar de uma unidade de anel de glicose que é substituído por ácido cítrico e seu valor é de 174 g.mol^{-1} e m é a massa (g) da amostra. O grau de substituição foi calculado pela equação 3.

$$GS = \frac{162 \times A}{1 - (M \times A)} \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que A é o número de mols de NaOH que reagiu com 1 g substituto e 162 é a massa molar de uma unidade de anel de glicose. As massas e volumes dos reagentes utilizadas no teste estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Valores das massas de amostras e volumes de DMSO, NaOH e HCl para determinação de %GE e %GS.

Amostra	Massa da amostra (g)	V_{DMSO} (L)	V_{NaOH} (L)	V_{HCl} (L)
26N30G10AC	0,28	0,01	0,01	0,0087
26N30G20AC	0,29	0,01	0,015	0,0086
26N30G30AC	0,32	0,01	0,015	0,0094
26N30G40AC	0,31	0,01	0,015	0,0086

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; V_{DMSO} = volume de DMSO; V_{NaOH} = volume de NaOH; V_{HCl} = volume de HCl.

4.2.4 Produção da massa niveladora

O procedimento experimental para a produção de massa niveladora à base de resina acrílica foi o mesmo utilizado para as massas niveladoras à base de amido gelatinizado. A massa niveladora contém no máximo 1,8 % de solução de resina acrílica 50 % sólidos.

Teoricamente, em 100 g de massa niveladora contém 0,9 g de sólidos. Com base nisto, para uma massa de 2000 g de massa niveladora, é necessária uma quantidade de 18 g de amido base seca, isto é, descontando o teor de umidade. Esta quantidade de amido foi a base para a incorporação de amido gelatinizado na formulação da massa niveladora.

Um balde plástico de 3000 mL foi utilizado como recipiente para produção de massa niveladora. Inicialmente, seu peso foi tarado. Em seguida, foi adicionada a solução de amido gelatinizado, a qual corresponde a 18 g de amido base seca, e anotada sua respectiva massa. A massa de água contida na solução de amido gelatinizado foi descontada na quantidade total (g) de água adicionada na formulação da massa niveladora. A solução de amido gelatinizado foi colocada sob agitação constante a uma rotação de 1100 rpm em uma furadeira de bancada. Depois, foram adicionados os reagentes nesta ordem conforme a formulação: água, 0,02% nitrito de sódio, 0,02% anti-espumante, 0,5% bentonita, 0,1% solução parafina, 0,05% dispersante, 0,1% bactericida, 0,20% hidróxido de amônio, 0,83% espessante, 0,1% aguarrás e 67,00% dolomita. Após isto, a mistura foi mantida sob agitação constante durante um tempo de 20 a 30 minutos até que se obtivesse uma consistência igual à massa niveladora de resina acrílica. Durante o tempo de agitação, a mistura pode atingir uma temperatura de até 40 °C. Em seguida, a massa niveladora foi resfriada até a temperatura ambiente (25 °C) e foi submetida ao teste de consistência. Em todas as massas niveladoras, houve uma adição em excesso de hidróxido de amônio e espessante para ajuste do pH.

As massas niveladoras foram obtidas com as 10 soluções de amido gelatinizado descritas no item 4.2.2.1 (10N, 14N, 18N, 22N, 26N, 10S, 14S, 18S, 22S e 26S) com a finalidade de observar e comparar as diferenças nos resultados em relação à massa niveladora acrílica. As respectivas quantidades de soluções de amido gelatinizado foram pesadas e anotadas conforme as tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido com teor de umidade 3,93 %.

Massas niveladoras	m _{amido} (g)	m _{sc gel} (g)
10S ^a	10	198,94
14S ^a	14	275,14
18S ^a	18	318,09
22S ^a	22	437,67
26S ^a	26	515,46

m_{amido} = massa de amido; m_{sc gel} = massa da solução gelatinizada; S = teor de umidade do amido 3,93 %; ^a = pH da massa niveladora na faixa de 9 a 10.

Tabela 5 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido com teor de umidade 13,03%.

Massas niveladoras	m _{amido} (g)	m _{sc gel} (g)
10N ^a	10	217,81
14N ^a	14	304,94
18N ^a	18	297,90
22N ^a	22	401,20
26N ^a	26	558,43

m_{amido} = massa de amido; m_{sc gel} = massa da solução gelatinizada; N = teor de umidade do amido 13,03 %; ^a = pH da massa niveladora na faixa de 9 a 10.

A partir dos resultados obtidos das massas niveladoras contendo solução de amido gelatinizado sem ácido cítrico, a quantidade teórica de amido base seca (26 g) foi mantida fixa nas soluções com ácido cítrico adicionado à massa niveladora. Massas niveladoras foram obtidas com todas composições descritas no item 4.2.2.2. Nas tabelas 6 e 7, estão apresentadas as massas das soluções de amido com porcentagens fixas de glicerol (30 %) e variáveis de ácido cítrico (10 a 40 %).

Tabela 6 - Massas niveladoras a partir de soluções gelatinizadas de amido (26g) com teor de umidade de 3,93 %, glicerol e ácido cítrico.

Massas niveladoras	m _{amido} (g)	Glicerol (%)	Ácido cítrico (%)	m _{sç gel} (g)
26S30G10AC ^a	26	30	10	528,29
26S30G20AC ^a	26	30	20	598,80
26S30G30AC ^a	26	30	30	610,41
26S30G40AC ^a	26	30	40	533,85

m_{amido} = massa de amido; m_{sç gel} = massa da solução gelatinizada; S = teor de umidade do amido 3,93 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^a = faixa de pH de 9 a 10.

Tabela 7 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido (26 g) com teor de umidade de 13,03%, glicerol e ácido cítrico na faixa de pH final de 9 a 10.

Massas niveladoras	m _{amido} (g)	Glicerol (%)	Ácido cítrico (%)	m _{sç gel} (g)
26N30G10AC ^a	26	30	10	566,28
26N30G20AC ^a	26	30	20	682,83
26N30G30AC ^a	26	30	30	594,07
26N30G40AC ^a	26	30	40	606,01

m_{amido} = massa de amido; m_{sç gel} = massa da solução gelatinizada; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^a = faixa de pH de 9 a 10.

Depois, foram produzidas mais oito massas niveladoras com soluções gelatinizadas de amido contendo proporções fixas de glicerol (30 %) e variáveis de ácido cítrico (10 a 40 %), em que quatro continham 26 g de amido e quatro com 22 g. As oito massas niveladoras foram mantidas em um pH na faixa de 8 a 8,5. As massas das soluções foram pesadas, anotadas e identificadas nas tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido (26 g) com teor de umidade de 13,03%, glicerol e ácido cítrico na faixa de pH final de 8 a 8,5.

Massas niveladoras	m _{amido} (g)	Glicerol (%)	Ácido cítrico (%)	m _{sç gel} (g)
26N30G10AC ^c	26	30	10	666,41
26N30G20AC ^c	26	30	20	653,48
26N30G30AC ^c	26	30	30	684,09
26N30G40AC ^c	26	30	40	691,44

m_{amido} = massa de amido; m_{sç gel} = massa da solução gelatinizada; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5.

Tabela 9 - Massas niveladoras contendo soluções gelatinizadas de amido (22 g) com teor de umidade de 13,03 %, glicerol e ácido cítrico na faixa de pH final de 8 a 8,5.

Massas niveladoras	m _{amido} (g)	Glicerol (%)	Ácido cítrico (%)	m _{sç gel} (g)
22N30G10AC ^c	22	30	10	567,57
22N30G20AC ^c	22	30	20	583,39
22N30G30AC ^c	22	30	30	587,86
22N30G40AC ^c	22	30	40	602,86

m_{amido} = massa de amido; m_{sç gel} = massa da solução gelatinizada; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5.

Na tabela 10 estão apresentadas as quantidades em gramas das soluções gelatinizadas de amido, com porcentagens fixas de ácido cítrico (5 e 30 %) e variáveis de glicerol (10 a 30 %), utilizadas na produção de massa niveladora com pH final na faixa de 8 a 8,5.

Tabela 10 - Massas niveladoras a partir de soluções gelatinizadas de amido com porcentagem fixa de ácido cítrico e variável de glicerol.

Amostras	m _{amido} (g)	Glicerol (%)	Ácido cítrico (%)	m _{sç gel} (g)
26N10G5AC ^c	26	10	5	676,53
26N20G5AC ^c	26	20	5	664,73
26N30G5AC ^c	26	30	5	689,03
26N10G30AC ^c	26	10	30	680,20
26N20G30AC ^c	26	20	30	689,45
26N30G30AC ^c	26	30	30	679,98

m_{amido} = massa de amido; m_{sç gel} = massa da solução gelatinizada; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5.

Além disso, mais duas massas niveladoras, a partir de solução de amido com 30 % de glicerol e 20 % de ácido cítrico, foram feitas em pH final em torno de 8,5 e 7, a fim de comparar a influência do pH da massa niveladora com as 26N30G20AC^a e 26N30G20AC^c (tabela 11).

Tabela 11 - Massas niveladoras de mesma formulação em pH final diferente.

Amostras	m _{amido} (g)	Glicerol (%)	Ácido cítrico (%)	m _{sç gel} (g)
26N30G20AC ^b	26	30	20	653,48
26N30G20AC ^d	26	30	20	656,30

m_{amido} = massa de amido; m_{sç gel} = massa da solução gelatinizada; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^b = faixa de pH de 8,5 a 9; ^d = pH menor que 8.

4.2.4.1 Determinação de pH

O pH da massa niveladora foi medido, por meio de um ph-metro (*Gehaka Pg1400*), ao final da etapa de produção de cada formulação. Os valores de pH finais foram anotados conforme as tabelas 26 a 30 do Apêndice A. Não foi possível o ajuste do pH de cada massa niveladora em um valor único. A adição de espessante acrílico e NH₄OH para a correção de pH foi feita para que estivesse dentro da norma interna da indústria, isto é, em uma faixa de 9 a 10. A partir dos resultados destas massas niveladoras, o pH foi mudado para uma faixa que compreende entre 8 e 9 (tabelas 28 a 30 do Apêndice A).

Os valores de pH devem estar dentro desse intervalo de 9 a 10 por causa da basicidade do cimento, pois quando ocorrer a aplicação do produto na parede, o mesmo deve se manter firme. Caso contrário, quando ocorrer a aplicação e a secagem da massa niveladora, o produto pode se soltar da camada de cimento da parede. O espessante é uma mistura de ácidos, o qual contém o ácido acrílico como componente principal, e é um dos reagentes da massa niveladora mais importante, pois é ele que fornece a consistência necessária para a produção e aplicação da massa niveladora. Além disso, sua ação ocorre em pH básico acima de 8,0.

A tinta à base de água contém tensoativos em sua formulação e possui um melhor desempenho em pH alto. Se não ajustado o pH da massa niveladora, após a aplicação da tinta sobre o reboco, pode surgir problemas como sedimentação em pH abaixo de 8 e degradação do meio em pH acima de 10. Em vista disso, a medição de pH da massa niveladora é um dos testes importantes para a sua fabricação.

4.2.4.2 Determinação da consistência de massas

Duas placas de vidro (200 x 150 mm) com espessura de 8 mm foram utilizadas para determinação da consistência das massas niveladoras. As placas foram lavadas em água corrente, secas em estufa durante 10 min a temperatura de 55 °C e resfriadas a temperatura ambiente (25 °C). Uma delas foi colocada sobre um molde de madeira de modo a prevenir o deslizamento entre as placas durante o teste. A placa juntamente com o molde foi colocada sobre a balança e tarado o seu peso. Em seguida, foi pesada uma quantidade precisa de 2,00 gramas de massa niveladora no centro da placa e imediatamente, a outra placa de vidro foi encaixada à placa do molde de modo que ficassem sobrepostas. Simultaneamente, um peso de 2 kg foi sobreposto nas placas de vidro, onde a massa niveladora foi colocada, e o cronômetro foi acionado durante 2 min. Após transcorrido o tempo, o peso foi retirado. A quantidade de 2,00 g de massa niveladora foi espalhada entre as placas. Os diâmetros no eixo x e y da massa niveladora espalhada foram medidos com uma régua. A consistência é medida pela média da soma dos diâmetros dos eixos x (D_x) e y (D_y), em centímetros, pela equação 4.

$$\frac{D_x + D_y}{2} \quad \text{Eq. (4)}$$

A média da soma dos diâmetros foram calculados para cada massa niveladora e anotados os seus valores.

4.2.4.3 Determinação do teor de sólidos

Uma placa circular de alumínio foi lavada, secada e colocada em um equipamento de analisador de teor de sólidos (*Gehaka Iv3100*). O peso da placa foi tarado. Em seguida, uma quantidade de 1,000 ($\pm 0,005$) g de massa niveladora foi pesada no equipamento. A massa foi espalhada uniformemente sobre toda a superfície da placa com o auxílio de uma pequena espátula. Após isso, foi iniciada a determinação do teor de sólidos durante 1 h em que a temperatura variou de 25 a 120 °C. Após esse tempo, os valores de teor de sólidos de cada massa niveladora foram anotados.

4.2.4.4 Determinação de umidade

Uma placa de alumínio circular foi lavada, secada e colocada em um equipamento de medidor de umidade (*iv3100 Gehaka*). O peso da placa foi tarado e em seguida, uma quantidade de 1,000 ($\pm 0,05$) g de massa niveladora foi pesada no equipamento. A massa foi espalhada sobre toda a superfície da placa de modo uniforme com o auxílio de uma pequena espátula. Depois, foi iniciada a determinação de teor de umidade durante 25 min. Após esse tempo, foi anotado o valor da umidade de cada massa niveladora.

4.2.4.5 Determinação da resistência à abrasão de massa niveladora

O teste de resistência à abrasão é feito para que a massa niveladora, após a aplicação na parede, seja resistente quando exposta ao lixamento e não haja rachaduras ou se quebre facilmente. Para o teste de resistência à abrasão, foi utilizada uma placa lisa e rígida de policarbonato (dimensão 430 x 160 x 4 mm). Esta placa foi lavada, seca em estufa a 55 °C durante 15 min e resfriada a temperatura ambiente. Depois, a placa foi lixada com lixa grana 100 até o total fosqueamento e umedecida com álcool etílico. Após isto, um molde de aço inoxidável (430,0 x 170,0 x 1,5 mm) foi colocado sobre a placa fixando-o com fitas adesivas na bancada. Em seguida, a massa niveladora foi aplicada sobre o molde na placa com o auxílio de uma espátula para que se obtivesse uma superfície uniforme sem a formação de bolhas. Então, o molde foi removido e a placa foi deixada em posição horizontal a temperatura ambiente (25 °C) durante 48 h, conforme a figura 5. Depois disso, a placa foi colocada dentro da estufa por 15 min a uma faixa temperatura de 55 a 60 °C e resfriada por mais 15 min a temperatura ambiente (25 °C). Após este tempo, a placa foi pesada e sua massa (m_1) foi anotada. A placa foi colocada na bandeja da máquina de resistência à abrasão (*Erichsen Speed iv tkb* da BR Tintas LTDA, figura 6) para que o lixamento fosse operado em

80 ciclos. Em seguida, o pó foi removido e a placa foi pesada e novamente anotada a sua massa (m_2). O teste foi feito para todas as massas niveladoras e os valores foram calculados, em gramas de massa perdida, conforme a equação 5.

$$\text{Resistência à abrasão} \equiv m_3 = m_1 - m_2 \quad \text{Eq. (5)}$$

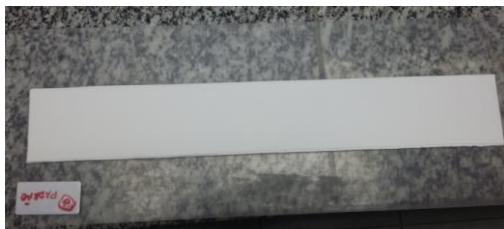


Figura 5 - Placa de policarbonato com a massa niveladora aplicada.



Figura 6 - Máquina de resistência à abrasão.

4.2.4.6 Determinação de absorção de água na massa niveladora

Para o teste de absorção de água, foi utilizada uma placa lisa e rígida de policarbonato. A placa de policarbonato foi lavada, seca em estufa a 55 °C durante 15 min e resfriada a temperatura ambiente. A placa foi lixada com lixa grana 100 até o total fosqueamento e umedecida com álcool etílico. A massa da placa foi pesada e anotada (m_1). Um molde de aço inoxidável foi colocado sobre a placa fixando-o com fitas adesivas sobre a bancada para que permanecesse imóvel. Em seguida, foi aplicada a massa niveladora sobre o molde na placa com o auxílio de uma espátula para que se obtivesse uma superfície uniforme sem a formação de bolhas. Depois, o molde foi retirado e a placa foi deixada na posição horizontal em temperatura ambiente (25 °C) para secagem durante 24 h. Após este tempo, a placa foi colocada na estufa durante 15 min e resfriada a temperatura ambiente durante mais 15 min. A sua respectiva massa foi anotada (m_2). Depois, a placa foi imersa em água destilada em posição vertical durante um tempo de 2 min marcado por um cronômetro. Depois de transcorrido o tempo, a placa foi retirada da água e colocada na posição vertical em temperatura ambiente (25 °C) durante 30 min e foi anotada a sua massa (m_3). O resultado do teste é expresso em porcentagem pela equação 6.

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \times 100 \quad \text{Eq. (6)}$$

4.2.4.7 Teste de viscosidade

As viscosidades das soluções gelatinizadas de amido foram medidas em um equipamento de viscosímetro automático do tipo Krebs-Stormer (*Myr VK 2000*), que mede a viscosidade em unidades Krebs (Ku). O viscosímetro mede a viscosidade durante um tempo de 10 s. A solução de amido gelatinizado com água (26N) foi colocada em um béquer de 250 mL e foi pesada uma quantidade de 290 g. A amostra foi submetida ao teste de viscosidade e anotado seu valor em unidades de Ku. Após isto, foi pesada uma quantidade de espessante acrílico na mesma proporção em que foi utilizado na formulação da massa niveladora com 26N. Isto é, na formulação da massa niveladora de 26N foi utilizada uma quantidade total de 17,05 g de espessante acrílico e de 558,03 g de solução de amido, então para uma massa de 290 g de solução de amido, foi pesada uma quantidade de 8,86 g de espessante acrílico para a medição da viscosidade. A viscosidade foi medida e anotado o seu valor após a adição de espessante. O mesmo procedimento foi feito para as amostras: 26N30G, 26N30G10AC, 26N30G20AC, 26N30G30AC, 26N30G40AC, 26N10G5AC, 26N20G5AC, 26N30G5AC, 26N10G30AC e 26N20G30AC. No total, foram feitos 11 testes de viscosidades e anotados os seus respectivos valores. Para o teste de viscosidade, a quantidade de massa pesada da solução gelatinizada das amostras foi constante (290 g). A quantidade de espessante adicionada à solução de amido gelatinizada foi diferente para cada amostra, pois foi proporcional à quantidade de espessante usado nas formulações.

4.2.4.8 Formação de filme

Inicialmente, foram feitas 14 soluções de amido gelatinizado com ácido cítrico e glicerol. A solução de amido gelatinizado 26N30G10AC foi colocada em um béquer de 250 mL e pesada uma quantidade de 150 g de solução. Em seguida, foi adicionado espessante acrílico equivalente à quantidade utilizada na formulação massa niveladora 26N30G10AC^a, isto é, nesta formulação foi usada uma quantidade total de 39,88 g de espessante e de 566,33 g de solução de amido gelatinizado. Então, para uma quantidade de massa de solução de amido gelatinizado de 150 g, a quantidade de espessante adicionada deve ser de 10,56 g. Após a adição de 10,56 g de espessante, a solução de amido foi colocada sob agitação em um agitador mecânico (*Fisatom* modelo 713) em uma rotação de 20 a 30 rpm. Em seguida, foi adicionada uma quantidade de NH₄OH de 2,54 g, a qual foi calculada com base na quantidade

total de NH_4OH utilizado na formulação da massa niveladora 26N30G10AC^a, para que o pH da solução ficasse na faixa de 9 a 10. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras: 26N30G5AC^a, 26N30G20AC^a, 26N30G30AC^a e 26N30G40AC^a.

Além disso, foi feito o mesmo procedimento para as 9 amostras restantes: 26N30G10AC^c, 26N30G20AC^c, 26N30G30AC^c, 26N30G40AC^c, 26N10G5AC^c, 26N20G5AC^c, 26N30G5AC^c, 26N10G30AC^c e 26N20G30AC^c. Para o teste de formação de filme, a quantidade de massa pesada da solução gelatinizada das amostras foi constante (150 g). As quantidades de espessante acrílico e NH_4OH adicionadas foram baseadas nas quantidades totais de espessante e NH_4OH adicionadas na formulação de cada massa niveladora com pH na faixa de 8 a 8,5.

Depois, cada amostra foi aplicada em uma cartela. A cartela foi colocada em uma máquina extensora de tinta (*TKV Speed I* da BR Tintas LTDA), a qual opera para que o filme com espessura de 150 μm se forme sobre a cartela. Em seguida, a cartela foi colocada na estufa para secagem e então, foi verificada a formação de filme.

4.2.5 Síntese de poliuretanas de amido de mandioca

A síntese de poliuretanas a partir de amido de mandioca foi feita com base no método proposto por Kim *et al.* (2007a). Antes de serem utilizados como polióis nas reações de poliuretana, o amido de mandioca, o polietilenoglicol 400 (PEG) e o glicerol foram secos em estufa a temperatura de 100 °C durante 24 h em presença de sílica gel. Após este tempo, os reagentes foram resfriados dentro do dessecador. O difenilmetano diisocianato (MDI) não foi tratado antes de ser usado.

Em um béquer de 250 mL, foi colocada uma quantidade de massa de amido, a qual foi pesada e anotada sua respectiva massa. Em seguida, foram adicionados ao amido, quantidades de glicerol e PEG, as quais foram pesadas e anotadas suas respectivas massas. A mistura foi aquecida até a temperatura de 95 °C e mantida sob agitação constante durante 90 min. Após este tempo, a mistura foi mantida sob agitação enquanto foi resfriada. Quando a temperatura de 40 °C foi atingida, uma quantidade de água destilada foi adicionada e a mistura foi agitada vigorosamente durante 1 min. Após este tempo, uma quantidade de MDI foi adicionada e a mistura foi agitada vigorosamente por mais 30 s. Em seguida, a mistura foi vertida rapidamente em um recipiente circular plástico e a poliuretana foi armazenada dentro de um dessecador até que as análises de infravermelho e termogravimétricas fossem feitas. Foram

sintetizadas quatro amostras de poliuretanas, em que as quantidades de reagentes foram baseadas nas proporções molares de -NCO/-OH (isocianato/polióis) calculados pela equação 7. A quantidade de amido foi variada de 30 a 50 % m/m em relação à massa total de polióis. As quantidades de reagentes utilizadas, bem como a identificação de cada amostra, estão descritas na tabela 12.

$$R_{-NCO/-OH} = \frac{m_{MDI} \times a / MM_{MDI}}{\frac{m_{\text{água}} \times b}{MM_{\text{água}}} + \frac{m_{\text{amido}} \times c}{MM_{\text{amido}}} + \frac{m_{PEG}}{MM_{PEG}} + \frac{m_{\text{glicerol}} \times d}{MM_{\text{glicerol}}}} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde m_{MDI} , $m_{\text{água}}$, m_{amido} , m_{PEG} e m_{glicerol} são as respectivas massas de MDI, água destilada, amido, PEG e glicerol;

MM_{MDI} , $MM_{\text{água}}$, MM_{amido} , MM_{PEG} e MM_{glicerol} são as respectivas massas molares de MDI, água, uma unidade de anidroglicose, PEG e glicerol;

a é igual a 2, o qual corresponde aos 2 grupos de isocianatos presentes na molécula de MDI;

b é igual a 2, pois a água é considerada como álcool devido à ligação O-H;

c é igual a 3, pois a unidade de anidroglicose contém 3 grupos OH;

d é igual a 3, pois a molécula de glicerol contém 3 grupos OH.

Tabela 12 - Quantidades de reagentes utilizados para síntese de poliuretana.

Amostra (% amido/ $R_{-NCO/-OH}$)	m_{amido} (g)	m_{PEG} (g)	m_{glicerol} (g)	$m_{\text{água}}$ (g)	m_{MDI} (g)	Proporção - NCO/-OH
Amido30-034	12	26,30	1,68	0,16	13,07	0,34
Amido40-034	48,03	67,73	4,31	0,49	46,41	0,34
Amido50-034	20	18,80	1,20	0,16	18,23	0,34
Amido50-012	10	9,40	0,60	0,08	4,56	0,12

m_{MDI} = massa de MDI; $m_{\text{água}}$ = massa de água destilada; m_{amido} = massa de amido; m_{PEG} = massa de PEG; m_{glicerol} = massa de glicerol.

As amostras estão sistematizadas, para melhor identificação, em “AmidoJ-K”, onde J é a porcentagem de amido presente em relação à massa total dos polióis e K é a proporção -NCO/-OH.

4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A avaliação qualitativa por espectroscopia no infravermelho foi realizada para avaliar os grupos químicos orgânicos presentes nos materiais. As amostras de amido gelatinizado, massas niveladoras e poliuretanas foram analisadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho. Os equipamentos utilizados foram o espectrômetro da marca *Perkin Elmer* modelo 783 com varreduras entre 400 e 4000 cm^{-1} ; e o espectrômetro *Perkin Elmer* modelo *Spectrum One* com auxílio do acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*), com faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} , número de varreduras de 8 e resolução de 4 cm^{-1} . Para as amostras de amido gelatinizado, foram feitos filmes de cada amostra para a análise.

4.2.7 Análise termogravimétrica (TG)

As temperaturas de decomposição térmica e as perdas de massa das amostras de amido gelatinizado, das massas niveladoras de amido e poliuretanas foram analisadas através da técnica Termogravimétrica (TGA). Os equipamentos utilizados foram da *TA Instruments* modelo TGA Q50 V20.10 Build 36 nas seguintes condições: massa da amostra de 7 a 9 mg; atmosfera N_2 ; fluxo de 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de 23 $^{\circ}\text{C}$ a 700 $^{\circ}\text{C}$; e o equipamento da *TA Instruments* modelo TGA Q500 V20.13 Build 39 nas seguintes condições: massa da amostra de 9 a 11 mg; atmosfera N_2 ; fluxo de 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 830 $^{\circ}\text{C}$.

4.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para a análise das temperaturas de transição térmica dos materiais de amido gelatinizado e das massas niveladoras, foi utilizado um equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da *TA Instruments*, de modelo DSC-Q20 acoplado a um RCS 90 com cadinhos de alumínio e atmosfera de N_2 , sendo utilizado um cadinho vazio como referência. Para a análise, as massas das amostras variaram de 2 a 7 mg com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e um intervalo de temperatura entre 23 $^{\circ}\text{C}$ e 500 $^{\circ}\text{C}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação de teor de umidade do amido de mandioca

O cálculo de teor de umidade do amido de mandioca de acordo com o procedimento experimental A da seção 4.2.1 é apresentado na tabela 13.

Tabela 13 - Teor de umidade calculado para as amostras de amido.

Amostra	m ₂ (g)	m ₃ (g)	U _m (%)
1	3,19	2,77	13,16
2	3,01	2,63	12,62
3	3,08	2,67	13,31
Média ± DV	-	-	13,03 ± 0,36

U_m = teor de umidade.

O limite máximo para o teor de umidade, permitido dentro da legislação brasileira (1978), é de 14,00 %. O teor de umidade médio do amido em estudo é de 13,03 %, o qual está de acordo com a norma. Este amido foi utilizado para síntese de amido gelatinizado, o qual foi usado nas formulações de massa niveladora.

O resultado de teor de umidade de acordo com o procedimento experimental B da seção 4.2.1 é apresentado na tabela 14.

Tabela 14 - Teor de umidade calculado para amostras de amido em béqueres.

Amostra	m ₂ (g)	m ₃ (g)	U _m (%)
1	180,80	163,95	9,32
2	246,86	224,93	8,88
Média	-	-	9,1

U_m = teor de umidade.

O teor de umidade médio do amido foi de 9,1 %. Este material foi guardado em dessecador e utilizado nos outros procedimentos experimentais. Subtraindo este valor de 13,03 % (procedimento A), foi considerado que o amido contém aproximadamente 3,93 % de teor de umidade residual.

5.2 Caracterização de amido gelatinizado com e sem ácido cítrico

Segundo Beynum e Roels (1985), a gelatinização do amido de mandioca, em escala macroscópica, ocorre quando a solução branca se torna translúcida. A gelatinização do amido ocorreu nas condições experimentais adotadas (Figura 7). A nível microscópico, na presença de plastificantes (água, glicerol e ácido cítrico) em temperaturas altas e sob agitação, os grânulos começam a inchar de forma irreversível e a ordem molecular é colapsada dentro da estrutura do grânulo. Quanto maior o tempo de agitação em temperatura alta, um ponto máximo de viscosidade é atingido, onde os grânulos de amido se desintegram formando agregados de amido (solução coloidal) e ocorre a lixiviação de moléculas de amilose e amilopectina do grânulo de amido para o meio e por fim, a solubilização. É claro que quanto maior o grau de DP de amilose e amilopectina, maior é a temperatura na qual se lixiviam (BEYNUM, G. M. A., ROELS, J. A., 1985; BEMILLER, J. N., WHISTLER. R. L., 2009).



Figura 7 - Amido gelatinizado com ácido cítrico.

5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier de amido gelatinizado

Os espectros de infravermelho do amido pristino e do amido gelatinizado com água (26N) e água e glicerol (26N30G) são apresentados nas figuras 8, 9 e 10, respectivamente.

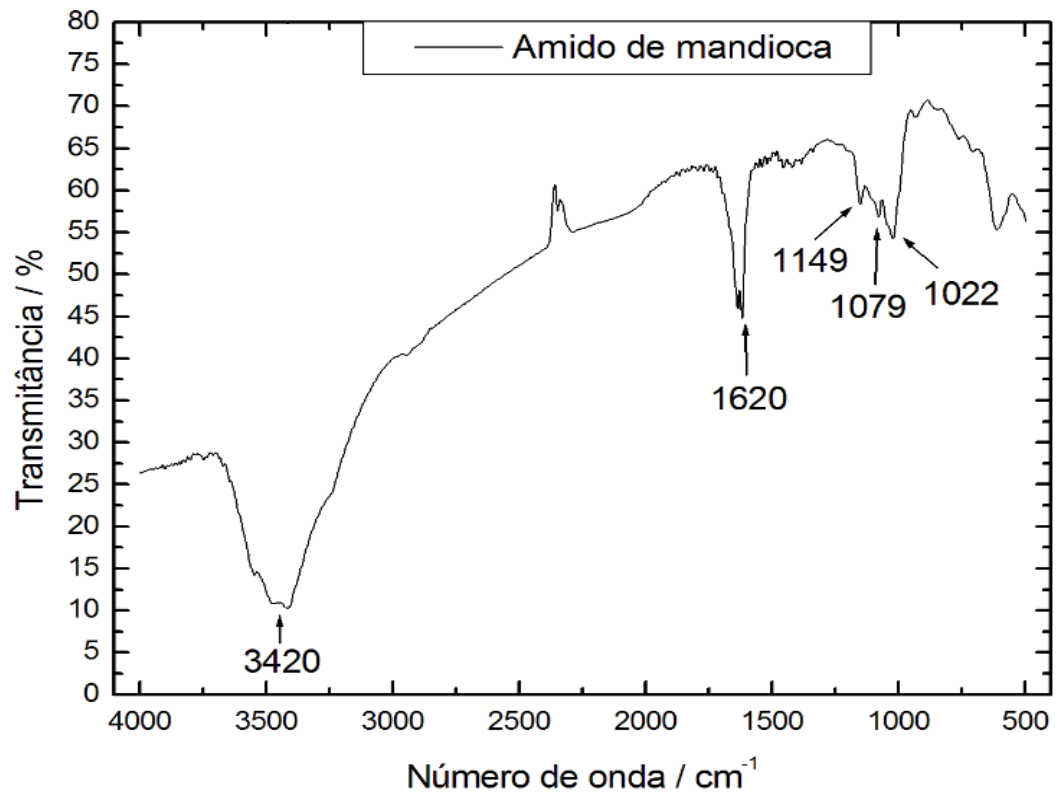


Figura 8 - Espectro de infravermelho de amido de mandioca.

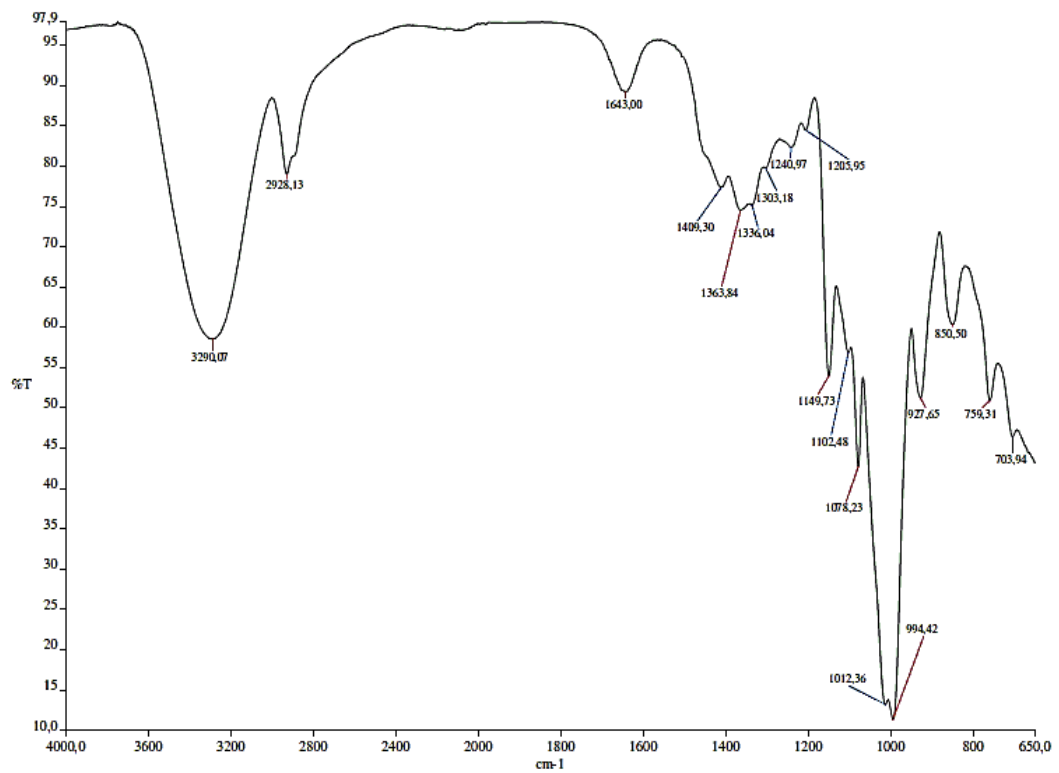


Figura 9 - Espectro infravermelho de filme de amido plastificado com água (26N).

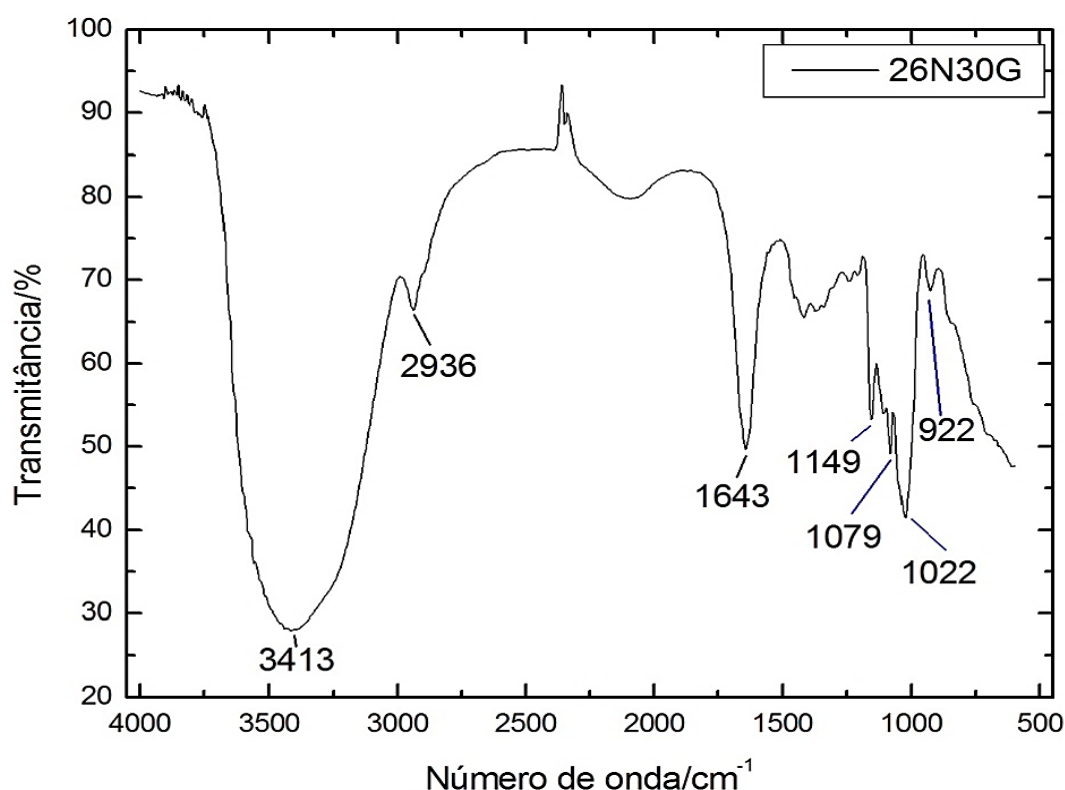


Figura 10 - Espectro infravermelho de filme de amido plastificado com água e glicerol (26N30G).

As atribuições das bandas de infravermelho das amostras foram feitas por meio da comparação aos valores de frequência dos grupos existentes nas estruturas das moléculas analisadas descritos na literatura (PAIVA, D., *et al.*, 2010; MIRANDA, V. R., CARVALHO, A. J. F., 2011).

As bandas de infravermelho em torno de 3420 cm^{-1} e de 1620 cm^{-1} observadas na figura 8, as quais são características de estiramento e deformação angular de ligações O-H, são intensificadas pela presença de grande quantidade de água e de glicerol, como observado nas figuras 9 e 10 (PAIVA, D., *et al.*, 2010; MIRANDA, V. R., CARVALHO, A. J. F., 2011; PETRIKOSKI, A. P., 2013). As bandas características de amido estão apresentadas na tabela 15.

Tabela 15 - Bandas de infravermelho característico de amido nativo.

Bandas (cm ⁻¹)	Grupamentos
848	δ C-O em C-O-C anel glicopirranose
924	δ C-O em C-O-C ligação glicosídica α-1,4
Banda dupla 987/1013	v C-O em C-OH
1022, 1077	v C-O em C-O-C ligação glicosídica α-1,4
1150	v C-O em C-O-C anel glicopirranose
1366, 1407	δ C-H em ligações -CH ₂ - e -C-H
2928-2936	v C-H em hidrocarbonetos alifáticos

Fonte: MIRANDA, V. R., CARVALHO, A. J. F., 2011; PETRIKOSKI, A. P., 2013.

A banda em 850 cm⁻¹ correspondente à deformação da ligação C-O em C-O-C do anel glicopirranose é observada no espectro de infravermelho de amido gelatinizado com água (figura 9). As bandas em 1022, 1078 e 1079 cm⁻¹ apresentam-se nos espectros infravermelhos das figuras 8, 9 e 10, respectivamente e correspondem ao estiramento da ligação C-O da ligação glicosídica α-1,4 (SMITH, B. C., 1999; WANG, N., *et al.*, 2007; PAIVA, D., *et al.*, 2010; MIRANDA, V. R., CARVALHO, A. J. F., 2011; PETRIKOSKI, A. P., 2013).

As bandas em 927 e 922 cm⁻¹ aparecem, respectivamente, nos espectros de infravermelho das amostras de amido gelatinizado com água (26N) e amido gelatinizado com glicerol (26N30G) e correspondem à deformação da ligação C-O da ligação glicosídica α-1,4. No espectro de infravermelho de amido nativo, esta banda em torno de 922 cm⁻¹ é de intensidade fraca e pouco aparece. A banda em 1149 cm⁻¹ aparece em todos os espectros e corresponde ao estiramento da ligação C-O em C-O-C do anel glicopirranose (MIRANDA, V. R., CARVALHO, A. J. F., 2011).

A banda em 1108 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento das ligações C-O de alcoóis primários ou secundários, os quais podem ser provenientes dos carbonos nas posições C2, C3 e C6 do anel anidroglicose e da molécula de glicerol. As bandas de 1409, 1363 e 1206 cm⁻¹ são características de deformação de ligações C-H em CH e CH₂, do tipo *scissor*, *twisting* e *wagging*, em hidrocarbonetos alifáticos, os quais estão presentes nas unidades de anel anidroglicose e na molécula de glicerol (SMITH, B. C., 1999; PAIVA, D., *et al.*, 2010; MIRANDA, V. R., CARVALHO, A. J. F., 2011).

A banda dupla em 994/1012 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C-O em C-OH e está presente no espectro infravermelho de amido plastificado com água na figura 9. As bandas 2928 cm^{-1} e 2936 cm^{-1} aparecem, respectivamente, nos espectros das amostras de amido gelatinizado com água (26N) e amido gelatinizado com glicerol (26N30G) e correspondem ao estiramento da ligação C-H de hidrocarbonetos (SMITH, B. C., 1999; MIRANDA, V. R., CARVALHO, A. J. F., 2011; PETRIKOSKI, A. P., 2013).

Comparando os espectros da figura 8 ao das figuras 9 e 10, foi observado que não ocorreu modificação na estrutura química do amido causada pela presença de glicerol, o qual age como um plastificante externo, isto é, não modifica a estrutura do amido.

Espectros de infravermelho das amostras de filmes de amido contendo água, glicerol e ácido cítrico são apresentados nas figuras 11 a 13.

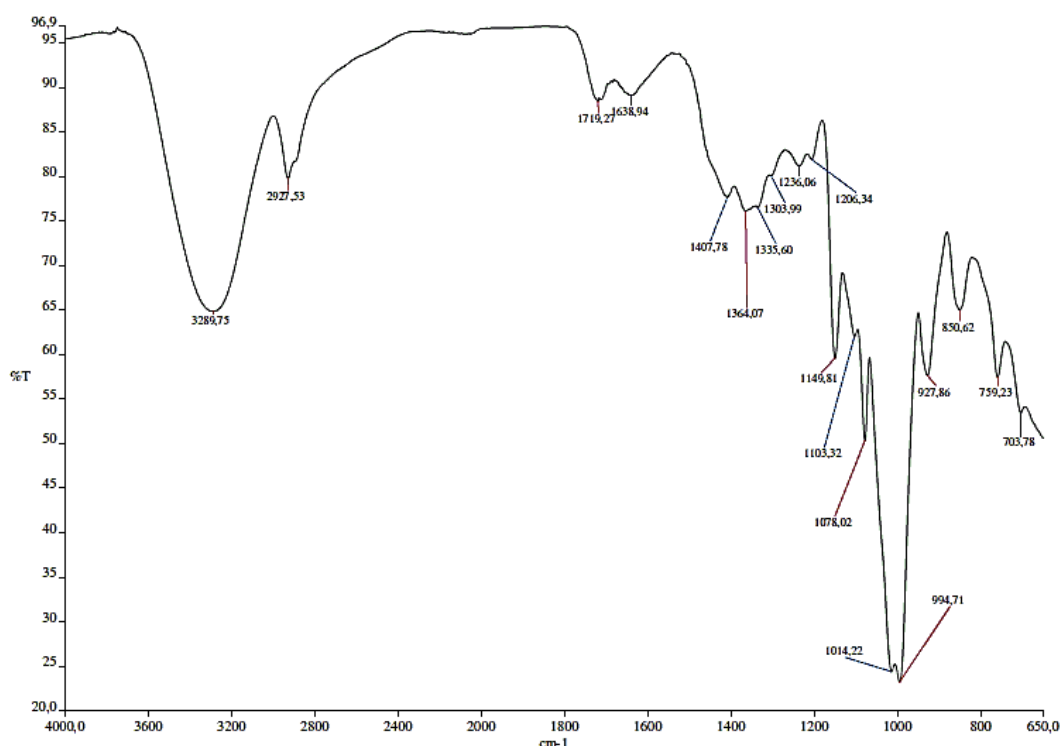


Figura 11 - Espectro de infravermelho de filme de amido modificado com ácido cítrico (26N30G10AC).

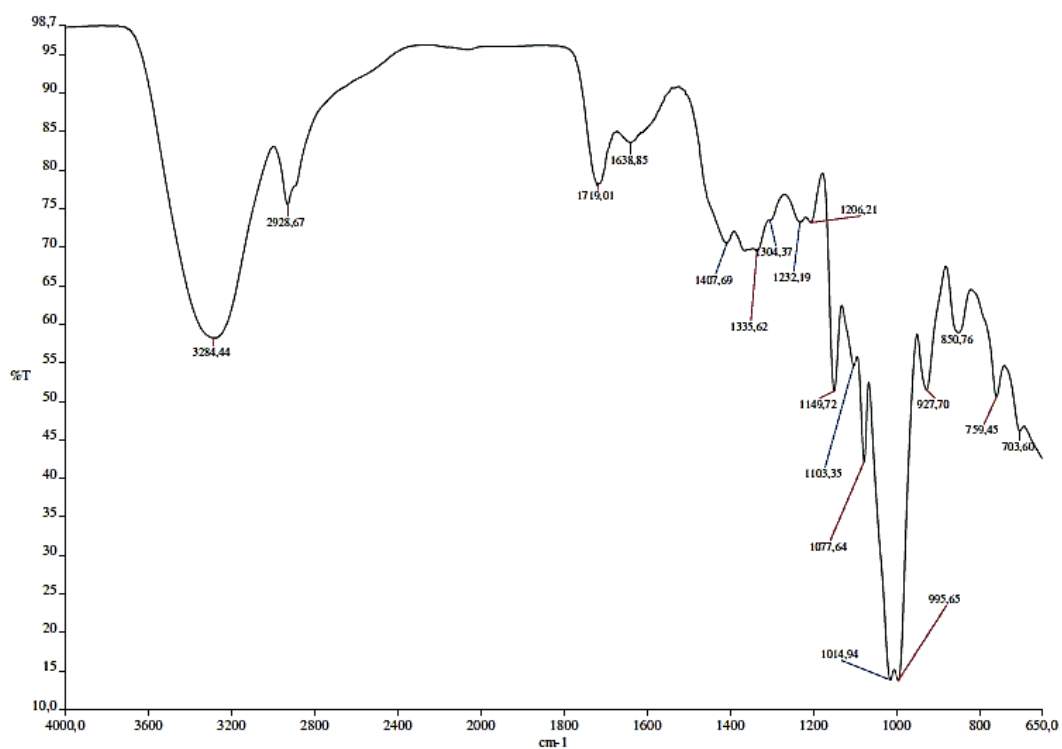


Figura 12 - Espectro de infravermelho de filme de amido modificado com ácido cítrico (26N30G20AC).

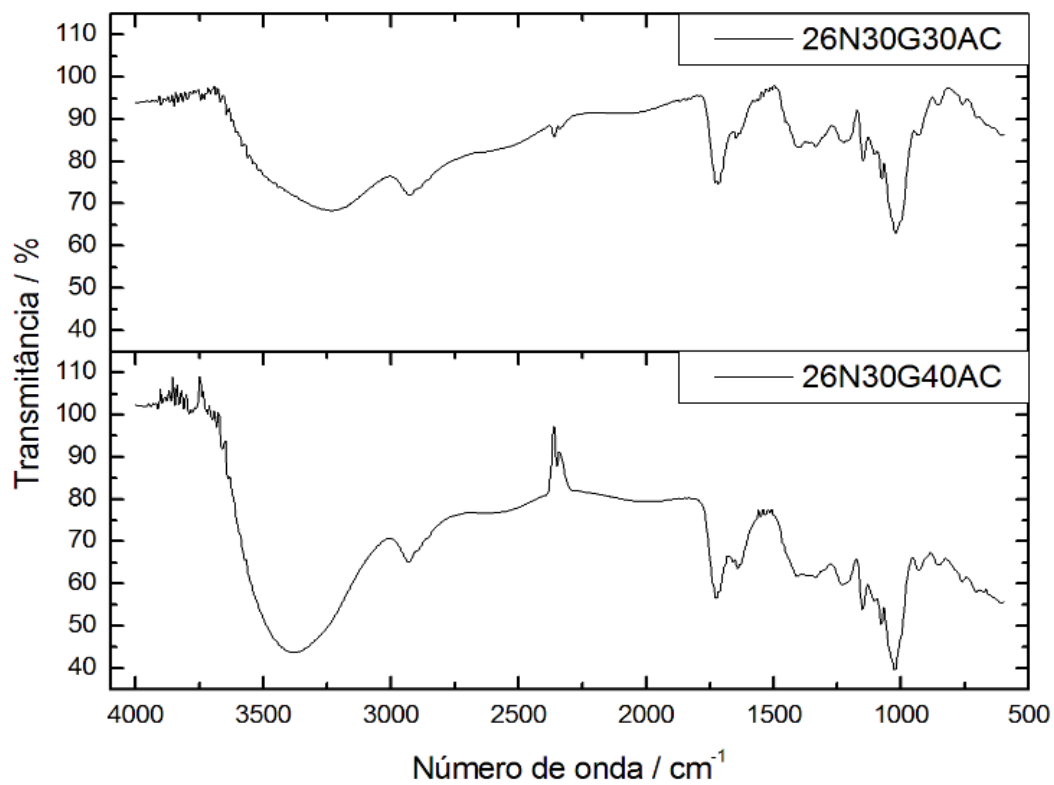


Figura 13 - Espectros de infravermelho de filmes de amido 26N30G30AC e 26N30G40AC.

Nos espectros de infravermelho das figuras 11 a 13, são observadas que as bandas de absorção características da estrutura das moléculas de amido estão presentes nas mesmas regiões apresentadas nos espectros das figuras 8 a 10. Observou-se uma banda de absorção em torno de 1719 cm^{-1} para os filmes de amido com 10 e 20 % de ácido cítrico, 1722 cm^{-1} para o de 30 % de ácido cítrico e 1731 cm^{-1} para o de 40 % de ácido cítrico. Estas bandas são características de grupos carbonilas (C=O) de ésteres e de grupos carboxilas (-COOH) de ácidos carboxílicos. A intensidade da banda é elevada à medida que a concentração de ácido cítrico aumenta. Possivelmente, essas bandas podem ser provenientes das ligações ésteres formadas entre o amido e o ácido cítrico, como também podem ser do ácido cítrico residual. Isto aponta para a possível modificação do amido pelo ácido cítrico, substituindo os grupos hidroxilas presentes no amido por grupos ésteres. A banda de absorção em infravermelho de deformação de grupos carbonilas de ésteres são próximos à 1206 cm^{-1} . Estas estão presentes nas amostras que contém ácido cítrico (figuras 11 a 13) e coincide com as bandas de absorção de deformação de ligação C-H (PAIVA, D., *et al.*, 2010; MIRANDA, V. R., CARVALHO, A. J. F., 2011).

Também foram feitos os espectros infravermelhos de mais duas amostras de filmes de amido, uma com 20 % de glicerol e 5 % de ácido cítrico (26N20G5AC) e outra com 30 % glicerol e 5 % de ácido cítrico (26N30G5AC), mostrados nas figuras 14 e 15.

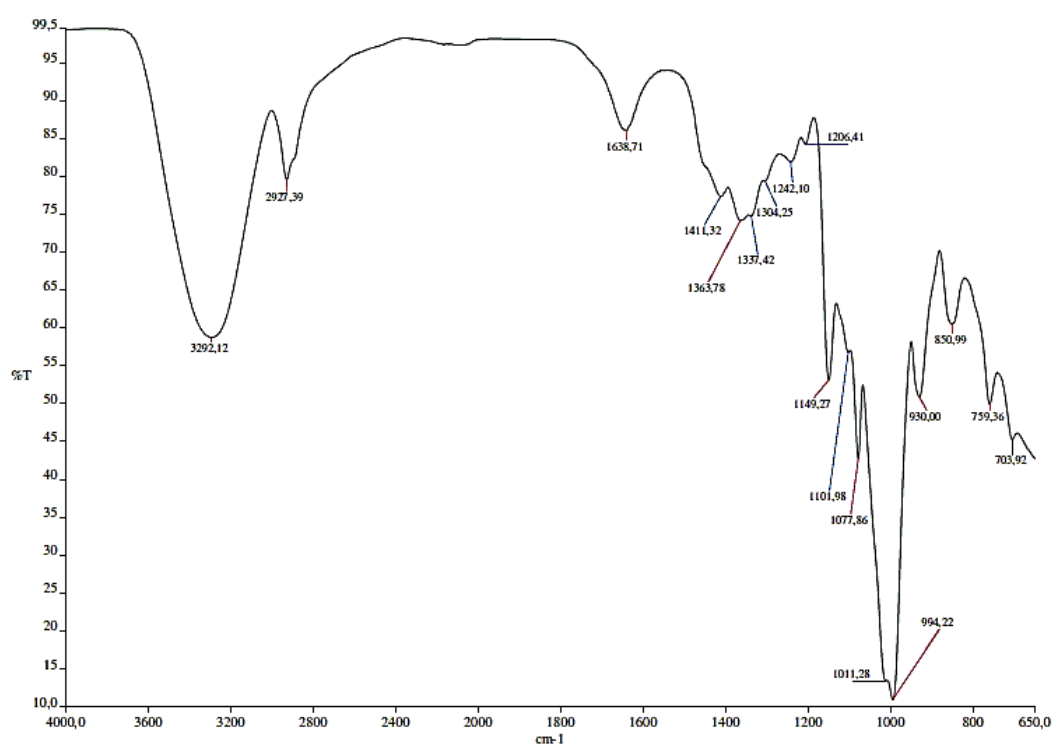


Figura 14 - Espectro de infravermelho de filme de amido modificado com ácido cítrico (26N30G5AC).

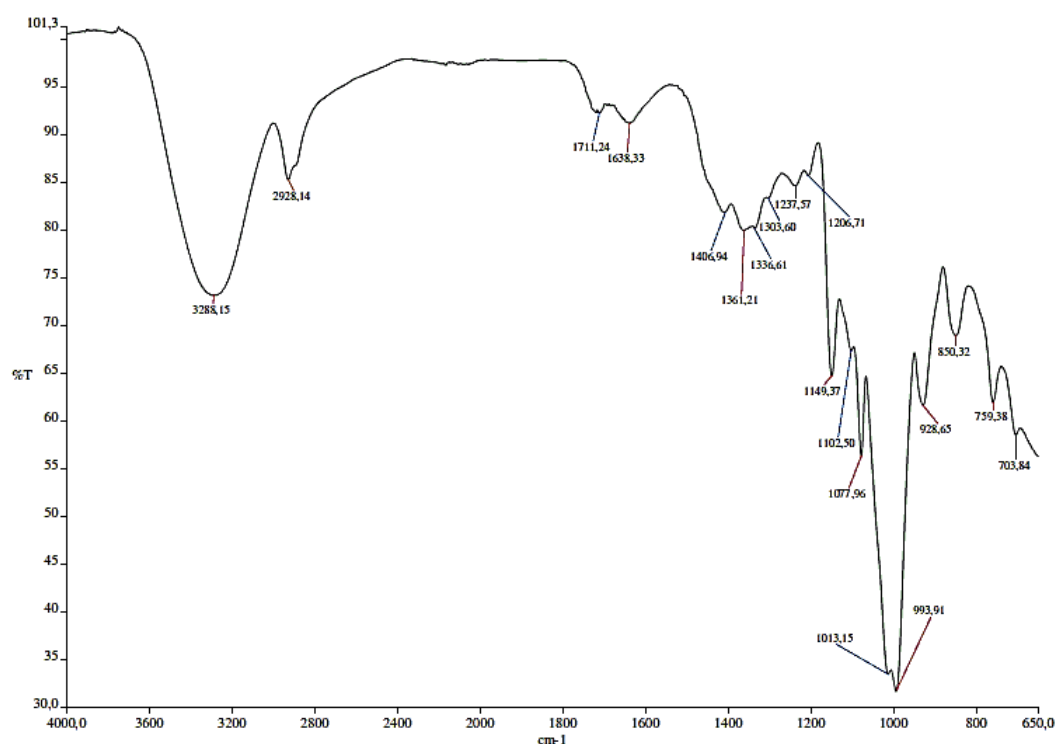


Figura 15 - Espectro de infravermelho de filme de amido modificado com ácido cítrico (26N20G5AC).

Os espectros infravermelhos das figuras 14 e 15 comparados aos espectros infravermelhos das figuras 8 a 13, também apresentam as bandas de absorção características da molécula de amido. No espectro infravermelho da amostra 26N20G5AC, foi observado o aparecimento de uma banda de fraca intensidade em torno de 1711 cm^{-1} , uma região característica do grupo carbonila (C=O) de éster e de grupo carboxila (-COOH) de ácido carboxílico (PAIVA, D., *et al.*, 2010). Entretanto, essa banda de éster não foi observada no espectro da amostra 26N30G5AC. Pode ser que a banda de deformação da ligação O-H encobriu a banda éster de amido. Todas as bandas de infravermelho atribuídas nos espectros das figuras 8 a 15 estão resumidas na tabela 16.

Tabela 16 - Bandas de absorção característica de amido e de ésteres.

Número de onda de absorção (cm ⁻¹)									
	Amido ¹	26N ²	Ácido Cítrico (%)						
Grupamentos			0	10	20	30	40	5*	5**
δ C-O em C-O-C anel glicopirranose	848			850	850	851	851	850	850
δ C-O em C-O-C ligação glicosídica α-1,4	924	927	922	927	927	932	932	930	928
ν C-O em C-OH	Banda dupla 987/1013	994/1012	-	994/1014	995/1014	1018	1027	994/1011	993/1013
ν C-O em C-O-C anel glicopirranose	1150	1149	1149	1149	1149	1146	1154	1149	1149
ν C-O em C-O-C ligação glicosídica α-1,4	1077, 1028	1078	-	1078	1077	1074, 1018	1083, 1027	1077	1077
δ C-H em ligações -CH ₂ - e -C-H (“scissor”, “twisting”, “wagging”)	1366, 1407, 1180-1350	1363, 1409 e 1205-1336	-	1364, 1407, 1206-1335	- ,1407, 1206-1335	-	-	1363, 1411, 1242-1337	1361, 1406, 1206-1336
ν C-H em hidrocarbonetos alifáticos	2928-2936	2928	2936	2927	2928	2930	2930	2928	2928
ν C=O de éster	-	-	-	1719	1719	1722	1733	-	1711

¹ Amido pristino; ² Amido (26 g) gelatinizado; *contém 30 % de glicerol; **contém 20 % de glicerol.

5.2.2 Grau de esterificação e grau de substituição

Os graus de esterificação e de substituição estão apresentados na tabela 17.

Tabela 17 - Grau de esterificação e de substituição de soluções de amido modificado.

Amostra	GE (%)	GS (%)
26N30G10AC	12,60	0,019
26N30G20AC	29,85	0,068
26N30G30AC	32,21	0,088
26N30G40AC	36,80	0,102

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; GE = grau de esterificação; GS = grau de substituição.

O grau de esterificação (GE) é expresso em porcentagem e indica a quantidade de grupos hidroxilas do amido que reagiu sobre o número total de grupos hidroxilas. O grau de substituição (GS) também é expresso em porcentagem e representa o número médio de mols de substituinte por unidade de anel anidroglicose. De acordo com os valores apresentados, foi observado que o aumento da quantidade de ácido cítrico provoca um aumento no valor de GE. O mesmo ocorre para o GS, isto é, quanto maior a concentração de ácido cítrico, maior o GS. O GS tem um valor máximo de 3, pois há três grupos hidroxilas presentes na molécula de amido, nos carbonos das posições 2, 3 e 6 do anel glicopirranose (SHI, R., *et al.*, 2007). Isso indica que o amido foi esterificado pelo ácido cítrico e que o método experimental é favorável, pois é de fácil preparação.

5.2.3 Análises termogravimétricas (TG)

As figuras 16 a 19 mostram as curvas de TG de amido pristino (ou nativo) e amido gelatinizado em água, glicerol e ácido cítrico.

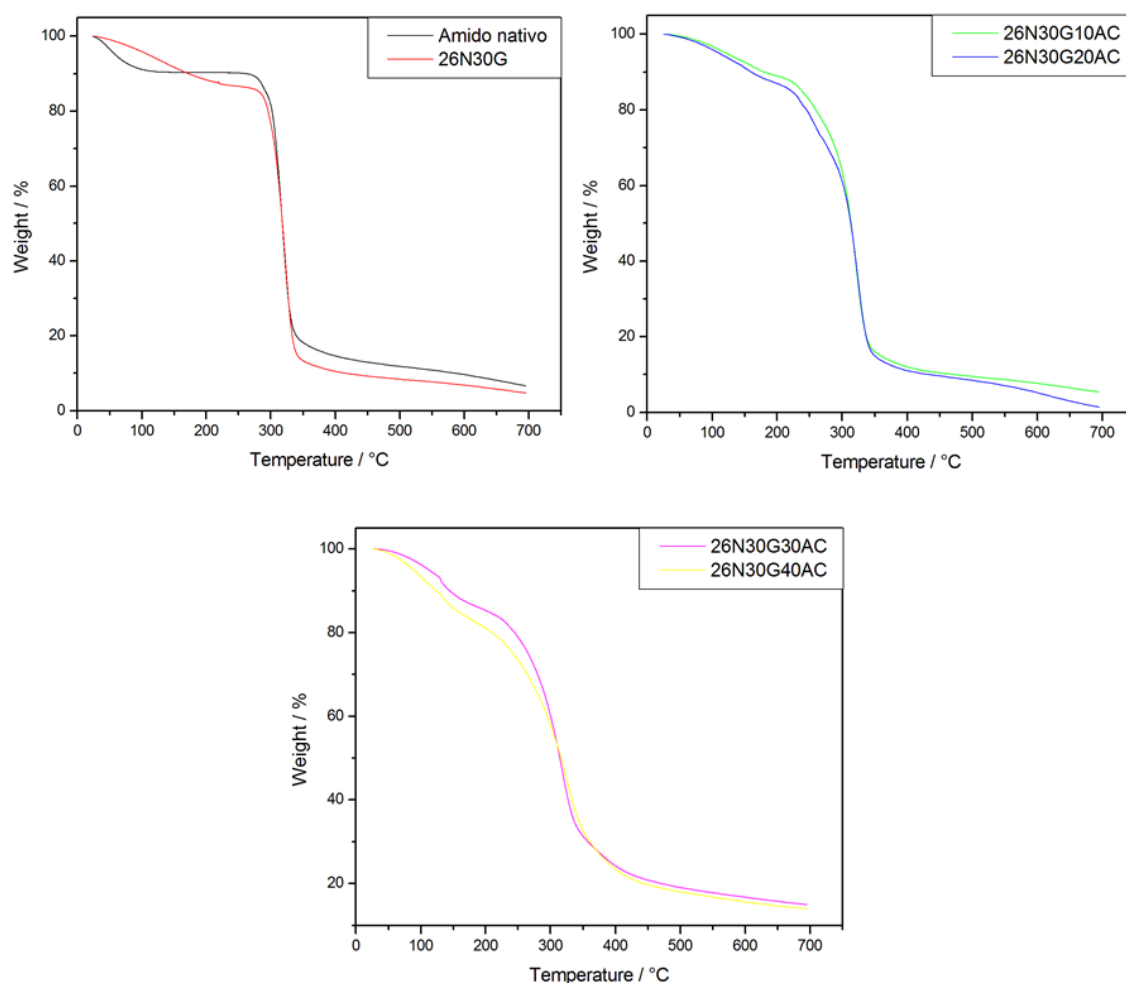


Figura 16 - Curvas TG de amido nativo e de filmes de amido contendo 30 % de glicerol e de 0 a 40 % de ácido cítrico.

A figura 16 mostra as curvas TG de amido nativo e amido gelatinizado em água, 30% de glicerol e diferentes quantidades de ácido cítrico (0, 10, 20, 30 e 40 %). Observa-se que o perfil de perda de massa é semelhante para todas as amostras estudadas. Há duas perdas de massa principais, relacionadas a eventos endotérmicos. O primeiro refere-se à desidratação das amostras e o segundo à decomposição do amido. Foi observado nas curvas DTG apresentadas na figura 17 outro evento de perda de massa, na faixa de temperatura de 100 °C até a temperatura inicial do evento de decomposição do amido (T_i) presente nas amostras contendo ácido cítrico, que pode ser atribuído à evaporação e degradação do glicerol e do ácido cítrico residual, cuja temperatura se desloca para maiores valores com o aumento do teor de ácido cítrico (tabela 18).

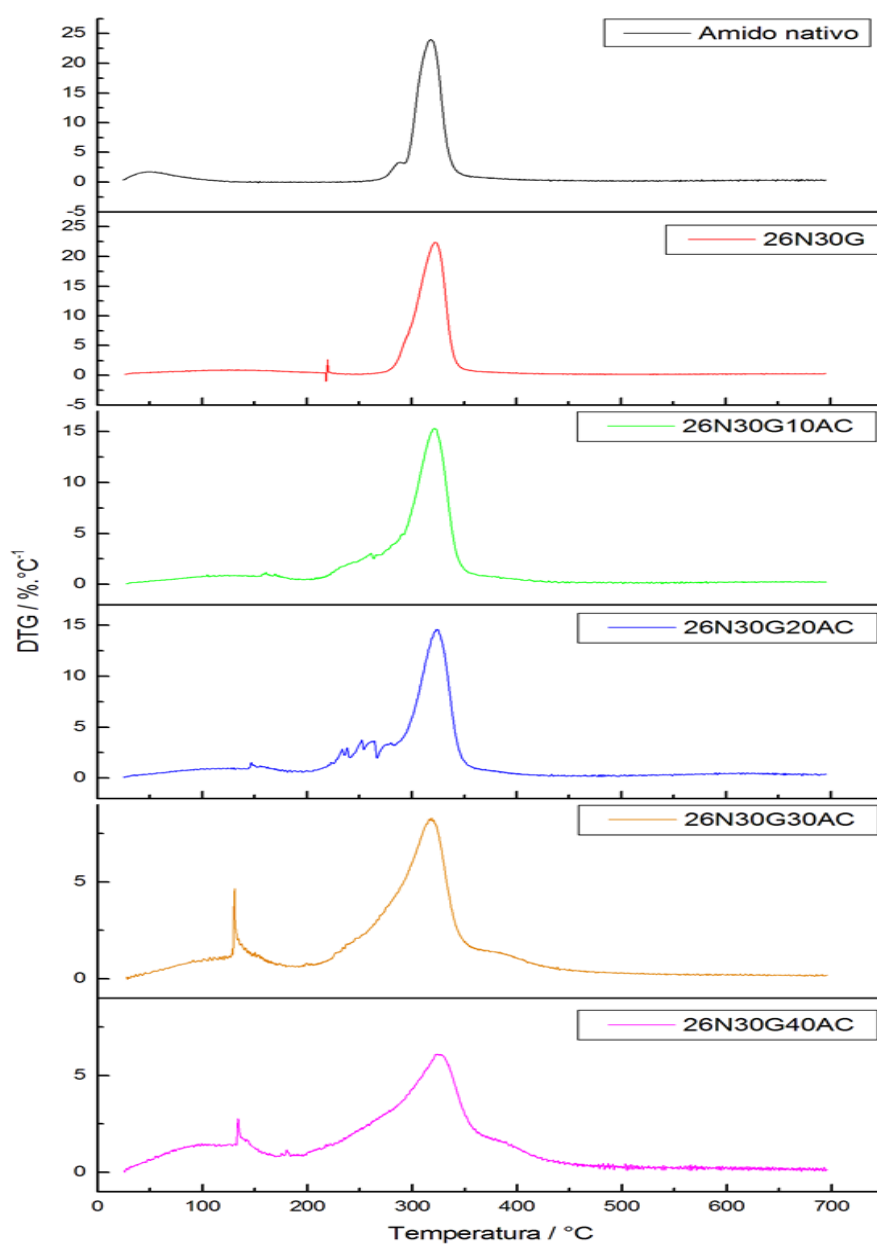


Figura 17 - Curva DTG de amido nativo e de filmes de amido contendo 30 % de glicerol e 0 a 40 % de ácido cítrico.

A tabela 18 mostra a temperatura no ponto máximo de perda de massa da derivada primeira do segundo evento de perda de massa (T_p), a porcentagem de massa perdida e a porcentagem de resíduos, associada a esse evento, para cada amostra. O segundo estágio de perda de massa é atribuído à decomposição térmica da amilose e amilopectina, correspondendo à eliminação de grupos hidroxilas e decomposição do amido. Foi observado na DTG da figura 17 que a temperatura de decomposição do amido nativo é de 318,57 °C. Observa-se também nas DTGs (figura 17) que a temperatura de decomposição aumenta com o aumento de teor de ácido cítrico. As temperaturas de decomposição do amido nas amostras

são 321,88 °C, 324,52 °C, 319,23 °C e 326,52 °C para as amostras de amido com 10, 20, 30 e 40 % de ácido cítrico, respectivamente.

Tabela 18 – Temperaturas, porcentagens de massa perdida e resíduos do evento de decomposição do amido nas soluções gelatinizadas de amido com ácido cítrico e suas respectivas massas perdidas.

Amostra	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Massa perdida (%)	Resíduos (%)
Amido nativo	262,35	318,57	383,41	75,37	8,111
26N20G5AC	260,37	313,71	349,23	4,915	0,6264
26N30G5AC	263,20	314,89	353,95	3,117	0,2787
26N30G10AC	221,96	321,88	431,06	75,08	6,464
26N30G20AC	280,19	324,52	431,72	57,61	2,979
26N30G30AC	206,74	319,23	435,69	64,72	15,73
26N30G40AC	198,80	326,51	476,72	62,97	14,64

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; T_i = temperatura inicial; T_p = temperatura no ponto máximo de perda de massa; T_f = temperatura final.

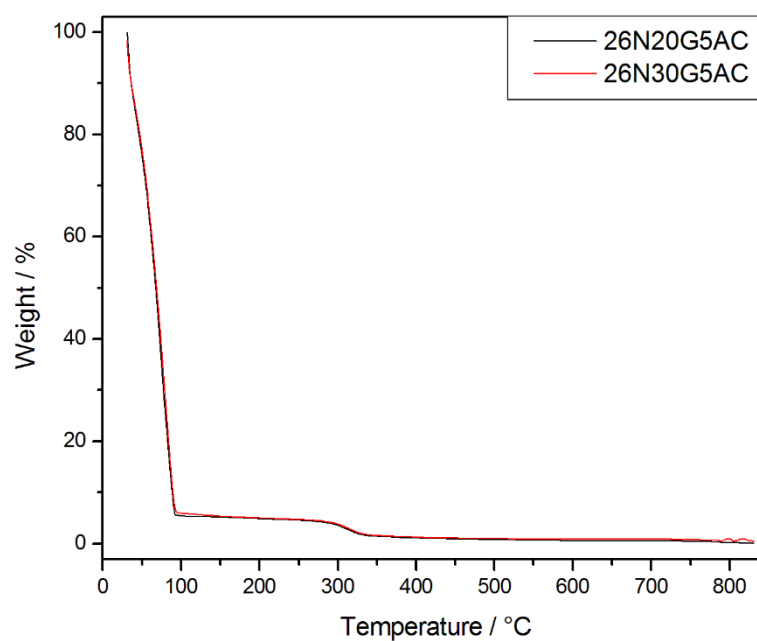


Figura 18 - Curva TG de solução de amido contendo 20 e 30 % de glicerol e 5 % de ácido cítrico.

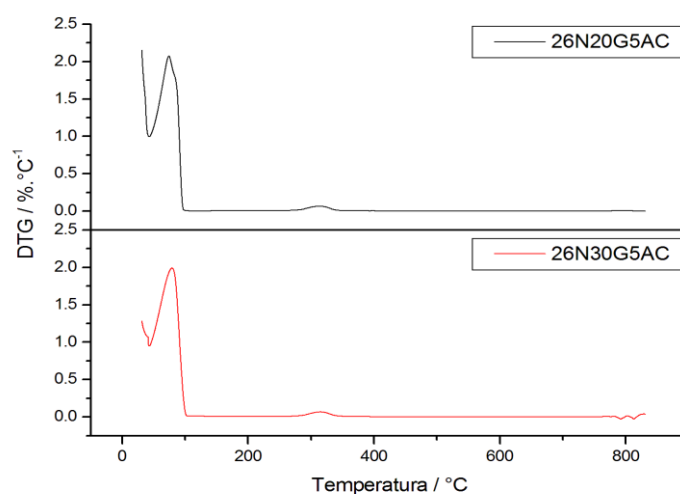


Figura 19 - Curva DTG de solução de amido contendo 5 % de ácido cítrico e 20 e 30 % de glicerol.

As curvas TG nas figuras 18 e 19 apresentam o efeito do teor de glicerol sobre o comportamento térmico do amido gelatinizado. Os valores de temperatura de decomposição estão apresentados na tabela 18 e estão próximos ao observado para o amido nativo. Foi observado que a perda de massa para este evento no amido contendo 20 e 30 % de glicerol é significativamente menor que a do amido nativo (75,37 %) sendo de 4,915 % e 3,117 %, respectivamente. Com base nos resultados de T_p e perda de massa apresentados na tabela 18 e na curva da DTG da figura 19, foi observado que o aumento do teor de glicerol não causa um efeito significativo sobre a estabilidade térmica do material na concentração de ácido cítrico utilizada. Ao contrário do que era esperado, entretanto, a temperatura inicial e final de decomposição aumentou com o aumento do teor de glicerol.

Os valores apresentados na tabela 18, sugerem que o aumento do teor de ácido cítrico não afeta de forma negativa a estabilidade térmica do amido, melhorando esta propriedade para algumas concentrações devido ao aumento de temperatura de decomposição e associada redução de perda de massa (JIUGAO, Y., *et al.*, 2005; REDDY, N., YANG, Y., 2010).

Observa-se também que à medida que o teor de ácido cítrico aumenta, a porcentagem de resíduos aumenta. Isto pode ser devido à carbonização, isto é, quando o teor de ácido cítrico aumenta, a quantidade de ligações ésteres aumenta de modo que o teor de carbono aumenta com o aumento da esterificação (SHI, R., *et al.*, 2007).

5.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A faixa de temperatura de gelatinização de amido de mandioca foi observada por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As figuras 20 e 21, respectivamente, mostram as curvas DSC de amido nativo e de amido com 30 e 40 % de ácido cítrico.

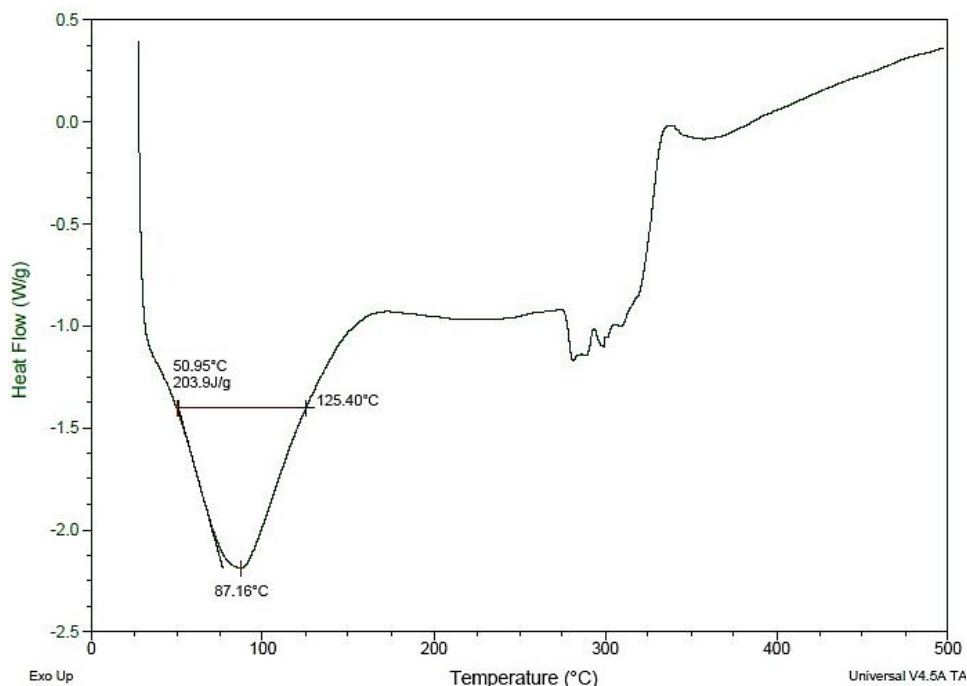


Figura 20 - Curva DSC de amido nativo.

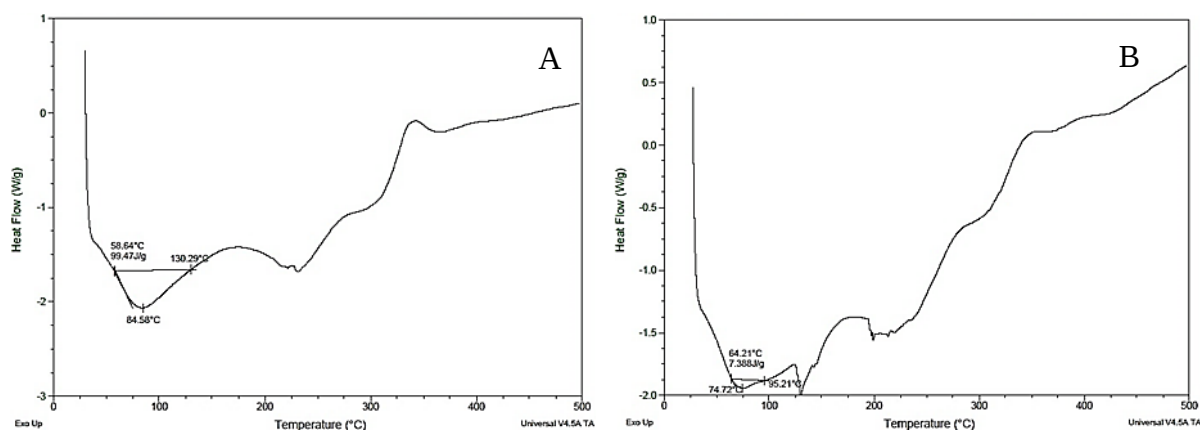


Figura 21 - Curvas DSC de amido com (A) 30 % de ácido cítrico e (B) 40 % de ácido cítrico.

Não foi possível obter a faixa de temperatura de gelatinização para as amostras de amido com 10 e 20 % de ácido cítrico. Também não foi possível obter a temperatura de transição vítrea (T_g) do amido. A T_g de amido pristino é inacessível, pois ocorre em alta temperatura, na qual também ocorre a decomposição de amido. Na presença de plastificantes, a T_g do amido diminui. Quanto maior o teor deles, menor será a T_g , a qual pode atingir

temperaturas negativas. (FORSSELL, P. M., *et al.*, 1997; HABITANTE, A. M. B. Q., 2008; SOUZA, A. C., 2012). A temperatura inicial (T_i), de pico (T_p) e final (T_f) de gelatinização e a entalpia de gelatinização (ΔH) de cada amostra foram resumidas na tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros de gelatinização de amido nativo e amido com ácido cítrico.

Amostras	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
Amido nativo	50,95	87,16	125,40	203,9
Amido com 30 % de ácido cítrico	58,64	84,58	130,29	99,43
Amido com 40 % de ácido cítrico	64,21	74,72	95,21	7,388

T_i = temperatura inicial; T_p = temperatura no ponto máximo do evento endotérmico de gelatinização; T_f = temperatura final; ΔH = entalpia de gelatinização.

No evento endotérmico de gelatinização do amido nativo pode estar incluso a evaporação de água correspondente ao teor de umidade. As temperaturas de picos endotérmicos diminuíram à medida que a concentração de ácido cítrico aumentou sendo para amido nativo de 87,16 °C, amido com 30 % de ácido cítrico de 84,58 °C e para o amido com 40 % de ácido cítrico de 74,72 °C. Isto indica que a reação de esterificação afetou a cristalinidade do amido e consequentemente aumentou a quantidade regiões amorfas. Parece que a esterificação parcial pode reduzir os parâmetros de gelatinização de amido. Os valores de ΔH 203,9 J.g⁻¹, 99,43 J.g⁻¹ e 7,38 J.g⁻¹ para o amido nativo, com 30 e 40 % de ácido cítrico representam o número de duplas hélices da região cristalina que se desfazem e fundem durante a gelatinização. A redução de ΔH sugere que a substituição alterou o empacotamento das cadeias de amido e gerou mais regiões amorfas (LIU, H., *et al.*, 2014; MEI, J. Q., *et al.*, 2015). Um terceiro evento endotérmico em torno de 300 °C pode estar associado à fusão da região semicristalina do amido (RODRIGUEZ, F. J., RAMSAY, B. A., FAVIS, B. D., 2004).

5.3 Testes de massa niveladora

5.3.1 Determinação da consistência de massas

O padrão interno da indústria estabelece que os valores de consistência da massa acrílica devem estar entre 6,5 e 7,0 cm. Esse valor possibilita que a massa niveladora seja manuseável durante a aplicação na parede de uma construção civil, isto é, para que a massa niveladora cubra uma área de 1,6 m por kg de produto. Todas as massas niveladoras de amido produzidas estão dentro deste valor conforme mostrado nas tabelas 31 a 35 do Apêndice B. A variação da consistência de massa (cm) em relação aos parâmetros estudados, os quais são

teor de ácido cítrico, quantidade de amido, teor de umidade do amido, teor de glicerol e pH, é apresentada em gráficos nas figuras 22 a 25.

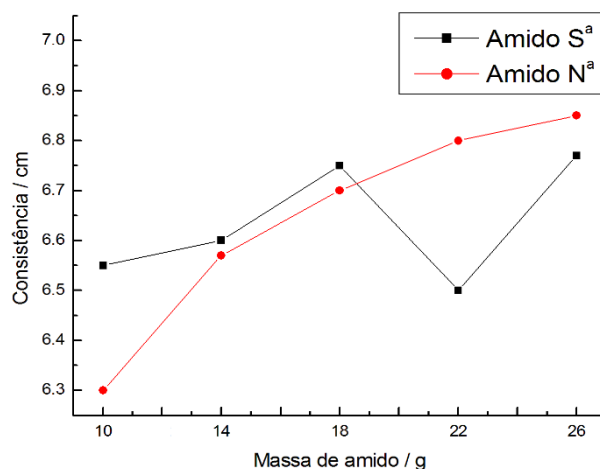


Figura 22 – Gráfico de consistência de massas niveladoras dependente da quantidade de amido com 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH de 9 a 10.

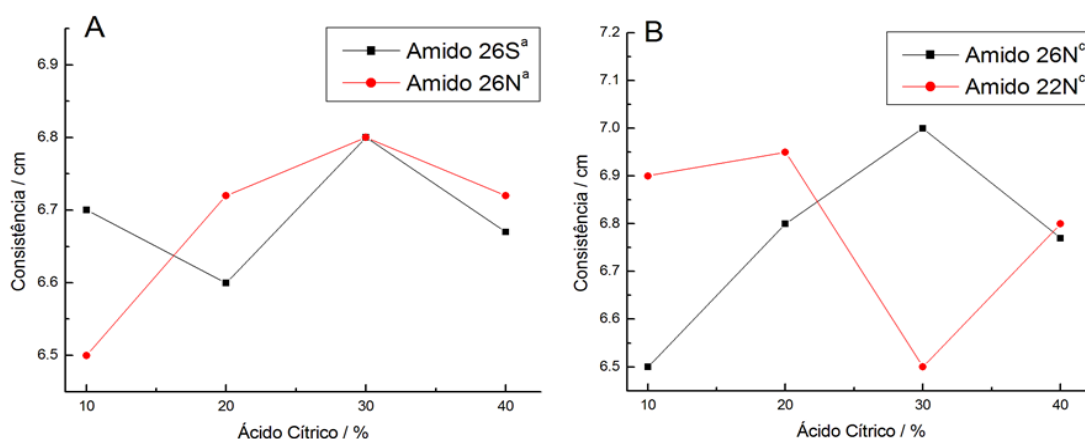


Figura 23 - Gráfico de consistência de massas niveladoras de: (A) 26 g de amido com 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH 9 a 10; (B) 26 e 22 g de amido 13,03 % de umidade em pH 8 a 8,5.

Observa-se na figura 22 que o aumento do teor de amido aumenta a consistência da massa niveladora para ambos os teores de umidade analisados. A figura 23 mostra que o aumento no teor de ácido cítrico para as condições consideradas não afeta de forma linear a consistência da massa niveladora. Entretanto, comparando-se iguais concentrações de ácido cítrico (tabelas 32 e 33 do Apêndice B), a variação do teor de umidade e de amido aparentemente provoca alteração na consistência da massa niveladora de (6,70; 6,50; 6,50 e 6,90 cm) para 10 % de ácido cítrico, (6,60; 6,72; 6,80 e 6,95 cm) para 20 % de ácido cítrico, (6,80; 6,80; 7,0 e 6,50 cm) para 30 % de ácido cítrico e (6,67; 6,72; 6,77 e 6,80 cm) para 40 % de ácido cítrico.

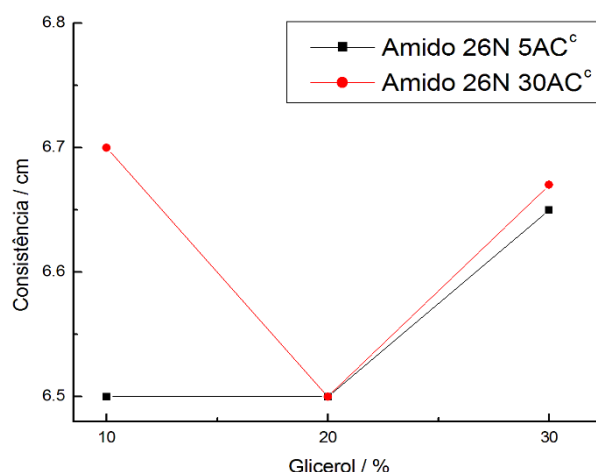


Figura 24 - Gráfico de consistência de massas niveladoras de 26 g de amido com porcentagens fixas de ácido cítrico (5 e 30 %) e variáveis de glicerol em pH de 8 a 8,5.

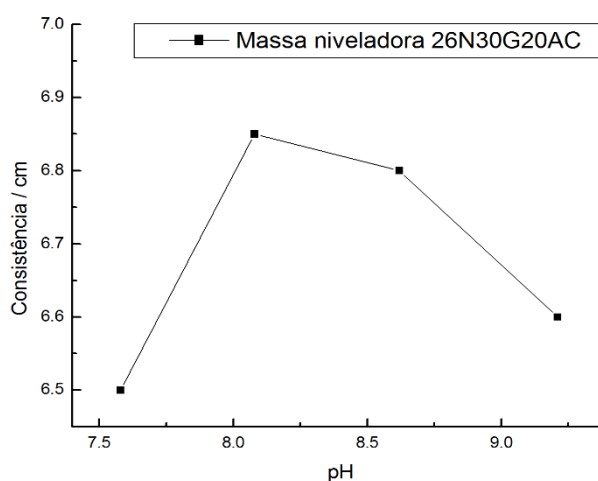


Figura 25 - Gráfico de consistência de massas niveladoras de mesma formulação em pH variável.

Na figura 24, nota-se que para os valores investigados o aumento do teor de glicerol não afeta de forma significativa a consistência das massas niveladoras obtidas. Pode-se observar na figura 25 que os valores de consistência da massa niveladora se encontram dentro dos parâmetros estabelecidos pela indústria (6,5 a 7 cm) em todas as faixas de pH estudadas, apresentando um maior valor de consistência em torno de 6,85 cm para a de pH de 8,08. Isto pode ser atribuído ao desempenho do espessante acrílico ser melhor em pH acima de 8.

5.3.2 Determinação do teor de sólidos

O teor de sólidos das massas niveladoras é um parâmetro relacionado ao poder de cobertura e rendimento quando aplicada na parede. O valor apresentado para a massa niveladora acrílica padrão é de 74,5 %. Todas as massas niveladoras de amido modificado e não-modificado apresentaram valores de teor de sólidos nessa ordem de grandeza. Os valores determinados para o teor de sólidos das massas niveladoras de amido em relação aos

parâmetros investigados, teor de ácido cítrico, quantidade de amido, teor de glicerol e pH, são apresentados nas figuras 26 a 29. Os valores obtidos para cada amostra estão apresentados no Apêndice C.

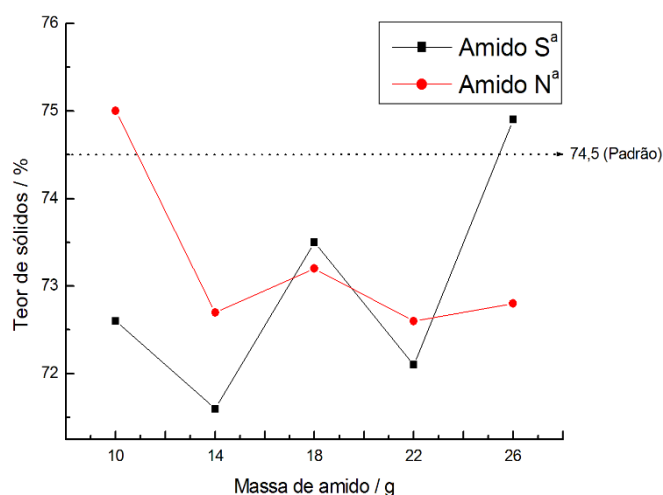


Figura 26 - Gráfico de teor de sólidos de massas niveladoras dependente da quantidade de amido com 3,83 % e 13,03 % de umidade em pH de 9 a 10.

Na figura 26, foi observado que para amido com teor de umidade de 3,93 % (Amido Sª) o teor de sólidos das massas niveladoras aumenta com o aumento da quantidade de amido. Para as massas niveladoras 10Sª e 26Sª, o teor de sólidos foi de 72,6 % e 74,9 %, respectivamente (tabela 36 no Apêndice C). No gráfico da figura 26, para o amido com teor de umidade 13,03 % (Amido N), foi observado que o aumento da quantidade de amido provoca uma diminuição na porcentagem de sólidos das massas niveladoras. Para as massas niveladoras 10Nª e 26Nª, o teor de sólidos foi de 75 % e 72,8 %, respectivamente (tabela 36 no Apêndice C).

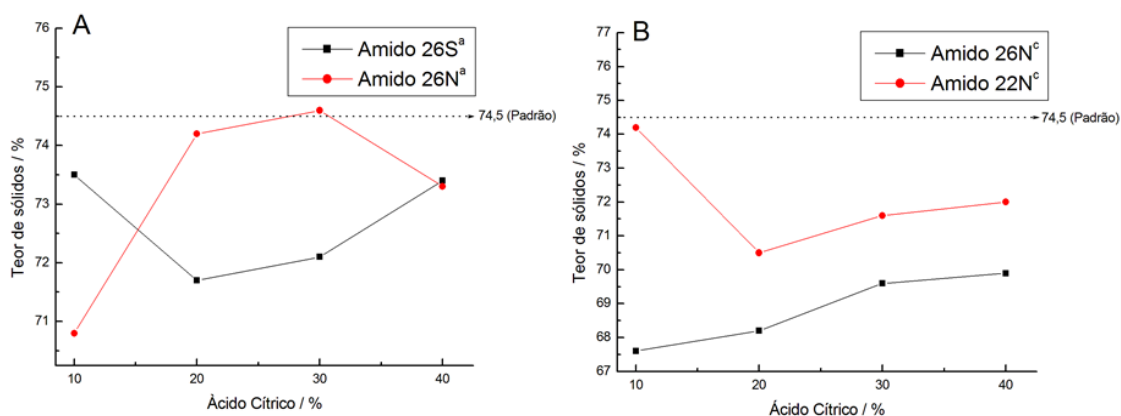


Figura 27 - Gráfico de teor de sólidos de massas niveladoras dependente da porcentagem de ácido cítrico com: (A) 26 g de amido 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH 9 a 10; (B) 26 e 22 g de amido 13,03 % de umidade em pH 8 a 8,5.

No gráfico A da figura 27, para o amido de teor de umidade 3,93 % (Amido 26S^a), nota-se que o aumento do teor de ácido cítrico não alterou significativamente o teor de sólidos das massas niveladoras. Para as formulações de massas niveladoras 26S30G10AC^a e 26S30G40AC^a, o teor de sólidos foi de 73,5 % e 73,4 %, respectivamente (tabela 37 no Apêndice C).

No gráfico A da figura 27, foi observado que o teor de sólidos aumenta à medida que a quantidade de ácido cítrico aumenta, para as massas niveladoras de amido de teor de umidade 13,03 % (Amido 26N^a gráfico A). Foi observado que o teor de sólidos aumentou de 70,8 % para 73,3 % para as massas niveladoras 26N30G10AC^a e 26N30G40AC^a, respectivamente (tabela 37 no Apêndice C).

Para as massas niveladoras com 22 g de amido (Amido 22N^c) no gráfico B da figura 27, nota-se que o teor de sólidos diminui em relação ao aumento da quantidade de ácido cítrico. O teor de sólidos das massas niveladoras 22N30G10AC^c e 22N30G40AC^c foi de 74,2 e 72 %, respectivamente.

No gráfico B da figura 27, foi observado que o teor de sólidos das massas niveladoras com 26 g de amido (Amido 26N^c) aumenta à medida que o teor de ácido cítrico aumenta. O teor de sólidos das massas niveladoras 26N30G10AC^c e 26N30G40AC^c foi de 67,6 e 69,9 %, respectivamente (tabela 38 do Apêndice C).

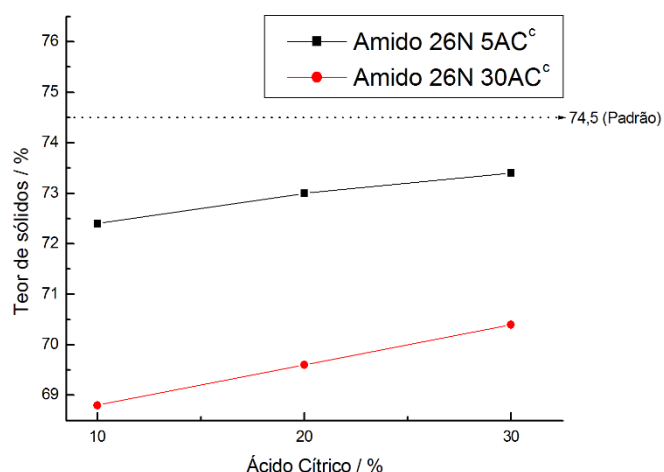


Figura 28 - Gráfico de teor de sólidos de massas niveladoras com porcentagens fixas de ácido cítrico (5 e 30 %) e variáveis de glicerol em pH de 8 a 8,5.

Como pode ser observado na figura 28, o teor de sólidos não é influenciado significativamente pelo glicerol. O teor de sólidos para as massas niveladoras 26N10G5AC^c,

26N30G5AC^c, foi de 72,4, 73,4, respectivamente, e para as 26N10G30AC^c e 26N30G30AC^c o teor de sólidos foi de 68,8 e 70,4 %, respectivamente (tabela 39 do Apêndice C).

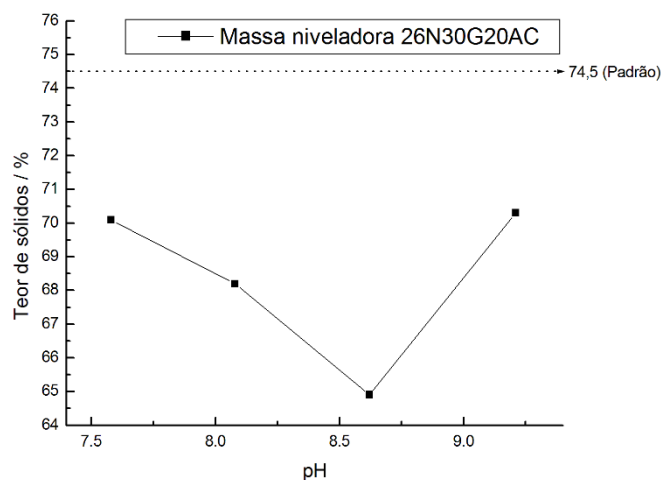


Figura 29 - Gráfico de teor de sólidos para massas niveladoras de mesma formulação dependente do pH final.

Para os valores de pHs estudados como observado na figura 29, o teor de sólidos não é afetado de forma positiva ou negativa quando o pH vai de 7,58 até 9,21. Os valores do teor de sólidos para as massas niveladoras em pH 7,58, 8,08, 8,62 e 9,21 foram de 70,1 %, 68,2 %, 64,9 % e 70,3 %, respectivamente (tabela 40 do Apêndice C).

5.3.3 Determinação da porcentagem de umidade

A determinação de umidade é feita para obter informação sobre o poder de secagem da massa niveladora, isto é, analisar o tempo de secagem após a aplicação na parede. Claramente, quanto maior o teor de umidade, maior será o tempo para secagem. O valor de umidade medido para a massa niveladora acrílica foi de 28,3%, o qual é o valor estabelecido pela norma interna da indústria. As amostras de massas niveladoras produzidas com amido modificado apresentaram uma variação de teor de umidade entre 25 e 35%, de acordo com as tabelas 41 a 45 do Apêndice D. A variação de teor de umidade em relação aos parâmetros investigados, teor de ácido cítrico, quantidade de amido, teor de glicerol e pH, são apresentados nas figuras 30 a 33.

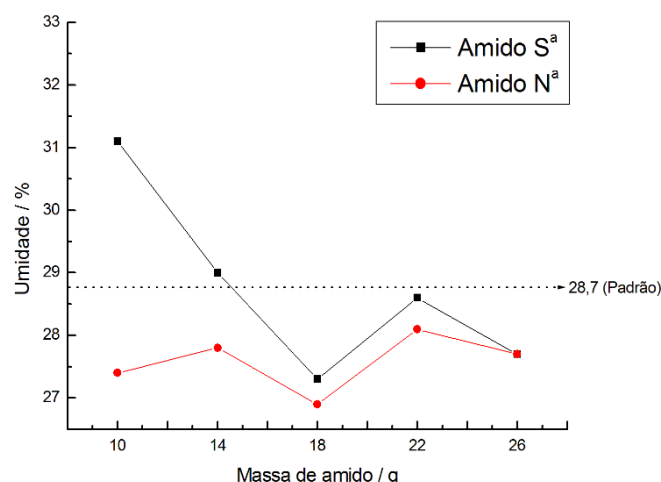


Figura 30 - Gráfico da porcentagem de umidade de massas niveladoras dependente da quantidade de amido em pH de 9 a 10.

Como observado na figura 30, não há uma relação linear, em ordem crescente ou decrescente, entre a umidade (%) e o aumento na quantidade de amido. As massas niveladoras de amido N (teor de umidade 13,03 %) apresentaram valores menores do que a massa niveladora acrílica. As massas niveladoras de amido S (18 Sª e 26 Sª), também apresentaram valores de umidade menores do que a massa niveladora acrílica (tabela 41 Apêndice D).

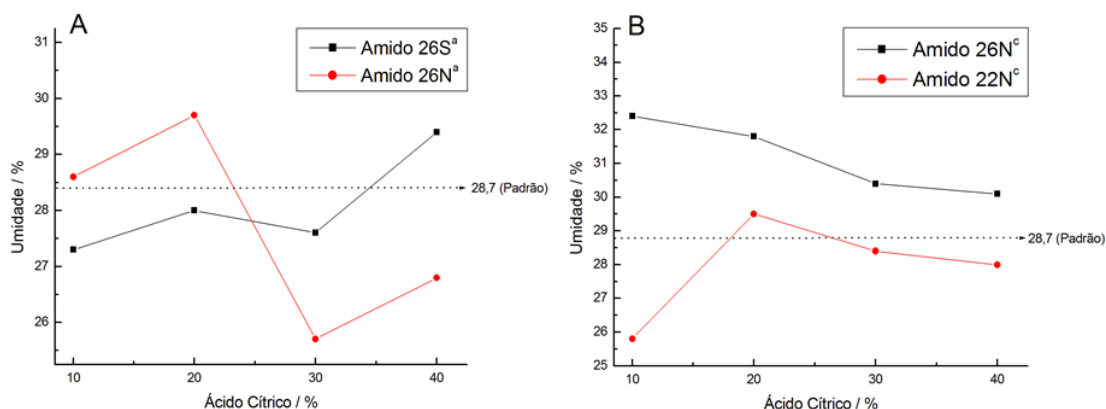


Figura 31 - Gráfico da porcentagem de umidade de massas niveladoras dependente de ácido cítrico com: (A) 26 g de amido com 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH 9 a 10; (B) 26 e 22 g de amido com 13,03 % de umidade em pH 8 a 8,5.

Não foi observado também na figura 31 A, uma clara relação entre a umidade final da massa niveladora com o aumento da quantidade de ácido cítrico na modificação do amido. No entanto, as massas niveladoras com ácido cítrico 26N30G30ACª e 26N30G40ACª exibiram os melhores resultados de umidade relativos ao padrão da indústria (tabela 42 Apêndice D). Assim como para as massas niveladoras contendo amido de teor de umidade 3,93 % (curva em preta) da figura 31 A, as quais são 26S30G10ACª, 26S30G20ACª e 26S30G30ACª,

apresentaram valores de umidade menores do que o padrão da indústria. Observa-se no gráfico B da figura 31, para as massas niveladoras contendo 26 g de amido (Amido 26N^c), que a umidade da massa niveladora diminui com o aumento do teor de ácido cítrico, porém os resultados obtidos não foram melhores do que o apresentado pela massa niveladora acrílica padrão. Para as amostras de 22 g de amido (Amido 22N^c), as massas niveladoras 22N30G10AC^c, 22N30G30AC^c e 22N30G40AC^c apresentaram os melhores resultados de umidade relativos ao padrão da indústria (tabela 43 do Apêndice D).

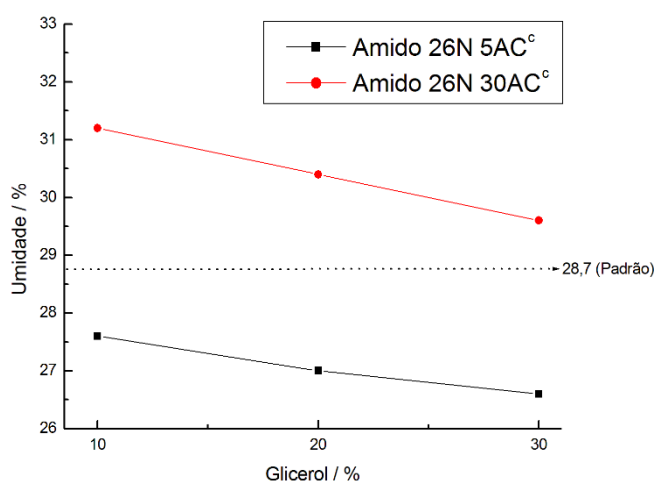


Figura 32 - Gráfico da porcentagem de umidade de massas niveladoras com porcentagens fixas de ácido cítrico (5 e 30 %) e variáveis de glicerol em pH de 8 a 8,5.

Não foi observada na figura 32, para esta propriedade, uma diferença significativa com o aumento da porcentagem de glicerol para ambas as massas niveladoras contendo teores fixos de 5 e 30 % de ácido cítrico. As massas niveladoras com 5 % fixo de ácido cítrico, entretanto, apresentaram menor teor de umidade do que a massa acrílica padrão (tabela 44 Apêndice D).

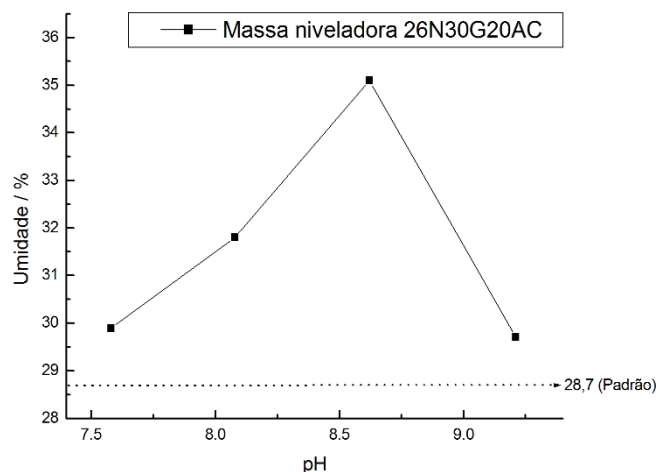


Figura 33 - Gráfico da porcentagem de umidade para massas niveladoras de mesma formulação dependente do pH final.

Como observado na figura 33, não há uma diferença significativa em valores de umidade da massa niveladora (%) devido ao pH final da massa niveladora. Todas as amostras, entretanto, apresentaram maior porcentagem de umidade do que a massa niveladora acrílica padrão.

5.3.4 Determinação da resistência à abrasão

Segundo a norma NBR 15312 (ABNT, 2005), a massa niveladora acrílica deve ter um valor máximo de 10 g de massa perdida no ensaio de abrasão. Os resultados deste ensaio estão apresentados nas tabelas 46 a 51 do Apêndice E.

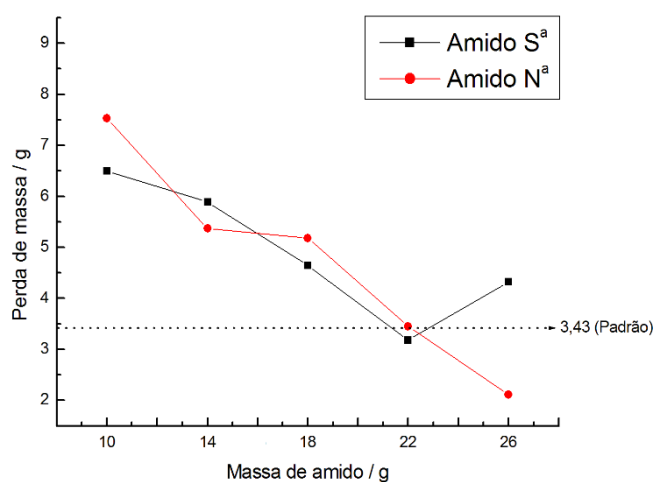


Figura 34 - Gráfico de resistência à abrasão de massas niveladoras dependente da quantidade de amido em pH de 9 a 10.

Como observado na figura 34, as massas niveladoras de amido nativo, nas concentrações investigadas, apresentaram maior perda de massa (menor resistência à abrasão)

do que a obtida com resina acrílica utilizada como padrão (3,43 g). As massas niveladoras obtidas com 22 g de amido com umidade de 3,93 % e com 26 g de amido com umidade 13,03 %, entretanto, apresentaram menor perda de massa que a massa acrílica padrão com valores de 3,18 e 2,11 g, respectivamente (tabela 46 Apêndice E). Os filmes de amido nativo gelatinizado em água apresentam fragilidade principalmente devido ao efeito do fenômeno da retrogradação ou sinérese (SANTAYANON, R., WOOTTHIKANOKKHAN, J., 2003; KRYAZHEV, V. N., ROMANOV, V. V., SHIROV, V. A., 2011). Foi observado também na figura 34 que o aumento da quantidade de amido contribui para melhorar o desempenho de resistência à abrasão das massas niveladoras produzidas. Assim, para o desenvolvimento do trabalho, foi escolhido a massa de 26 g de amido (com teor de umidade 13,03 %) para analisar o efeito das modificações do amido com glicerol e ácido cítrico sobre o desempenho mecânico das massas niveladoras produzidas com amido modificado.

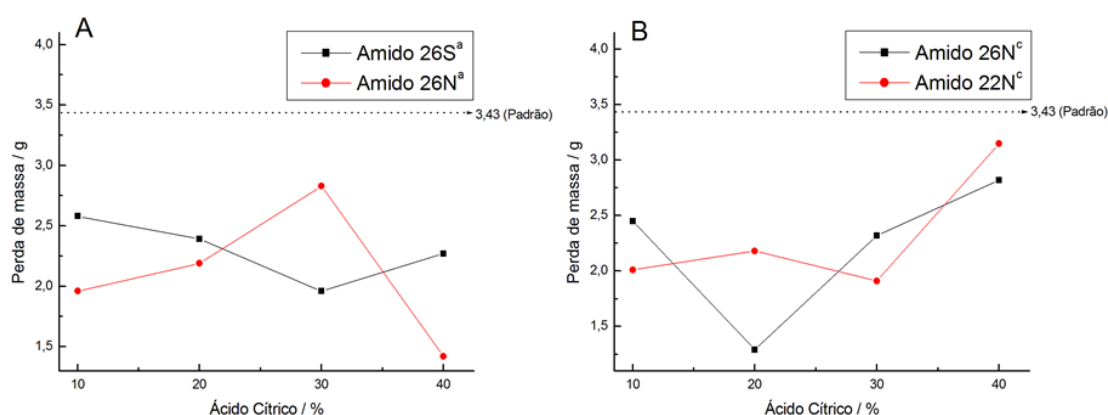


Figura 35 - Gráfico de resistência à abrasão de massas niveladoras de: (A) 26 g de amido de 3,93 % e 13,03 % de umidade em pH de 9 a 10; (B) 26 e 22 g de amido de 13,03 % de umidade em pH 8 a 8,5.

A figura 35A, indica que para uma mesma concentração de ácido cítrico (10, 20 e 40 %), a resistência à abrasão apresenta melhor desempenho para o amido com teor de umidade 13,03 %. Para o mesmo teor de umidade, entretanto, não há uma linearidade em relação ao aumento de ácido cítrico. Comparando os dois extremos nas duas curvas (10 e 40 % de ácido cítrico) parece que o aumento no teor de ácido cítrico melhora a propriedade de abrasão. Considerando todos os pontos das curvas (10 a 40 % de ácido cítrico), o aumento no teor de ácido cítrico parece ter um efeito antagônico, isto é, reduz a perda de massa para o amido com 3,93 % de umidade e aumenta para o amido com 13,03 % de umidade. Para as condições analisadas, as massas niveladoras que apresentaram os melhores desempenhos mecânicos foram as 26S30G30AC^a com 1,96 g de perda de massa e 26N30G40AC^a com 1,42 g de perda

de massa (tabela 47 Apêndice E). Entretanto, as perdas de massa de todas as amostras foram menores do que a massa niveladora produzida com resina acrílica.

Na figura 35B, a propriedade de resistência à abrasão para as massas niveladoras produzidas com 22 e 26 g de amido é melhor que a massa niveladora padrão para todas as concentrações de ácido cítrico analisadas. Por meio dos valores obtidos, não houve uma relação ideal para os parâmetros analisados. As menores perdas de massas apresentados no ensaio de abrasão foram as amostras 26N30G20AC^c e 22N30G30AC^c sendo de 1,29 e 1,91 g, respectivamente (tabela 49 do Apêndice E).

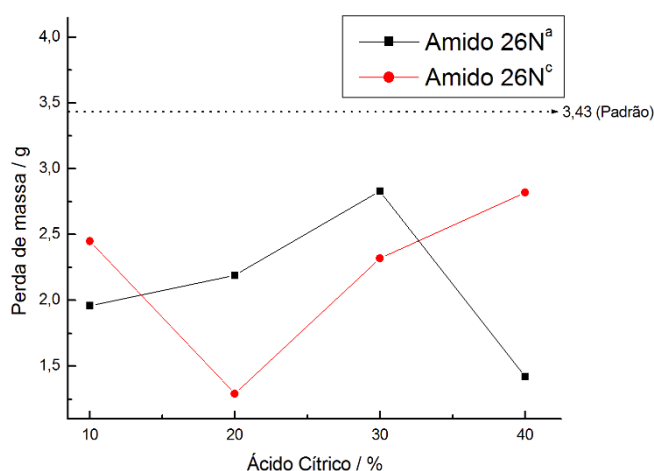


Figura 36 - Gráfico de resistência à abrasão de massas niveladoras dependente da porcentagem de ácido cítrico em pH de 9 a 10 (curva em preta) e pH 8 a 8,5 (curva em vermelha).

Na figura 36 foi observado que existe uma relação complexa entre o teor de ácido cítrico, o valor final de pH da massa niveladora e a propriedade de resistência à abrasão. Para o pH final de 9 a 10 (Amido 26Nª no gráfico da figura 36), a menor perda de massa ocorreu para o amido modificado com 40 % de ácido cítrico. Para a massa niveladora com pH na faixa de 8 a 8,5 (Amido 26Nª no gráfico da figura 36), a menor perda de massa ocorreu para o amido modificado com 20 % de ácido cítrico. O gráfico da figura 36 sugere que o aumento do teor de ácido cítrico melhora a propriedade de resistência à abrasão das massas niveladoras. Os valores obtidos de cada massa niveladora estão apresentados na tabela 48 do Apêndice E.

O teste de resistência à abrasão está ligado à dureza do material, ou seja, mede a resistência do material a uma deformação localizada. Assim, a dureza está diretamente relacionada à cristalinidade do polímero, massa molar e forças atrativas. Como dito anteriormente, o ácido cítrico exerce duas funções sobre o amido: a de modificador e a de plastificante. Como já mencionado, o efeito do plastificante sobre a molécula de amido é

reduzir suas forças intermoleculares, aumentando a mobilidade das cadeias e tornando os seus filmes mais flexíveis. Os grupos carboxilas do ácido cítrico, comparado ao glicerol e água, pode formar fortes ligações de hidrogênio com o amido prevenindo-o do processo de retrogradação, além da esterificação parcial (BEYNUM, G. M. A., ROELS, J. A. 1985; SHI, R., *et al.*, 2007; MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F., 2010; GHANDARZADEH, B., ALMASI, H., ENTEZAMI, A. A., 2011). Ainda não há relatos na literatura acerca de resistência à abrasão de filmes de amido de mandioca modificados com ácido cítrico.

Segundo Ghandarzadeh, B., Almasi, H., Entezami, A. A., 2011, o ácido cítrico a 10% oferece a mais alta resistência à tração de 6,57 MPa para compósitos de amido. Segundo Ning *et al.* (2005), o ácido cítrico pode hidrolisar as cadeias de amido induzindo à formação de cadeias lineares e permitindo a formação de ligações de hidrogênio entre elas aumentando a resistência.

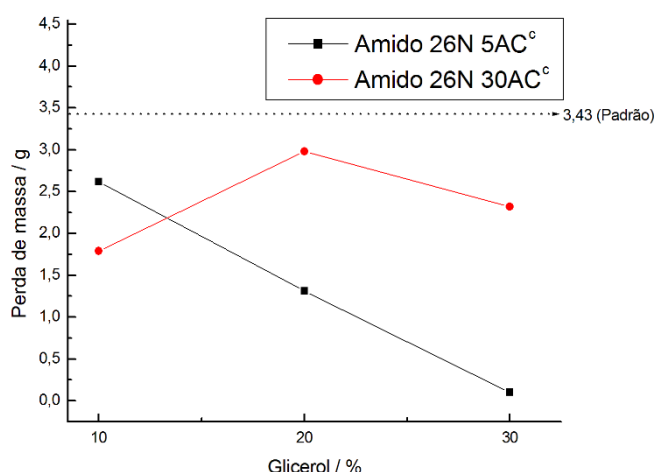


Figura 37 - Gráfico de resistência à abrasão de massas niveladoras com porcentagens fixas de ácido cítrico (5 e 30 %) e variáveis de glicerol em pH de 8 a 8,5.

Na figura 37, observa-se que a variação no teor de glicerol nas concentrações fixas de 5 e 30 % de ácido cítrico não indicaram de forma clara o efeito do glicerol sobre esta propriedade. Para um baixo teor de ácido cítrico, o aumento de teor de glicerol aparentemente favorece a propriedade resistência à abrasão. Com 30 % de ácido cítrico, o efeito observado é contrário. A tabela 50 do apêndice E também indica que em média as formulações com 5 % de ácido cítrico têm em torno de 56 % menos perda de massa que as formulações com 30 % de ácido cítrico.

O teor de plastificante influencia na velocidade de retrogradação do amido durante o armazenamento. Quando apenas a água é utilizada como plastificante, há um aumento na cristalinidade do material em relação ao aumento da umidade do ambiente. Quando apenas o glicerol é usado, em condições de umidade do ambiente constante, a velocidade da retrogradação do amido é reduzida devido às interações amido-glicerol reduzirem as interações amido-amido. Quando ambos são utilizados (água e glicerol), o glicerol favorece a absorção de água devido à sua higroscopicidade. Com o teor de água elevado, a T_g do material diminui e a recristalização é favorecida (MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F., 2010).

Segundo Corradini, *et al.* (2005), a retrogração após o armazenamento ocorre com a formação de pequenas quantidades de cristalinidade do tipo B que aumenta a rigidez e a resistência à tração do amido. Na literatura, há relatos de testes de abrasão para filmes de compósitos de amido considerando o efeito do glicerol. Quanto maior a quantidade de glicerol, menor foi a perda de massa, devido ao efeito plastificante de glicerol (YU, J., *et al.*, 2008).

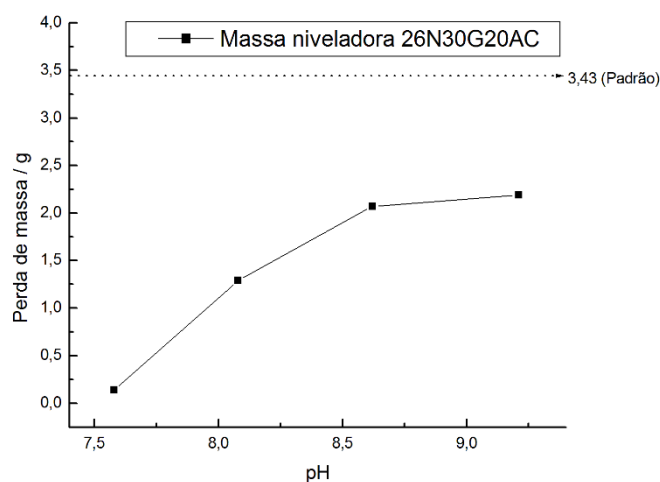


Figura 38 - Gráfico de resistência à abrasão para massas niveladoras de mesma formulação dependente do pH final.

A figura 38 mostra o efeito do pH sobre a propriedade de resistência à abrasão para uma massa niveladora obtida com amido modificado com 30 % de glicerol e 20 % de ácido cítrico com os valores obtidos apresentados na tabela 51 do Apêndice E. Foi observado que valores mais elevados de pH tendem a aumentar a perda de massa indicando que a resistência à abrasão diminuiu. Esta observação pode ser relacionada a efeitos de redução de interações moleculares ou degradação da molécula de amido devido ao aumento da alcalinidade.

5.3.5 Determinação de absorção de água na massa niveladora

A determinação de absorção de água na massa niveladora é feita para a determinação de sua sensibilidade à água. A determinação de absorção de água na massa niveladora é um teste importante do desempenho em uso do produto final. Quando uma tinta à base de água é aplicada sobre a massa niveladora, durante a secagem dela, a massa niveladora deve absorver o mínimo possível de água, caso contrário, a massa niveladora pode se desprender da parede. A absorção de água da massa niveladora deve obedecer a norma NBR 15303 (ABNT, 2005), que estabelece um valor máximo de 15%.

Não foi possível obter resultados da absorção de água para as amostras da massa niveladora produzidas com amido gelatinizado somente com água, pois houve total desprendimento da massa niveladora da placa de policarbonato em menos de 30 s após a imersão em água. Este comportamento indica que o amido gelatinizado nestas condições apresenta elevada solubilidade.

Na figura 39 está representado o gráfico dos valores de absorção de água das massas niveladoras de amido modificado com ácido cítrico (em pH final das massas niveladoras obtidas variando de 9 a 10 devido ao processo de produção), em função do teor de ácido cítrico. Foi observado que os valores de absorção de água foram maiores do que o estabelecido pela norma NBR 15303 (tabela 52 do Apêndice F). As amostras produzidas com as formulações 26S30G10AC^a e 26N30G30AC^a, apresentaram descolamento da placa de policarbonato, mas não houve perda de massa como podemos observar na figura 40.

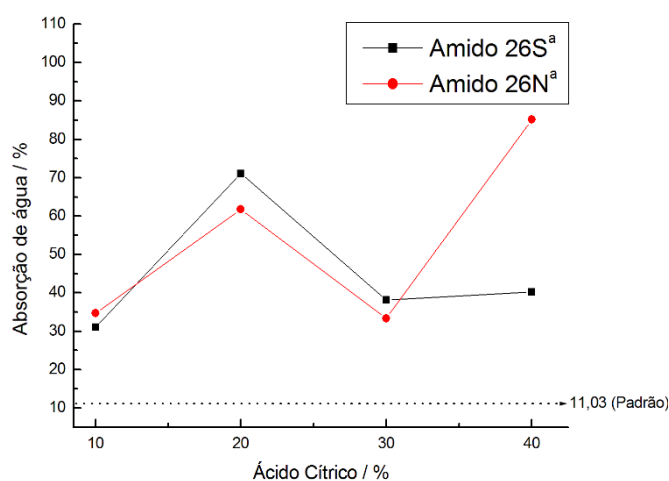


Figura 39 - Gráfico de absorção de água em função do teor de ácido cítrico de amido com 3,93 % (curva em preta) e 13,03 % de umidade (curva em vermelha) em pH de 9 a 10.



Figura 40 - Massa niveladora 26S30G10AC^a após o teste de absorção de água.

Entretanto, mesmo apresentando um comportamento de descolamento da placa para algumas amostras, a massa niveladora produzida com o amido modificado com ácido cítrico apresentou menor absorção de água que a massa niveladora produzida com o amido gelatinizado sem ácido cítrico indicando que a modificação tornou o amido menos solúvel.

Com relação ao teor de ácido cítrico, como observado na figura 39 há uma tendência em aumentar a absorção de água quando o valor aumenta de 10 para 40 %. Uma provável explicação para esta observação é cisão das cadeias poliméricas pela reação de hidrólise provocada pelo ácido cítrico. Na figura 39 (tabela 52 do Apêndice F), a formulação 26N30G30AC^a produziu a massa niveladora com menor absorção de água 33,36 % e foi observado também que para o teor de ácido cítrico de até 30%, o amido com maior teor de umidade tende a produzir uma massa niveladora com menor absorção de água.

O pH interfere diretamente no processo de gelatinização uma vez que em uma faixa de pH alcalino, o amido degrada-se pelo mecanismo de β -eliminação, e em pH ácido ocorre hidrólise do amido. As condições favoráveis à hidrólise são altas temperaturas e alta concentração de ácido cítrico. Isto altera a estrutura interna e as propriedades físico-químicas do amido, quebrando as cadeias de amido em várias cadeias curtas e gerando um aumento no teor de amilose aparente e na solubilidade em água fria, como também diminuindo a sua viscosidade. Além da gelatinização, o amido pode sofrer outro fenômeno que é a retrogradação, a qual é a reaproximação das moléculas devido à redução na temperatura, e há formação de ligação de hidrogênio e de zonas cristalinas além de um aumento da firmeza do gel e sinérese (HUNG, P. V., MY, N. T. H., PHI, N. T. L., 2014; HUNG, P. V., VIEN, N. G., PHI, N. T. L., 2016).

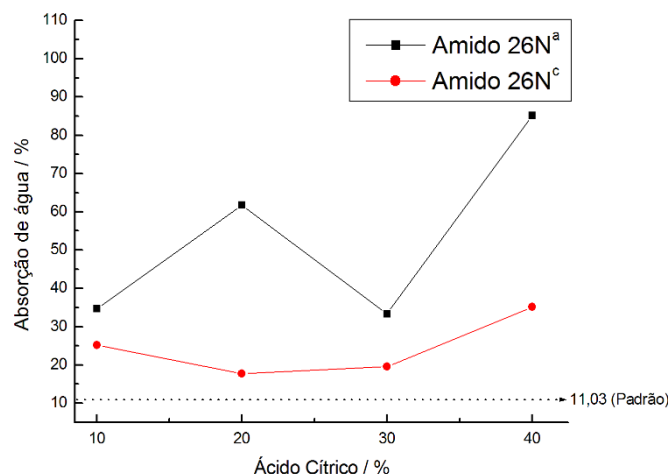


Figura 41 - Gráfico de absorção de água em função do teor de ácido cítrico em pH de 9 a 10 (curva em preta) e pH de 8 a 8,5 (curva em vermelha).

Como observado na figura 41, o pH da massa niveladora tem um efeito significativo sobre a propriedade de absorção de água. Observa-se que em pH de 8 a 8,5 (curva em vermelho) a absorção de água da massa niveladora é menor que em pH de 9 a 10 (curva em preta) para todas as concentrações de ácido cítrico estudadas (tabela 53 do Apêndice F). A menor absorção de água foi de 17,79 % para a massa niveladora produzida com a formulação 26N30G20AC^c.

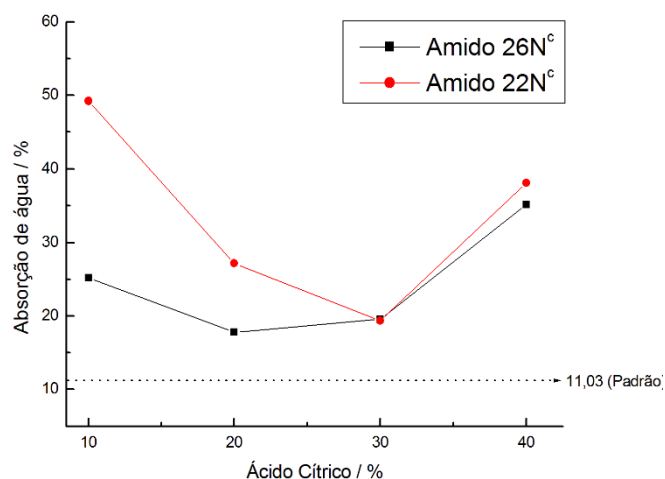


Figura 42 - Gráfico de absorção de água em função da quantidade de amido e teor de ácido cítrico em pH de 9 a 10 (curva em preta) e pH de 8 a 8,5 (curva em vermelha).

No gráfico da figura 42 (tabela 54 do Apêndice F), estão apresentadas as porcentagens de absorção de água para as massas niveladoras com a variação da massa de amido e de porcentagem de ácido cítrico. Os melhores resultados obtidos são das amostras 26N30G20AC^c, 22N30G30AC^c e 26N30G30AC^c com 17,79 %, 19,34 % e 19,54 % de absorção de água, respectivamente.

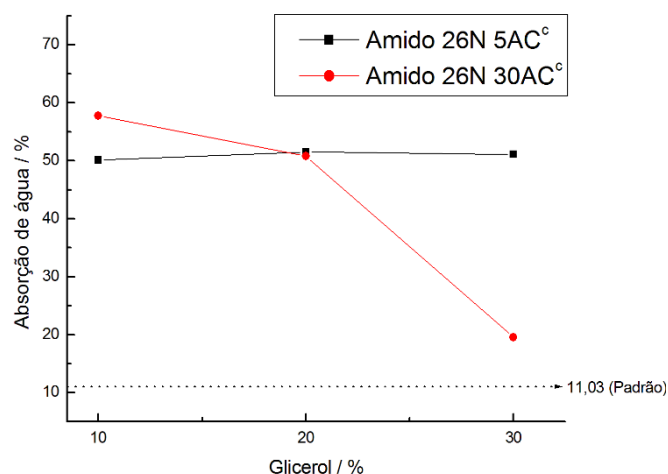


Figura 43 - Gráfico de absorção de água com porcentagens de ácido cítrico fixas (5 e 30 %) em função do teor glicerol em pH de 8 a 8,5.

A figura 43 mostra que para um teor de 5% de ácido cítrico o aumento do teor de glicerol não afeta de forma linear a propriedade de absorção de água. Para as amostras preparadas com 30% de ácido cítrico a absorção de água diminui de 57,75% para 19,54 % com o aumento do teor de glicerol (tabelas 56 do Apêndice F).

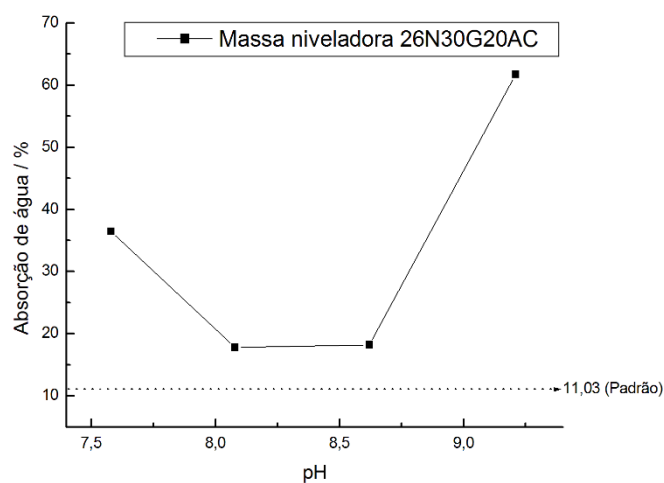


Figura 44 - Gráfico de absorção de água de massa niveladora de amido de formulação 26N30G20AC em função do pH.

Na figura 44, foi observado que a menor absorção de água foi obtida para massas niveladoras em pH de 8,08 e 8,62. Todas as formulações de massas niveladoras estudadas apresentaram valores de absorção de água superiores ao estabelecido na norma técnica.

5.3.6 Teste de viscosidade

As tabelas 20 a 22 apresentam os valores de viscosidade de amido gelatinizado sem e com a adição de espessante. Na tabela 20, pode ser observado que a viscosidade das amostras

sem a adição de espessante e com a adição de espessante diminui à medida que a concentração de ácido cítrico aumenta. Isso sugere que pode estar ocorrendo hidrólise nas moléculas de amido com o aumento do teor de ácido cítrico. Após a adição de espessante, todas as amostras mostraram um aumento no valor da viscosidade, exceto para a amostra com a formulação 26N30G30AC.

Tabela 20 - Valores de viscosidade das amostras de soluções de amido variando a porcentagem de ácido cítrico.

Amostra	Viscosidade (Ku)*	Viscosidade (Ku)**
26N	75,2	93,3
26N30G	71,6	77,6
26N30G10AC	63,3	70,1
26N30G20AC	61,6	66,8
26N30G30AC	57	52,4
26N30G40AC	56,2	58,6

*Viscosidade medida antes da adição de espessante acrílico; **Viscosidade medida após a adição de espessante acrílico; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico.

Fixando a quantidade de ácido cítrico e variando a quantidade de glicerol como observado na tabela 21, houve pouca variação entre os valores de viscosidade das amostras sem e com a adição do espessante. O aumento do teor de glicerol aparentemente não tem nenhum efeito significativo para esta propriedade para ambas as condições estudadas.

Tabela 21 - Valores de viscosidade das amostras de soluções de amido variando a porcentagem de glicerol.

Amostra	Viscosidade (Ku)*	Viscosidade (Ku)**
26N10G5AC	62,6	72,2
26N20G5AC	62,8	71,6
26N30G5AC	63,6	71,4

*Viscosidade medida antes da adição de espessante acrílico

**Viscosidade medida após a adição de espessante acrílico

O mesmo efeito foi observado para as formulações com 30% de ácido cítrico como podemos observar na tabela 22.

Tabela 22 - Valores de viscosidade das amostras de soluções de amido variando a porcentagem de glicerol.

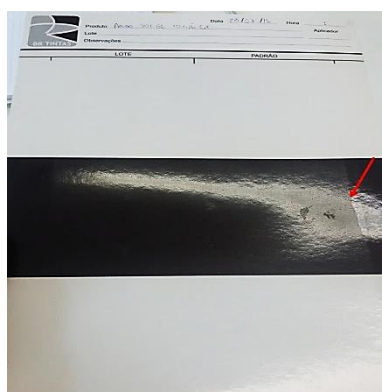
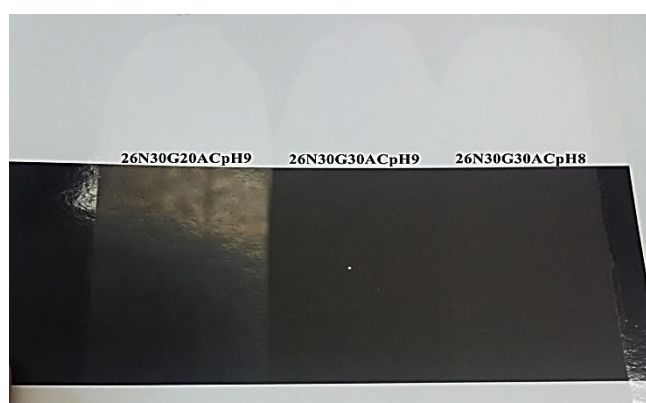
Amostra	Viscosidade (Ku)*	Viscosidade (Ku)**
26N10G30AC	60,6	65,4
26N20G30AC	60,4	62,8

*Viscosidade medida antes da adição de espessante acrílico

**Viscosidade medida após a adição de espessante acrílico

5.3.7 Formação de filme

O teste foi realizado para cada amostra de amido gelatinizado a fim de verificar a formação de filme nas mesmas condições de pH da massa niveladora, isto é, com a adição de espessante e NH_4OH , os quais são responsáveis pela consistência da massa. Como observado nas figuras 45 a 50 em todas as amostras ocorreu a formação de filme.

**Figura 45** - Filme de amido 26N30G10AC^a.**Figura 46** - Filmes de amido 26N30G20AC^a, 26N30G30AC^a e 26N30G30AC^c.

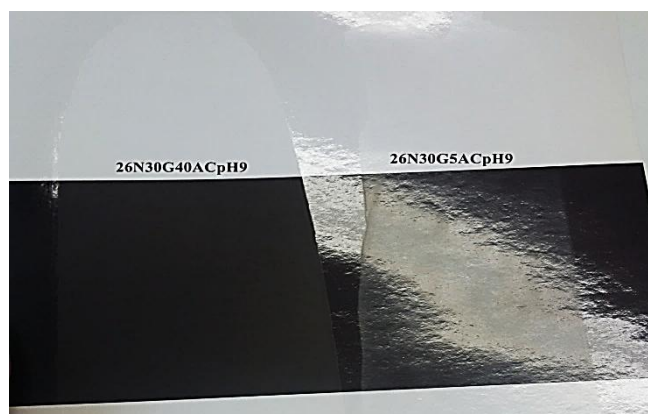


Figura 47 - Filmes de amido 26N30G40AC^a e 26N30G5AC^a.

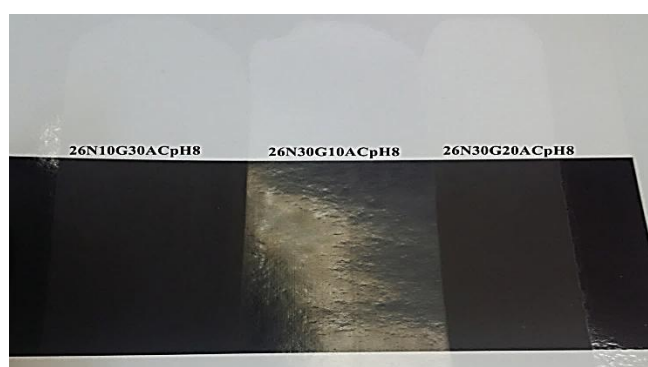


Figura 48 - Filmes de amido 26N10G30AC^c, 26N30G10AC^c e 26N30G20AC^c.



Figura 49 - Filmes de amido 26N30G40AC^c e 26N30G5AC^c.

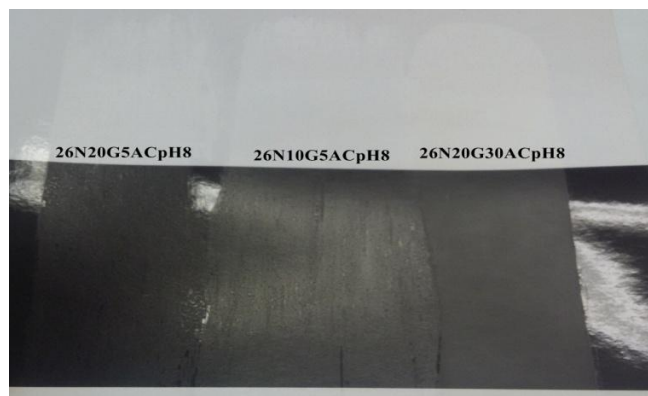


Figura 50 - Filmes de amido 26N20G5AC^c, 26N10G5AC^c e 26N20G30AC^c.

5.3.8 Espectroscopia na região infravermelho

Com base nos resultados obtidos dos testes de resistência à abrasão, três massas niveladoras que apresentaram os melhores resultados foram escolhidas para caracterização por infravermelho, a 26N30G5AC^c, 26N30G20AC^c e 26N20G5AC^c. Com base nos resultados obtidos no teste de absorção de água, foram obtidos também os espectros das amostras 26N30G30AC^c e 26N30G20AC^a. A massa niveladora 26N30G30AC^c por não apresentar descolamento no ensaio de absorção e a 26N30G20AC^a para comparar com a massa 26N30G20AC^c. Os espectros são apresentados nas figuras 51 a 53.

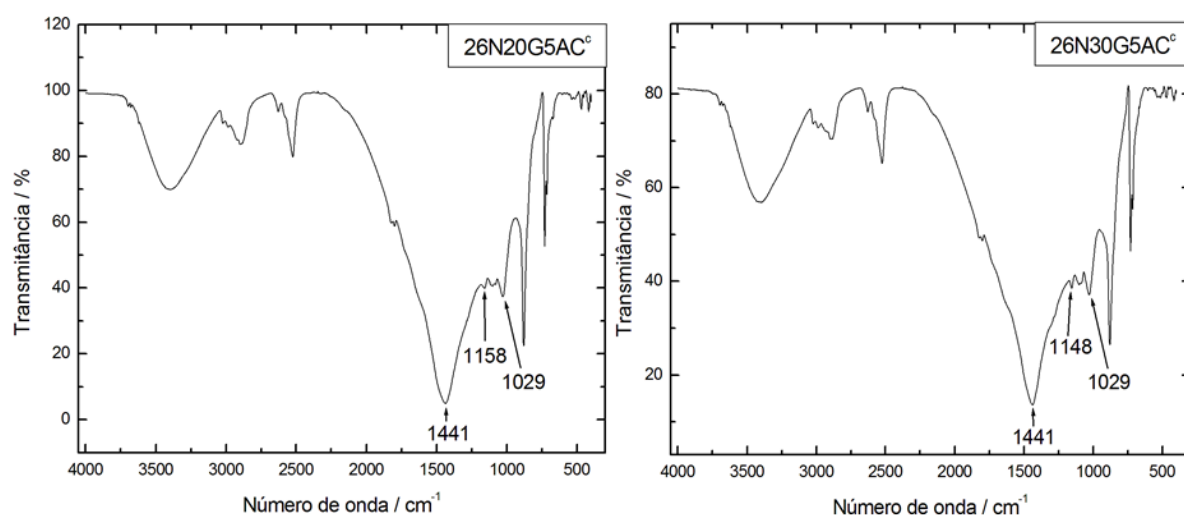


Figura 51 - Espectro de infravermelho das massas niveladoras (A) 26N20G5AC^c e (B) 26N30G5AC^c; ^a = pH de 9 a 10, ^c = pH de 8 a 8,5.

A

B

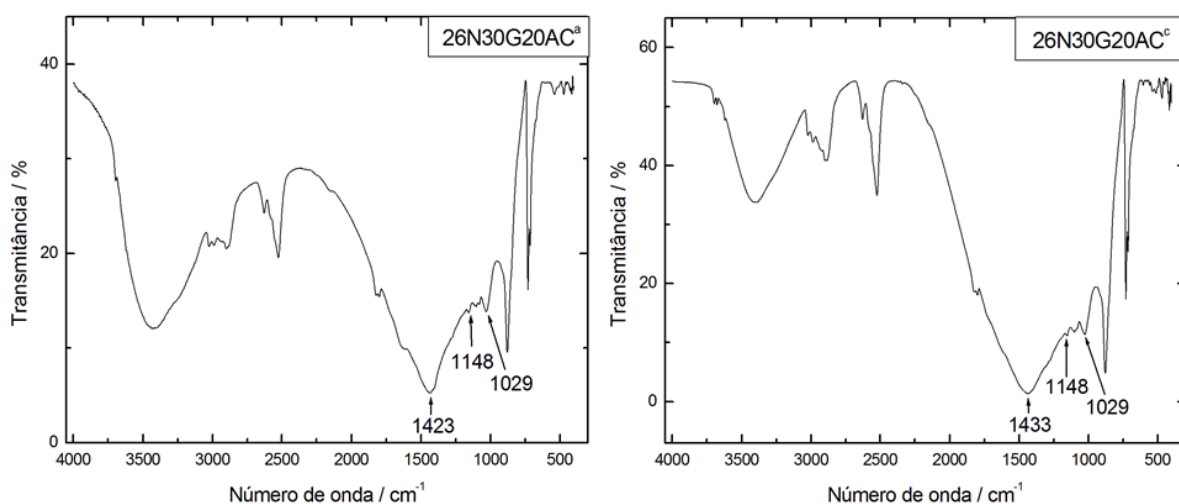


Figura 52 - Espectro de infravermelho das massas niveladoras (A) 26N30G20AC^a e (B) 26N30G20AC^c; ^a = pH de 9 a 10, ^c = pH de 8 a 8,5.

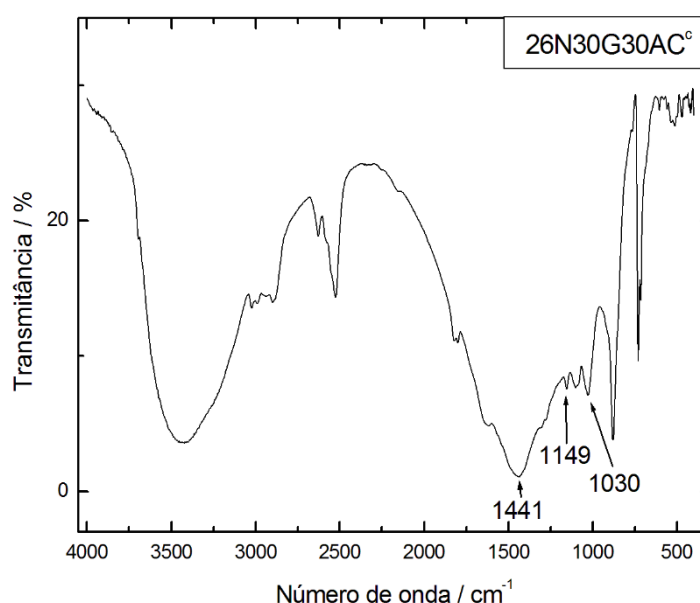


Figura 53 - Espectro de infravermelho de massa niveladora 26N30G30AC^c; ^c = pH de 8 a 8,5.

Todos os espectros das massas niveladoras (Figuras 51 a 53) apresentam duas das bandas principais das moléculas de amido com diferentes intensidades: a banda em 1029 (1030) cm^{-1} pode ser atribuída à ligação C-O em C-O-C da ligação glicosídica α -1,4 e a banda em 1148 (1149 ou 1158) cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-O em C-O-C do anel glicopiranoose. Assim como uma banda de absorção de forte intensidade em torno de 1441 (1423 ou 1433) cm^{-1} característica de estiramento de ligação carbonila (C=O) de carbonato de cálcio e magnésio proveniente da dolomita, pois ela compõe mais de 50 % da formulação da massa niveladora (BEZERRA, M. N., NETO, M. P. A., FEITOSA, J. P. A., 2007; BARROS, F. J. S., 2015). Dentro desta banda larga na região entre 1250 e 2000 cm^{-1} ,

pode estar presente a banda de absorção de estiramento da ligação C=O de éster de amido, a qual não foi possível a identificação.

Comparando a principais bandas vibracionais de infravermelho do espectro de amido modificado com a correspondente formulação da massa niveladora, não se observou mudança no perfil espectral, sugerindo que os outros componentes da formulação da massa niveladora não estão interagindo com as moléculas de amido.

5.3.9 Análises termogravimétricas

Com base nos resultados de resistência à abrasão e de absorção de água, análises termogravimétricas foram feitas em cinco massas niveladoras de amido, com as seguintes formulações de amido modificado: 26N20G5AC^c, 26N30G5AC^c, 26N20G5AC^c, 26N30G20AC^a, 26N30G20AC^c e 26N30G30AC^c. Dentre elas, as massas niveladoras 26N20G5AC^c, 26N30G5AC^c, e 26N30G20AC^c apresentaram melhores resultados de resistência à abrasão e as 26N30G30AC^c e 26N30G20AC^c apresentaram resultados melhores de absorção de água. A análise de 26N30G20AC^a foi feita para averiguar o efeito do pH final da massa em comparação à 26N30G20AC^c. As curvas TG e DTG de cada amostra estão apresentadas nas figuras 54 e 55.

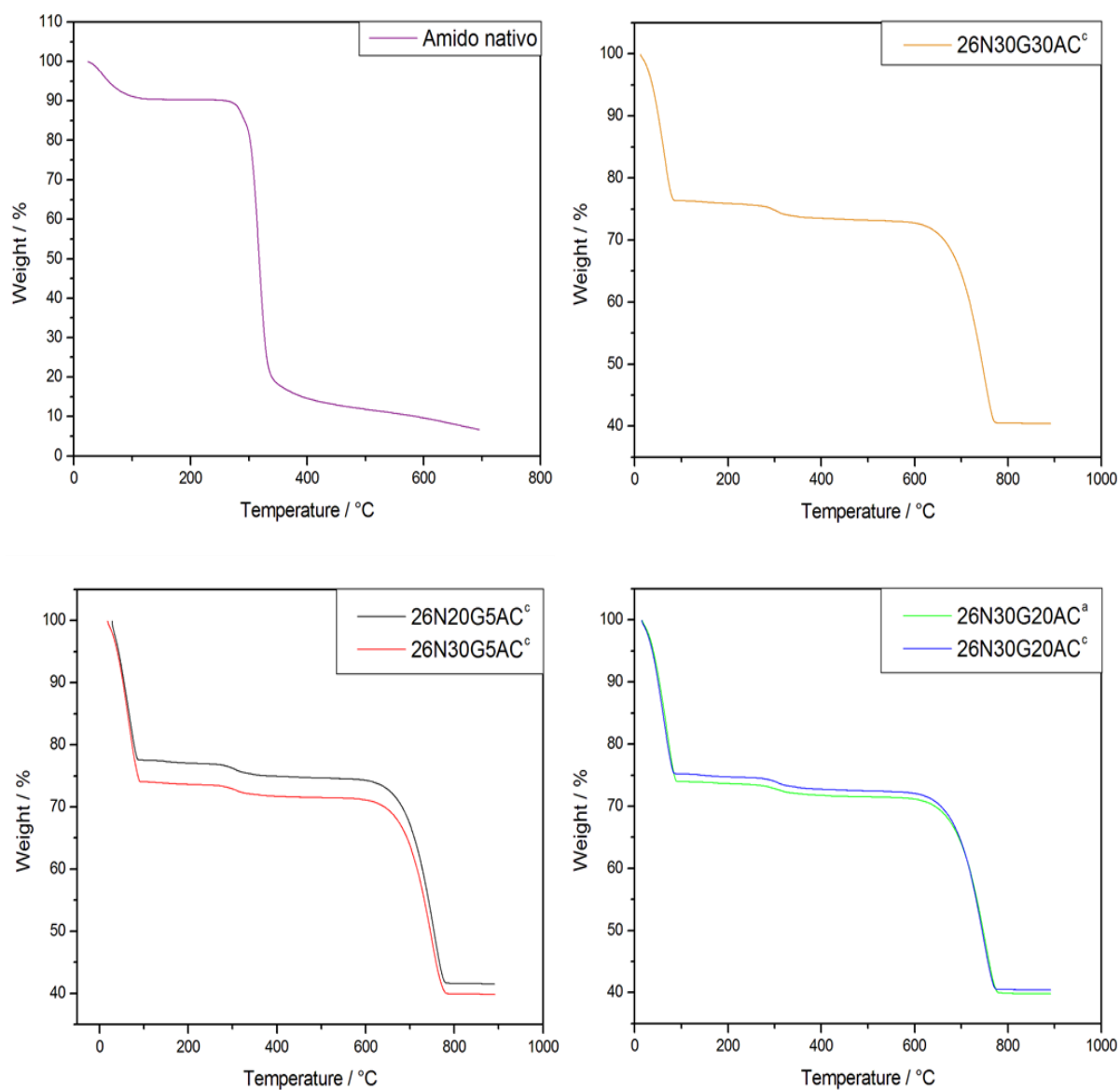


Figura 54 - Curvas TG para amostras de amido nativo e massas niveladoras de amido modificado com ácido cítrico; ^c = pH na faixa de 8 a 8,5; ^a = pH na faixa de 9 a 10.

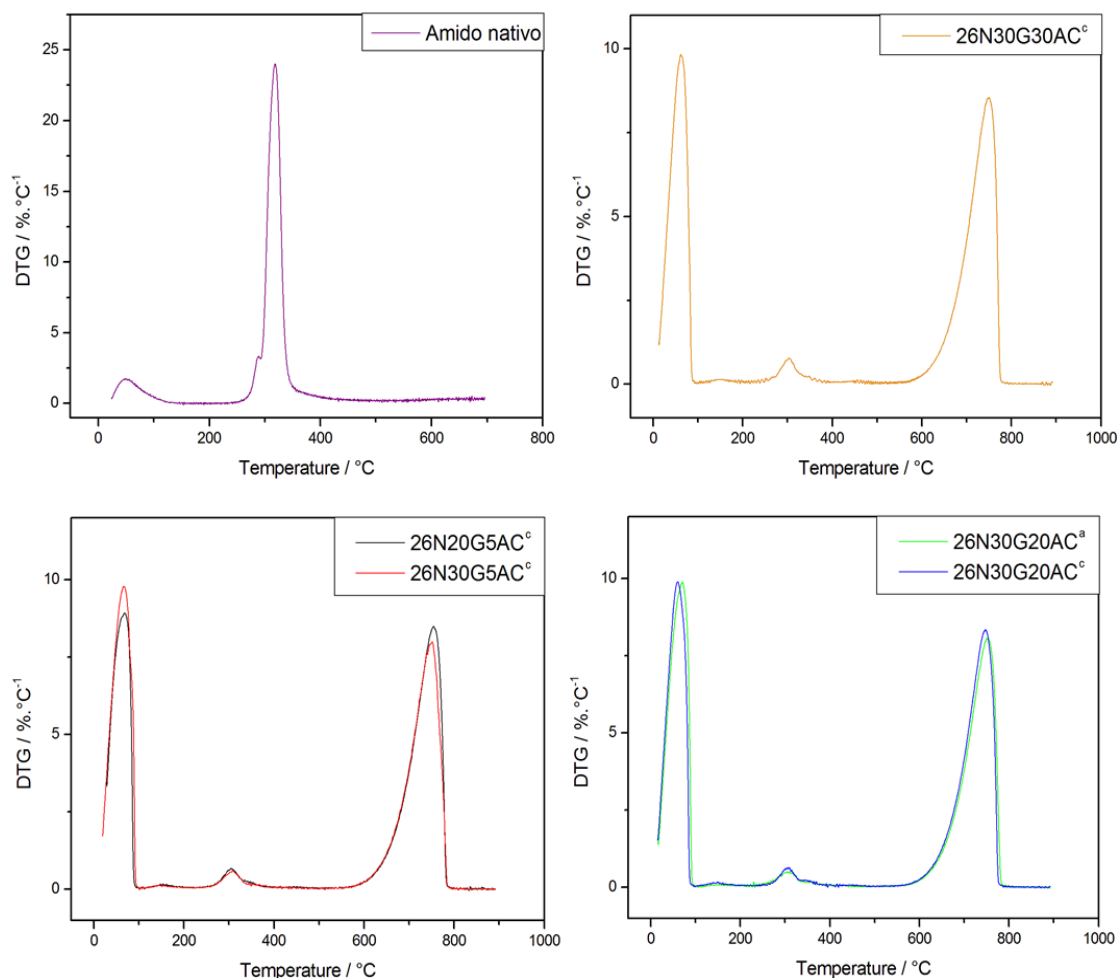


Figura 55 - Curvas de DTG para amido nativo e massas niveladoras de amido modificado com ácido cítrico; ^c = pH na faixa de 8 a 8,5; ^a = pH na faixa de 9 a 10.

Não há relatos na literatura acerca de estudos de propriedades térmicas de massas niveladoras a base de amido. Nas curvas TG e DTG das massas niveladoras investigadas, foi observado três eventos de perda de massa e o primeiro pode ser atribuído à evaporação de água. O segundo evento de perda de massa das curvas TG e DTG das massas niveladoras investigadas coincide com o segundo evento da curva TG e DTG do amido nativo, a qual aparece em torno de 300 °C, que pode ser atribuído à temperatura de decomposição de amido. O terceiro evento de perda de massa das curvas TG e DTG das massas niveladoras pode ser atribuído à decomposição de compostos inorgânicos. Os valores das temperaturas iniciais (T_i), das do ponto máximo de perda de massa da derivada primeira (T_p) e das finais (T_f) do segundo evento de perda de massa, como também as porcentagens de perda de massa, estão apresentados na tabela 23.

Tabela 23 - Valores das temperaturas (°C) e perdas de massa (%) do evento da decomposição de amido atribuídos para as massas niveladoras e amido nativo.

Amostras	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
Amido nativo	262,35	318,57	383,41	75,00
26N20G5AC ^c	247,13	304,8	378,53	1,891
26N30G5AC ^c	248,08	307,63	374,75	2,459
26N30G20AC ^a	240,52	305,74	374,75	1,734
26N30G20AC ^c	254,70	306,69	370,97	1,683
26N30G30AC ^c	255,64	302,91	354,90	1,807

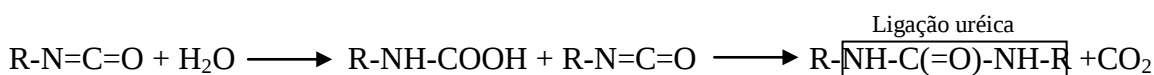
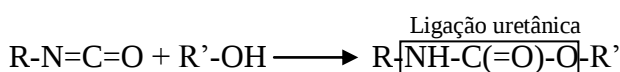
N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^a = faixa de pH de 9 a 10; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; T_i = temperatura inicial; T_p = temperatura no ponto máximo de perda de massa; T_f = temperatura final.

Comparando as amostras de massas niveladoras de amido com porcentagem fixa de glicerol e variável de ácido cítrico (26N30G5AC^c, 26N30G20AC^c e 26N30G30AC^c), as temperaturas do ponto máximo de perda de massa do evento de decomposição do amido (T_p) diminuem à medida que o teor de ácido cítrico aumenta, sugerindo uma redução na resistência térmica. Comparando também as amostras 26N30G20AC^a e 26N30G20AC^c, nas quais o pH final da massa niveladora varia, não há uma diferença significativa nas temperaturas T_p embora a resistência térmica aumente em aproximadamente 1 °C. Entre as amostras 26N20G5AC^c e 26N30G5AC^c, em que a porcentagem de glicerol varia, a T_p aumenta e consequentemente, a resistência térmica aumenta com o aumento de teor de glicerol. Todas as amostras de massa niveladora apresentaram um valor de T_p menor do que a de amido nativo.

5.4 Síntese de poliuretanas de amido de mandioca

5.4.1 Espectroscopia no Infravermelho

As ligações uretânicas se formam a partir da reação de poliol (grupo OH) com isocianato (N=C=O). A partir da reação de poliuretanas, há subprodutos que se formam, como as uréias e o gás dióxido de carbono (CO₂). Essas reações são apresentadas abaixo:



O gás carbônico é considerado um agente espumante formado por meio da reação de isocianato e água. Algumas amostras não formaram espumas, como as amido40-034 e amido50-034. As amostras de poliuretanas foram caracterizadas por infravermelho e os espectros estão apresentados nas figuras 56 e 57.

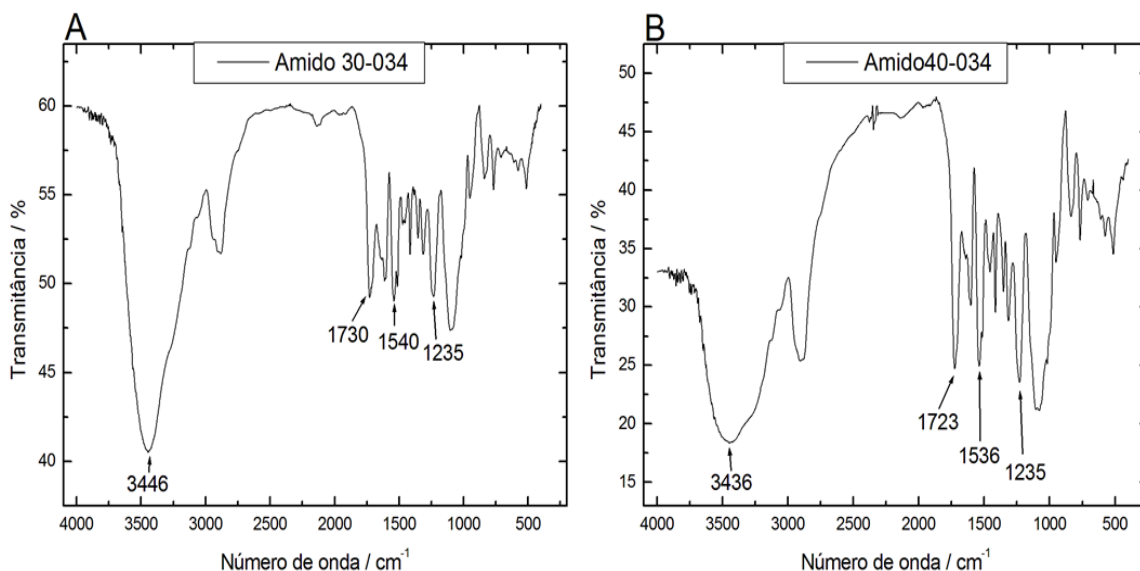


Figura 56 - Espectros infravermelhos de poliuretanas: (A) amido 30-034 e (B) amido 40-034.

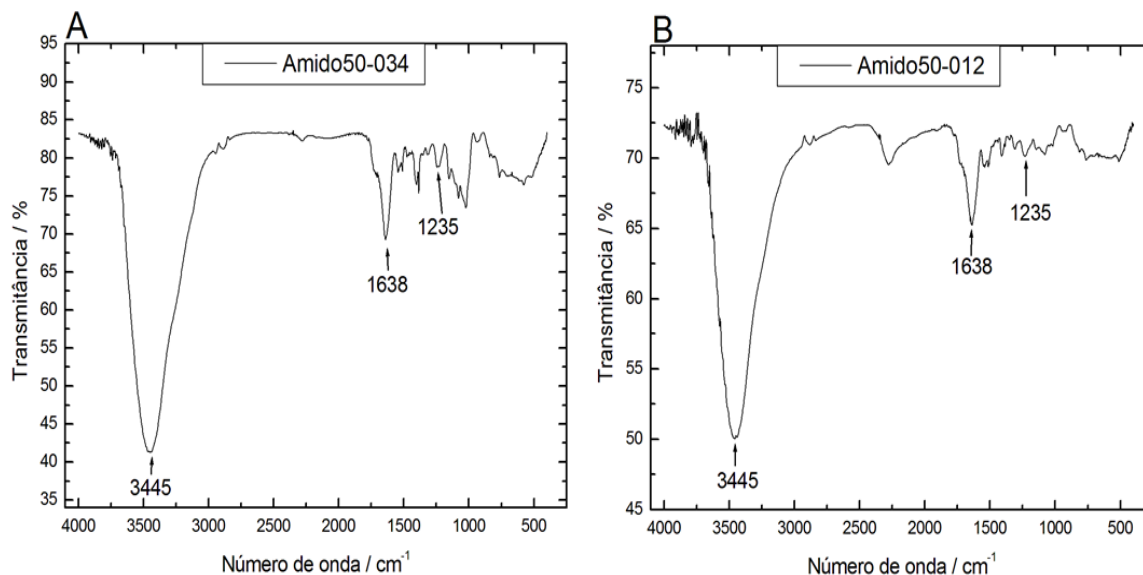


Figura 57 - Espectros infravermelhos de poliuretanas de: (A) amido 50-034 e (B) amido 50-012.

As bandas características de amido nativo, das ligações poliuretânicas e uréicas estão apresentadas na tabela 24.

Tabela 24 - Bandas de absorção de amido de mandioca e poliuretana.

Referência de poliuretana	Bandas de absorção (cm ⁻¹)					Grupamentos
	Amido nativo	Amido30- 034	Amido40- 034	Amido50- 034	Amido50- 012	
	1150	-	-	1149	1149	v C-O em C- O-C de anel glicopiranoze
	848	834	830	-	-	δ C-O em C- O-C de anel glicopiranoze
	1077	1092	1083	1075	1083	v C-O em ligação glicosídica α 1,4
	924	949	942	933	923	δ C-O em ligação glicosídica α 1,4
1730	-	1730	1723	-	-	v C=O de uretana
3440	-	3446	3436	3445	3445	v N-H de uretana
1530	-	1540	1536	~1507- 1534	~1536	v C-N e δ N- H de uretana
	-	1235	1235	1235	1235	v C-O de uretana
1638	-	-	-	1638	1638	v C=O de uréia

O espectro de infravermelho do amido de mandioca nativo foi apresentado na seção 5.2.1. Em todas as poliuretanas de amido foi observado duas bandas características de amido nativo na região de 1075 a 1092 cm⁻¹ apareceram atribuídas ao estiramento da ligação C-O da ligação glicosídica α-1,4 e na região de 923 a 949 cm⁻¹ atribuída a deformação de ligação C-O

da ligação glicosídica α -1,4. Os espectros de amido30-034 e amido40-034, apresentaram bandas de absorção em 834 e 830 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas a deformação da ligação C-O em C-O-C de anel glicopirranose. Para as amostras de amido50-034 e amido50-012, aparecem as bandas de absorção de estiramento da ligação C-O em C-O-C do anel glicopirranose em 1149 cm^{-1} .

As principais bandas de absorção de uretanas são estiramento da ligação C=O e estiramento e deformação de ligação N-H. Em todas as amostras de poliuretanas, aparece uma banda em torno de 3436-3445 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação N-H de uretanas e são intensificadas pela banda de absorção de grupos hidroxilas presentes nas moléculas de polióis e pela banda de absorção de água (HA, S. K., BROECKER, H. C., 2002; WILPISZEWSKA, K., SPYCHAJ, T., 2007; OLIVEIRA, V. M. S., LIGABUE, R., ROCHA R., 2014). A intensidade da banda de deformação de ligação N-H é mais forte nos espectros de amido30-034 e amido40-034 em 1540 e 1536 cm^{-1} , respectivamente (KIM, D., *et al.*, 2007a; WILPISZEWSKA, K., SPYCHAJ, T., 2007; BARIKANI, M., MOHAMMADI, M., 2007; FIORIO, R., 2011). Nos espectros de amido50-034 e amido50-012, essa banda apresenta fraca intensidade.

Nos espectros de amido30-034 e amido40-034, a banda de absorção em 1723-1730 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C=O de uretana, apresenta forte intensidade do que nas amostras de amido50-034 e amido50-012 (HA, S. K., BROECKER, H. C., 2002; KIM, D., *et al.*, 2007a; BARIKANI, M., MOHAMMADI, M., 2007; FIORIO, R., 2011; OLIVEIRA, V. M. S., LIGABUE, R., ROCHA R., 2014).

Nas amostras de amido50-034 e amido50-012, pode ser que a banda forte em 1638 cm^{-1} esteja ocultando a banda de estiramento da ligação C=O uretânica. A banda de absorção em 1638 cm^{-1} , segundo Wilpiszewska e Szychaj (2007) e Oliveira (2014), é atribuído ao estiramento de grupos carbonilas de uréias. A banda de absorção em 1235 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-O uretânica está presente em todas as amostras (OLIVEIRA, V. M. S., LIGABUE, R., ROCHA R., 2014).

Kim *et al.* (2007a) observou uma banda em torno de 2270 cm^{-1} no espectro de infravermelho e atribuiu ao excesso de grupos -NCO de isocianato que não reagiu. Esta banda foi observada na amostra de amido50-012 e de menor intensidade em amido50-034. Para as amostras de amido30-034 e amido40-034, essa banda não foi observada. Pode ser que uréias foram formadas em maior quantidade nas amostras de amido50-034 e amido50-012 com

excesso de isocianato e nas amostras de amido30-034 e amido 40-034, não. Nas amostras de amido30-034 e amido40-034, pode ser que poliuretanas foram formadas em maior quantidade do que em amido50-034 e amido50-012. Como o amido é considerado um polímero rígido, pode ser que quanto maior a quantidade de amido, mais difícil é a formação de poliuretanas devido ao impedimento estérico que há entre o MDI e amido, visto que a estrutura da molécula de MDI é composta por dois anéis aromáticos. Então, parece que o MDI teve preferência em reagir com a água, em amido50-034 e amido50-012, formando uréias.

5.4.2 Análises termogravimétricas

As curvas de TG e DTG das amostras de poliuretanas de amido e de amido nativo estão apresentadas nas figuras 58 e 59. Os valores de temperaturas do evento de perda de massa estão apresentados na tabela 25.

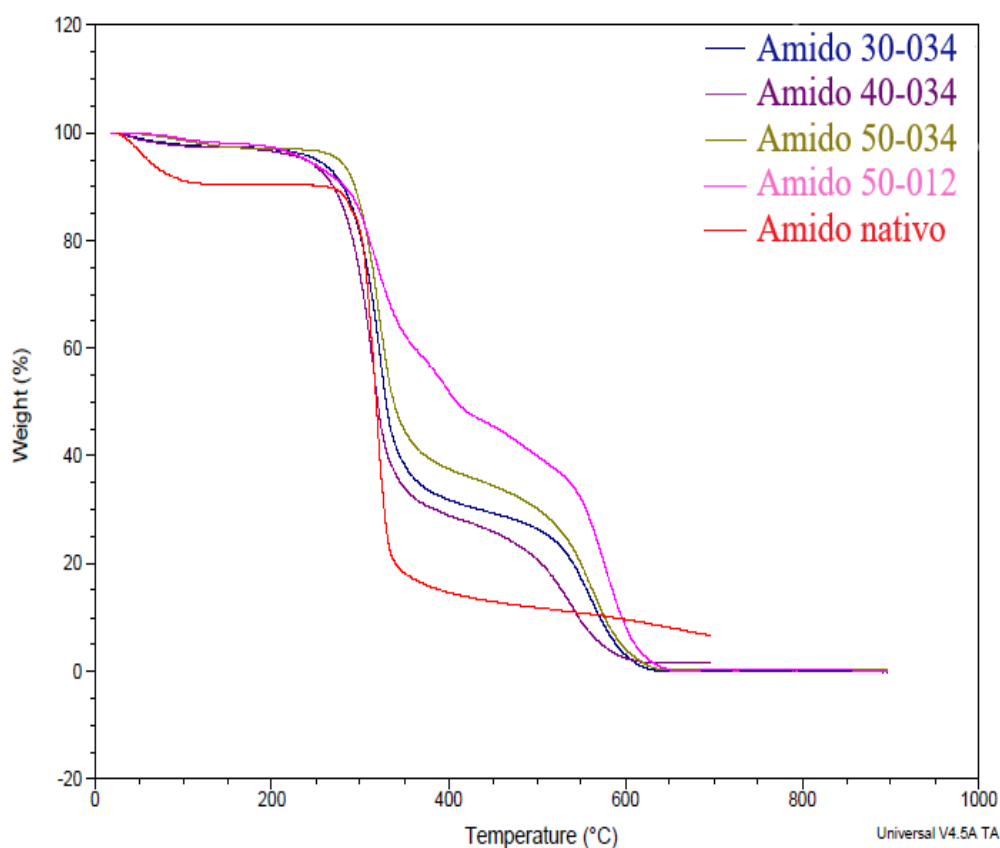


Figura 58 - Curvas TG de amido nativo e de poliuretanas de amido.

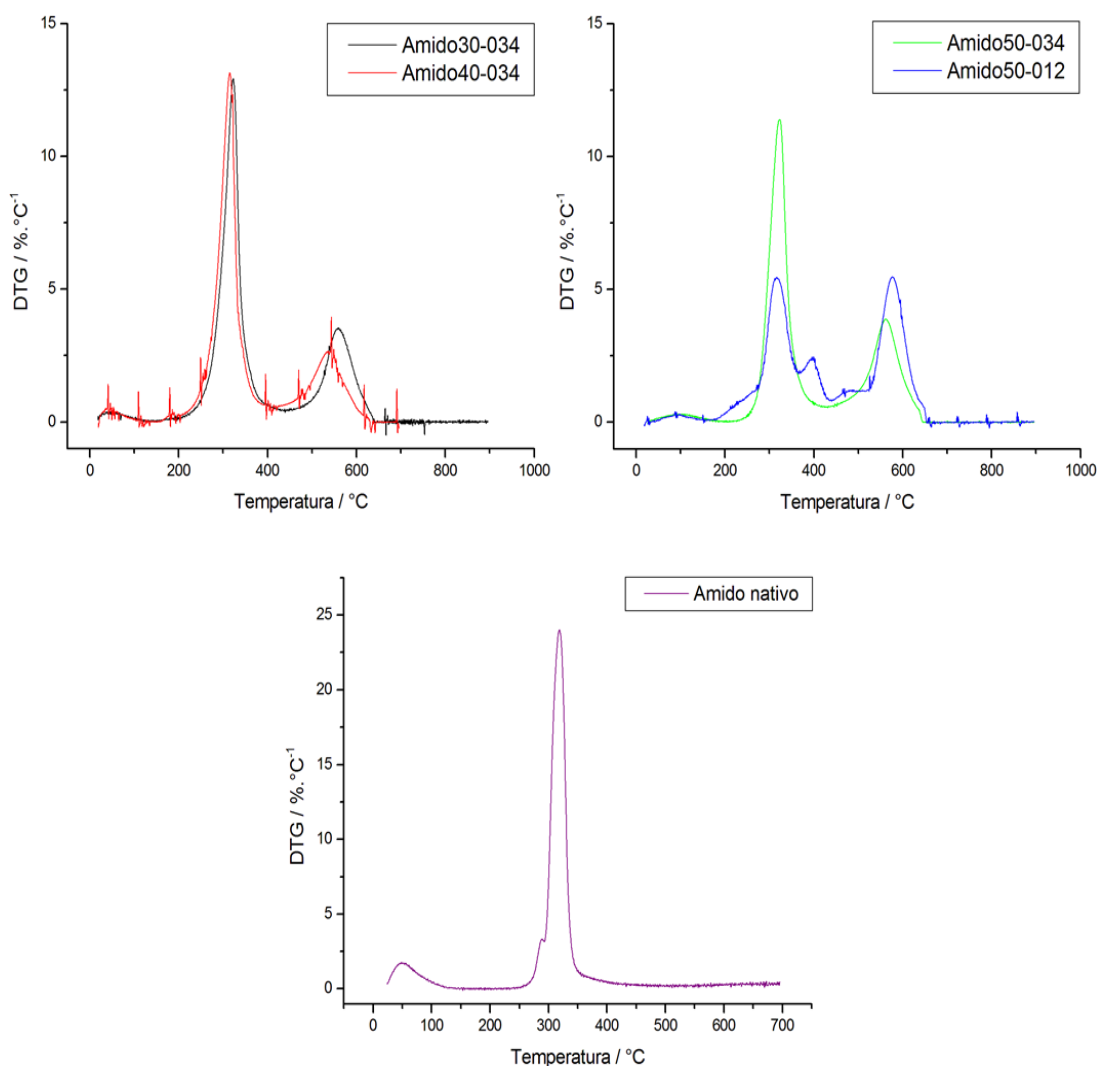


Figura 59 - Curvas de DTG de amido nativo e poliuretanas de amido.

Como observado nas figuras 58 e 59, as curvas TG e DTG de amido nativo apresenta dois eventos de perda de massa, o primeiro antes de 100 °C atribuído à evaporação de água e o segundo atribuído à decomposição térmica do amido. As curvas TG e DTG de poliuretanas de amido apresentaram um perfil com dois principais eventos de perda de massa. O primeiro evento é devido à decomposição da fase rígida (decomposição das ligações uretânicas) e o segundo evento é atribuído à fase flexível (poliol). O amido age como segmento rígido e o primeiro evento é atribuído à decomposição da poliuretana de amido (KIM, D., *et al.*, 2007a; FIORI, R., 2011). A temperatura de decomposição térmica do amido nativo começa em 262,35 °C (T_i) e termina em 383,41 °C (T_f). Para as amostras de poliuretanas com proporção molar de -NCO/-OH de 0,34, as temperaturas iniciais (T_i) de decomposição do primeiro evento das curvas TG foram menores do que a T_i do amido nativo e as temperaturas finais (T_f) de decomposição do primeiro evento foram maiores do que a temperatura final de

decomposição do amido (tabela 25). Isto é devido à poliuretana ser mais polidispersa do que o amido e a faixa de temperatura do primeiro evento de perda de massa se torna mais ampla. Para as amostras com proporção molar -NCO/-OH de 0,34, o aumento do teor de amido aumentou a T_i de decomposição térmica do primeiro evento.

Comparando as amostras com 50% de amido e proporções molares -NCO/-OH de 0,34 e 0,12, a temperatura inicial (T_i) do primeiro evento de perda de massa aumentou com o aumento da proporção -NCO/-OH. O aumento da proporção -NCO/-OH pode diminuir a quantidade de espécies que não reagiram, as quais podem apresentar uma temperatura inicial de decomposição menor (KIM, D., *et al.*, 2007b).

Nas curvas de TG do amido nativo, quando a temperatura aumenta até 262,35 °C, o amido nativo apresentou uma perda de massa de cerca de 10 % devido à evaporação de água. Entretanto, todas as amostras de poliuretanais de amido mostraram uma perda de massa de cerca de 3 % quando a temperatura atingiu o início de decomposição térmica do primeiro evento. Isto indica que as poliuretanais de amido analisadas possuem um menor conteúdo de água e pode ser que sua hidrofilicidade diminuiu (KIM, D., *et al.*, 2007b).

Na curva DTG da amostra amido50-012, foi observado um terceiro pico de perda de massa surgiu na faixa de 365 °C a 440 °C. Este pico é atribuído à degradação das cadeias de polióis como também do glicerol e estão relacionados à quebra das ligações C-C, C-O, C-H e C=O, as quais apresentam maior força de ligação e estão relacionadas com os segmentos flexíveis (NETA, J., 2011).

Tabela 25 - Parâmetros de TG de poliuretanais de amido

Amostras	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
Amido nativo	262,35	318,57	383,41	75
Amido30-034	205,54	322,76	413,51	65,78
Amido40-034	212,03	315,26	418,49	66,79
Amido50-034	242,27	322,76	417,46	59,20
Amido50-012	175,29	316,14	366,24	38,69

T_i = temperatura inicial; T_p = temperatura no ponto máximo do evento de perda de massa; T_f = temperatura final.

6 CONCLUSÃO

O método de gelatinização de amido utilizado proporcionou a modificação química do amido pelo ácido cítrico. Os ésteres de amido revelaram que, por meio dos testes de grau de substituição e de esterificação, quanto maior a porcentagem de ácido cítrico maior é a quantidade de ésteres de amido. Por meio da técnica de FTIR, a principal banda observada foi o de grupo carbonila de éster em torno de 1720 cm^{-1} . O ácido cítrico atua como modificante interno, isto é, mudando a estrutura química do amido e como plastificante externo, o qual destrói as ligações de hidrogênio da estrutura do amido, destruindo assim a sua organização molecular. Esta função de plastificante externo foi também mostrada pela técnica de TG, na qual a estabilidade térmica aumenta com o aumento do teor de ácido cítrico. Um efeito contrário foi observado para as amostras com porcentagens variáveis de glicerol, isto é, a estabilidade térmica diminui. Parece que o glicerol não tem uma eficiência maior do que a de ácido cítrico, além de não atuar como modificante químico. Foi também observado na técnica de DSC, por meio dos valores da variação de entalpia (ΔH) do evento endotérmico de gelatinização, que o ΔH diminuiu conforme o aumento da quantidade de ácido cítrico, indicando que houve a formação de quantidades maiores de regiões amorfas. O aumento das temperaturas iniciais (T_i) à medida que aumenta a quantidade de ácido cítrico, também indicam que a gelatinização quebra as regiões mais organizadas.

Os resultados obtidos para os principais parâmetros tecnológicos das massas niveladoras de amido indicam que é viável a utilização do amido modificado em substituição da resina acrílica na formulação da massa niveladora, embora teor de absorção de água ainda precise ser melhorado. Os outros parâmetros investigados como consistência, teor de sólidos e teor de umidade nas condições estudadas apresentaram valores de acordo com a norma interna da indústria. Para o teste de abrasão, todas as massas niveladoras de ésteres de amido apresentaram resultados dentro da norma NBR 15312 (ABNT, 2005) e até melhores do que a massa acrílica da indústria.

Pelas curvas TG, a resistência térmica das massas niveladoras de amido diminui à medida que a concentração de ácido cítrico aumenta, efeito contrário observado para as amostras gelatinizadas de amido com ácido cítrico.

Os resultados dos testes da massa niveladora são animadores e estimulantes para descobrir uma nova formulação. Inicialmente, o procedimento experimental utilizado para

produção de massa niveladora a base de amido é o mesmo para a massa acrílica. Os caminhos para se obter um produto novo e inovador são muitos, tais como adição de um novo reagente ou eliminação de algum presente na formulação, mudança na porcentagem de alguns reagentes ou até mesmo o procedimento experimental, variação do pH do meio, diminuição das quantidades de ácido para que a modificação se sobreponha à hidrólise e etc.

As melhores formulações de massa niveladora de amido modificado com relação a propriedade de resistência à abrasão foram 26N30G20AC^c, 26N20G5AC^c e 26N30G5AC^c; e com relação a propriedade de absorção de água foram 26N30G20AC^c, 26N30G30AC^c e 22N30G30AC^c.

O método experimental utilizado possibilitou a síntese de poliuretanas de amido e MDI. A formação de poliuretana foi confirmada pelo aparecimento de bandas de absorção de ligações uretânicas nas regiões de 1700 e 1500 cm⁻¹. Quanto maior o teor de amido, menor foi a intensidade dessas bandas. A causa pode ser devido ao isocianato usado (MDI), o qual possui uma estrutura rígida, apresentar preferência em reagir com a água nas amostras de amido50-034 e amido50-012 do que com o amido. Isto foi observado pelo aspecto das amostras de poliuretanas, pois quanto maior foi o teor de amido, mais rígido o material se apresentou. Embora as características de material rígido sejam inapropriadas para revestimentos na área de construção civil, ele apresenta potencial para aplicação na área médica.

Pelas curvas TG, foi observado que as porcentagens de perda de massa referente ao evento de evaporação de água das poliuretanas foram menores do que a do amido nativo, indicando que a poliuretana se tornou mais hidrofóbica. Para as amostras de poliuretana contendo 50 % de amido, a temperatura inicial (T_i) do primeiro evento de perda de massa aumentou com o aumento da proporção -NCO/-OH e indica que a quantidade de espécies que não reagiram diminuiu com o aumento da proporção -NCO/-OH. A mudança de reagente de isocianato pode produzir poliuretanas mais flexíveis, mas o uso dele neste trabalho foi inacessível. Entretanto, isto revela que o amido possui potencial para síntese de poliuretanas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15312**: Tintas para construção civil: Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais: Determinação da resistência à abrasão de massa niveladora. Rio de Janeiro, 2005.
- 2 – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15303**: Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da absorção de água de massa niveladora. Rio de Janeiro, 2005.
- 3 – BARIKANI, M.; MOHAMMADI, M. Synthesis and characterization of starch-modified polyurethane. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 773-780, 2007.
- 4 – BARIZON, L. A. **Síntese de materiais poliméricos contendo moléculas bioativas e materiais de fontes renováveis via catálise enzimática**. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- 5 – BARROS, F. J. S. **Avaliação da dolomita e da casca de ovo como catalisadores na oligomerização do glicerol**. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- 6 – BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. Resolução CNNPA nº 12 de 24 de julho de 1978. **Diário Oficial da União**, Brasília, 30 de março de 1978.
- 7 – BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. Starch: Chemistry and Technology. *Academic Press*. New York, 2009, 3ª ed., 900 p.
- 8 – BEYNUM, G. M. A.; ROELS, J. A. Starch Conversion Technology, Marcel Dekker Inc., New York, 1985, 1ª ed., 362 p.
- 9 – BEZERRA, M. N.; NETO, M. P. A.; FEITOSA, J. P. A. Hidrogéis compósitos de copolímero acrilamida-acrilato e dolomita para aplicação na agricultura. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 9., 2007, Campina Grande. **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Campina Grande: Associação Brasileira de Polímeros, 2007.
- 10 – CEPEA. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Preços da fécula de mandioca. Disponível em <www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/mandioca.aspx> Acesso em: 03/08/2017.
- 11 – CORRADINI, E., *et al.* Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados de milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 268-273, 2005.
- 12 – DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura de grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n.3, p. 945-954, 2009.
- 13 – FANG, J. M., *et al.*, The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches. **Carbohydrate Polymers**. v. 47, p. 245-252, 2002.
- 14 – FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo poss via extrusão reativa**. 2011. 135 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

- 15 – FORSSELL, P. M., *et al.* Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**. v. 34, p. 275-282, 1997.
- 16 – GHANBARZADEH, B.; ALMASIA, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**. v. 33, p. 229-235, 2011.
- 17 – HA, S.; Broecker, H.C. Characteristics of polyurethanes incorporating starch granules. **Polymer**. v. 43, p. 5227-5234, 2002.
- 18 – HABITANTE, A. M. B. Q., *et al.* Phase transitions of cassava starch dispersions prepared with glycerol solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, p. 599-604, 2008.
- 19 – HUNG, P. V.; MY, N. T. H.; PHI, N. T. L. Impact of acid and heat-moisture treatment combination on physicochemical characteristics and resistant starch contents of sweet potato and yam starches. **Starch/Stärke**. v. 66, p. 1013-1021, 2014.
- 20 – HUNG, P. V.; VIEN, N. G.; PHI, N. T. L. Resistant starch improvement of rice starches under a combination of acid and heat-moisture treatments. **Food Chemistry**. v. 191, p. 67-73, 2016.
- 21 – JIUGAO, Y., *et al.* The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol. **Starch/Stärke**. v. 57, p. 494-504, 2005.
- 22 – KIM, D., *et al.* Preparation of Starch-based Polyurethane Films and Their Mechanical Properties. **Fibers and Polymers**. v. 8, n. 3, p. 249-256, 2007a.
- 23 – KIM, D., *et al.* Structural, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane Foams Prepared with Starch as the Main Component of Polyols. **Fibers and Polymers**. v. 8, n. 2, p. 155-162, 2007b.
- 24 – KRYAZHEV, V. N.; ROMANOV, V. V.; SHIROV, V. A. Recent advances in chemistry and biotechnology of starch derivatives. **Russian Journal of Bioorganic Chemistry**. v. 37, n. 7, p. 779-785, 2011.
- 25 – LENG, Y., *et al.*, Hydrophobic thermoplastic starches modified with polyester-based polyurethane microparticles: Effects of various diisocyanates. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 11130-11135, 2011.
- 26 – LI, M.; CHO, U. R. Effectiveness of coupling agents in the poly (methyl methacrylate)-modified starch/styrene-butadiene rubber interfaces. **Materials Letters**. v. 92, p. 132-135, 2013.
- 27 – LIU, H., *et al.* The effect of high moisture heat-acid treatment on the structure and digestion property of normal maize starch. **Food Chemistry**. v. 159, p. 222-229, 2014.
- 28 – LU, Y. *et al.* Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources **Carbohydrate Polymers**. v. 61, p. 174-182, 2005.

- 29 – MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- 30 – MEI, J., *et al.* Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**. v. 187, p. 378–384, 2015.
- 31 – MENZEL, C. **Starch structures and their usefulness in the production of packaging materials**. 2014. 57 f. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias) – *Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences – Department of Food Science – Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala*, 2014.
- 32 – MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. - Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, vol. 21, n° 5, p. 353-360, 2011.
- 33 – NEIVOCK, M. P. **Compósitos de poliuretana de mamona e particulados cerâmicos: Processamento e caracterização da resistência mecânica à compressão**. 2017. 148 f. Tese (Doutorado na área de Saúde), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2017.
- 34 – NETA, J. J. **Síntese e caracterização de poliuretano à base de óleo de *Mabea fistulifera* Mart. e sua utilização para remoção de corantes têxteis**. 2011, 103 f. Tese (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.
- 35 – NING, W., *et al.* The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**. v. 67, p. 446–453, 2007.
- 36 – OLIVEIRA, V. M. S.; LIGABUE, R.; ROCHA R. Influência do tipo de diisocianato e tipo de polioliol nas propriedades de dispersões aquosas de poliuretano. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2014, Florianópolis. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química** Florianópolis: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2014.
- 37 – OLSSON, E. *et al.* Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. **Carbohydrate Polymers**. v. 94, p. 765– 772, 2013.
- 38 – PAIVA, D., *et al.*, **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010-2013. 692 p.
- 39 – PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013, 130 f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais), Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Pato Branco, 2013.
- 40 – REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**. v. 118, p. 702–711, 2010.
- 41 – RODRIGUEZ, F. J., RAMSAY, B. A., FAVIS, B. D., Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydrate Polymers**. v. 58, p. 139-147, 2004

- 42 – SANTAYANON, R., WOOTHIKANOKKHAN, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. **Carbohydrate Polymers**. v. 51, p. 17-24, 2003.
- 43 – SANTO, M. C. E. **Otimização de estratégias de pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol de segunda geração via hidrólise enzimática**. 2015, 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 44 – SANTOS, T. P. R. **Efeitos de modificações físicas sobre as propriedades de amido de tuberosas**. 2016, 146 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade De Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”, Botucatu, 2016.
- 45 – SHI, R., *et al.* Characterization of acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**. v. 69, p. 748-755, 2007.
- 46 – SHIN, S. I., *et al.* Formation, characterization, and glucose response in mice to rice starch with low digestibility produced by citric acid treatment. **Journal of Cereal Science**. v. 45, p. 24-33, 2007.
- 47 – SINGH, N., *et al.* Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**. v. 81, p. 219-231, 2003.
- 48 – SMITH, B. C. **Infrared Spectral Interpretation**, CRC Press, 1999.
- 49 – SOUZA, A. C., *et al.* Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**. v. 46, p. 110-117, 2012.
- 50 – WANG, N., *et al.* Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/ Poly(lactic acid) Blends. **Starch/Stärke**. v. 59, p. 409-417, 2007.
- 51 – WILPISZEWSKA, K.; SPYCHAJ, T. Chemical modification of starch with hexamethylene diisocyanate derivatives. **Carbohydrate Polymers**. v. 70, p. 334-340, 2007.
- 52 – YANG, D. Y. *et al.* Investigations on oxidised starch based waterborne polyurethane nanocomposites. **Plastics, rubber and composites**. v. 41, n. 10, p. 425-429, 2012.
- 53 – YU, J., *et al.* Effect of Glycerol on Water Vapor Sorption and Mechanical Properties of Starch/Clay Composite Films. **Starch/Stärke**. v. 60, p. 257-262, 2008.
- 54 – ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**. v. 122, p. 456-480, 2015.
- 55 – ZIA, F. Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature. **Carbohydrate Polymers**. v. 134, p. 784-798, 2015.

APÊNDICE A

Tabela 26 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade do amido.

Amostras	pH
10 S ^a	9,66
14 S ^a	9,67
18 S ^a	9,42
22 S ^a	9,66
26 S ^a	9,17
10 N ^a	9,13
14 N ^a	9,51
18 N ^a	9,24
22 N ^a	9,43
26 N ^a	9,35

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; ^a = faixa de pH 9 a 10.

Tabela 27 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e o teor de umidade do amido.

Amostras	pH
26S30G10AC ^a	9,95
26S30G20AC ^a	9,21
26S30G30AC ^a	9,52
26S30G40AC ^a	9,32
26N30G10AC ^a	9,50
26N30G20AC ^a	9,39
26N30G30AC ^a	9,48
26N30G40AC ^a	9,30

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico;

^a = faixa de pH de 9 a 10.

Tabela 28 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.

Amostras	pH
26N30G10AC ^c	8,39
26N30G20AC ^c	8,08
26N30G30AC ^c	8,28
26N30G40AC ^c	8,14
22N30G10AC ^c	8,10
22N30G20AC ^c	8,14
22N30G30AC ^c	8,14
22N30G40AC ^c	8,18

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5.

Tabela 29 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.

Amostras	pH
26N10G5AC ^c	8,14
26N20G5AC ^c	8,10
26N30G5AC ^c	8,12
26N10G30AC ^c	8,08
26N20G30AC ^c	8,38
26N30G30AC ^c	8,45

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5.

Tabela 30 - Valores do pH das amostras de massas niveladoras fixando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.

Amostras	pH
26N30G20AC ^d	7,58
26N30G20AC ^c	8,08
26N30G20AC ^b	8,62
26N30G20AC ^a	9,21

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico.

APÊNDICE B

Tabela 31 - Valores de consistência de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade de amido.

Amostras	Consistência (cm)
10 S ^a	6,55
14 S ^a	6,60
18 S ^a	6,75
22 S ^a	6,50
26 S ^a	6,77
Média ± DV	6,634 ± 0,1205
10 N ^a	6,30
14 N ^a	6,57
18 N ^a	6,70
22 N ^a	6,80
26 N ^a	6,85
Média ± DV	6,664 ± 0,2201

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; ^a = faixa de pH de 9 a 10; DV = Desvio Padrão.

Tabela 32 - Valores de consistência de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e de umidade do amido.

Amostras	Consistência (cm)
26S30G10AC ^a	6,70
26S30G20AC ^a	6,60
26S30G30AC ^a	6,80
26S30G40AC ^a	6,67
Média ± DV	6,693 ± 0,08302
26N30G10AC ^a	6,50
26N30G20AC ^a	6,72
26N30G30AC ^a	6,80
26N30G40AC ^a	6,72
Média ± DV	6,685 ± 0,1290

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^a = faixa de pH de 9 a 10; DV = Desvio Padrão.

Tabela 33 - Valores de consistência de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.

Amostras	Consistência (cm)
26N30G10AC ^c	6,50
26N30G20AC ^c	6,80
26N30G30AC ^c	7,00
26N30G40AC ^c	6,77
Média ± DV	6,768 ± 0,2055
22N30G10AC ^c	6,90
22N30G20AC ^c	6,95
22N30G30AC ^c	6,50
22N30G40AC ^c	6,80
Média ± DV	6,788 ± 0,2016

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 34 - Valores de consistência das massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.

Amostras	Consistência (cm)
26N10G5AC ^c	6,50
26N20G5AC ^c	6,50
26N30G5AC ^c	6,65
Média ± DV	6,55 ± 0,08660
26N10G30AC ^c	6,70
26N20G30AC ^c	6,50
26N30G30AC ^c	6,67
Média ± DV	6,623 ± 0,1079

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 35 - Valores de consistência de massas niveladoras variando o pH final.

Amostras	pH	Consistência (cm)
26N30G20AC ^d	7,58	6,50
26N30G20AC ^c	8,08	6,85
26N30G20AC ^b	8,62	6,80
26N30G20AC ^a	9,21	6,60

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico.

APÊNDICE C

Tabela 36 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade do amido.

Amostras	Teor de sólidos (%)
10 S ^a	72,6
14 S ^a	71,6
18 S ^a	73,5
22 S ^a	72,1
26 S ^a	74,9
Média ± DV	72,94 ± 1,301
10 N ^a	75,0
14 N ^a	72,7
18 N ^a	73,2
22 N ^a	72,6
26 N ^a	72,8
Média ± DV	73,260 ± 0,999

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; ^a = faixa de pH de 9 a 10; DV = Desvio Padrão.

Tabela 37 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e de umidade do amido.

Amostras	Teor de sólidos (%)
26S30G10AC ^a	73,5
26S30G20AC ^a	71,7
26S30G30AC ^a	72,1
26S30G40AC ^a	73,4
Média ± DV	72,675 ± 0,911
26N30G10AC ^a	70,8
26N30G20AC ^a	74,2
26N30G30AC ^a	74,6
26N30G40AC ^a	73,3
Média ± DV	73,225 ± 1,706

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^a = faixa de pH de 9 a 10; DV = Desvio Padrão.

Tabela 38 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.

Amostras	Teor de sólidos (%)
26N30G10AC ^c	67,6
26N30G20AC ^c	68,2
26N30G30AC ^c	69,6
26N30G40AC ^c	69,9
Média ± DV	68,825 ± 1,103
22N30G10AC ^c	74,2
22N30G20AC ^c	70,5
22N30G30AC ^c	71,6
22N30G40AC ^c	72
Média ± DV	72,075 ± 1,552

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 39 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.

Amostras	Teor de sólidos (%)
26N10G5AC ^c	72,4
26N20G5AC ^c	73
26N30G5AC ^c	73,4
Média ± DV	72,933 ± 0,503
26N10G30AC ^c	68,8
26N20G30AC ^c	69,6
26N30G30AC ^c	70,4
Média ± DV	69,600 ± 0,800

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 40 - Valores de teor de sólidos das amostras de massas niveladoras variando o pH.

Amostras	pH	Teor de sólidos (%)
26N30G20AC ^d	7,58	70,1
26N30G20AC ^c	8,08	68,2
26N30G20AC ^b	8,62	64,9
26N30G20AC ^a	9,21	70,3

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico.

APÊNDICE D

Tabela 41 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade do amido.

Amostras	Umidade (%)
Massa acrílica padrão	28,7
10 S ^a	31,1
14 S ^a	29
18 S ^a	27,3
22 S ^a	28,6
26 S ^a	27,7
Média ± DV	28,740 ± 1,484
10 N ^a	27,4
14 N ^a	27,8
18 N ^a	26,9
22 N ^a	28,1
26 N ^a	27,7
Média ± DV	27,580 ± 0,455

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; ^a = faixa de pH de 9 a 10; DV = Desvio Padrão.

Tabela 42 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e de umidade do amido.

Amostras	Umidade (%)
26S30G10AC ^a	27,3
26S30G20AC ^a	28,0
26S30G30AC ^a	27,6
26S30G40AC ^a	29,4
Média ± DV	28,075 ± 0,929
26N30G10AC ^a	28,6
26N30G20AC ^a	29,7
26N30G30AC ^a	25,7
26N30G40AC ^a	26,8
Média ± DV	27,700 ± 1,791

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico;

^a = faixa de pH de 9 a 10; DV = Desvio Padrão.

Tabela 43 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.

Amostras	Umidade (%)
26N30G10AC ^c	32,4
26N30G20AC ^c	31,8
26N30G30AC ^c	30,4
26N30G40AC ^c	30,1
Média ± DV	31,175 ± 1,103
22N30G10AC ^c	25,8
22N30G20AC ^c	29,5
22N30G30AC ^c	28,4
22N30G40AC ^c	28
Média ± DV	27,925 ± 1,552

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 44 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.

Amostras	Umidade (%)
26N10G5AC ^c	27,6
26N20G5AC ^c	27
26N30G5AC ^c	26,6
Média ± DV	27,067 ± 0,503
26N10G30AC ^c	31,2
26N20G30AC ^c	30,4
26N30G30AC ^c	29,6
Média ± DV	30,400 ± 0,800

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 45 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando o pH.

Amostras	pH	Umidade (%)
26N30G20AC ^d	7,58	29,9
26N30G20AC ^c	8,08	31,8
26N30G20AC ^b	8,62	35,1
26N30G20AC ^a	9,21	29,71

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico.

APÊNDICE E

Tabela 46 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando a quantidade (g) e o teor de umidade de amido.

Amostras	Resistência à abrasão (g)	Perda de massa (%)
Massa acrílica padrão	3,43	8,63
10 S ^a	6,50	16,15
14 S ^a	5,89	16,42
18 S ^a	4,65	11,76
22 S ^a	3,18	7,92
26 S ^a	4,32	11,11
Média ± DV		12,67 ± 3,61
10 N ^a	7,53	21,00
14 N ^a	5,37	13,48
18 N ^a	5,18	13,70
22 N ^a	3,45	8,67
26 N ^a	2,11	5,65
Média ± DV		12,50 ± 5,84

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; ^a = faixa de pH de 9 a 10; DV = Desvio Padrão.

Tabela 47 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e de umidade do amido.

Amostras	Resistência à abrasão (g)	Perda de massa (%)
Massa acrílica padrão	3,43	8,63
26S30G10AC ^a	2,58	7,07
26S30G20AC ^a	2,39	6,82
26S30G30AC ^a	1,96	5,47
26S30G40AC ^a	2,27	7,06
Média ± DV		6,605 ± 0,765
26N30G10AC ^a	1,96	5,30
26N30G20AC ^a	2,19	6,55
26N30G30AC ^a	2,83	7,51
26N30G40AC ^a	1,42	3,95
Média ± DV		5,827 ± 1,544

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico;

^a = faixa de pH de 9 a 10; DV = Desvio Padrão.

Tabela 48 - Valores de resistência à abrasão para massas niveladoras nas faixas de pH de 8 a 9 e de 9 a 10.

Amostras	Resistência à abrasão (g)	Perda de massa (%)
26N30G10AC ^a	1,96	5,30
26N30G10AC ^c	2,45	6,02
26N30G20AC ^a	2,19	6,55
26N30G20AC ^c	1,29	3,14
26N30G30AC ^a	2,83	7,51
26N30G30AC ^c	2,32	7,03
26N30G40AC ^a	1,42	3,95
26N30G40AC ^c	2,82	7,40

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^a = faixa de pH de 9 a 10; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5.

Tabela 49 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.

Amostras	Resistência à abrasão (g)	Perda de massa (%)
Massa acrílica padrão	3,43	8,63
26N30G10AC ^c	2,45	6,02
26N30G20AC ^c	1,29	3,14
26N30G30AC ^c	2,32	7,03
26N30G40AC ^c	2,82	7,40
Média ± DV		5,898 ± 1,929
22N30G10AC ^c	2,01	4,77
22N30G20AC ^c	2,18	5,85
22N30G30AC ^c	1,91	4,69
22N30G40AC ^c	3,15	8,47
Média ± DV		5,945 ± 1,764

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 50 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando as porcentagens de ácido cítrico e glicerol.

Amostras	Resistência à abrasão (g)	Perda de massa (%)
Massa acrílica padrão	3,43	8,63
26N10G5AC ^c	2,62	7,59
26N20G5AC ^c	1,31	3,70
26N30G5AC ^c	0,1	0,32
Média ± DV		3,87 ± 3,64
26N10G30AC ^c	1,79	6,17
26N20G30AC ^c	2,98	9,37
26N30G30AC ^c	2,32	7,03
Média ± DV		7,523 ± 1,656

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 51 - Valores da resistência à abrasão das amostras de massas niveladoras variando o pH.

Amostras	pH	Resistência à abrasão (g)	Perda de massa (%)
26N30G20AC ^d	7,58	0,14	0,38
26N30G20AC ^c	8,08	1,29	3,14
26N30G20AC ^b	8,62	2,07	5,73
26N30G20AC ^a	9,21	2,19	6,55

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico.

APÊNDICE F

Tabela 52 - Valores de absorção de água de massa niveladora variando as porcentagens de ácido cítrico e de teor de umidade do amido.

Amostras	Absorção de água (%)
Massa acrílica padrão	11,03
26S30G10AC ^a	31,01
26S30G20AC ^a	71,11
26S30G30AC ^a	38,12
26S30G40AC ^a	40,19
Média ± DV	45,11 ± 17,78
26N30G10AC ^a	34,74
26N30G20AC ^a	61,73
26N30G30AC ^a	33,36
26N30G40AC ^a	85,13
Média ± DV	53,7 ± 24,7

S = teor de umidade do amido 3,93%; N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico;

^a = faixa de pH de 9 a 10; DV = Desvio Padrão.

Tabela 53 - Valores de absorção de água de massas niveladoras de amido nas faixas de pH de 8 a 8,5 e de 9 a 10.

Amostras	Absorção de água (%)
26N30G10AC ^a	34,74
26N30G10AC ^c	25,22
26N30G20AC ^a	61,73
26N30G20AC ^c	17,79
26N30G30AC ^a	33,36
26N30G30AC ^c	19,54
26N30G40AC ^a	85,13
26N30G40AC ^c	35,15

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^a = faixa de pH de 9 a 10; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5.

Tabela 54 - Valores de absorção de água de massa niveladora variando a quantidade de amido (g) e a porcentagem de ácido cítrico.

Amostras	Absorção de água (%)
26N30G10AC ^c	25,22
26N30G20AC ^c	17,79
26N30G30AC ^c	19,54
26N30G40AC ^c	35,15
Média ± DV	28,41 ± 7,36
22N30G10AC ^c	49,25
22N30G20AC ^c	27,15
22N30G30AC ^c	19,34
22N30G40AC ^c	38,09
Média ± DV	33,68 ± 13,15

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 55 - Valores de absorção de água de massa niveladora contendo 5 % de ácido cítrico e de 10 a 30% de glicerol.

Amostras	Absorção de água (%)
26N10G5AC ^c	50,08
26N20G5AC ^c	51,52
26N30G5AC ^c	51,11
Média ± DV	50,903 ± 0,742

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 56 - Valores de absorção de água de massa niveladora contendo 30 % de ácido cítrico e de 10 a 30% de glicerol.

Amostras	Absorção de água (%)
26N10G30AC ^c	57,75
26N20G30AC ^c	50,78
26N30G30AC ^c	19,54
Média ± DV	42,7 ± 20,3

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico; ^c = faixa de pH de 8 a 8,5; DV = Desvio Padrão.

Tabela 57 - Valores da umidade das amostras de massas niveladoras variando o pH.

Amostras	pH	Absorção de água (%)
26N30G20AC ^d	7,58	36,48
26N30G20AC ^c	8,08	17,79
26N30G20AC ^b	8,62	18,25
26N30G20AC ^a	9,21	61,73

N = teor de umidade do amido 13,03 %; G = glicerol; AC = ácido cítrico.