

Produção de Macromônômeros Vinílicos por Modificação Química do Amido com Acrilato de Metila

Production of Vinyl Macromonomers by Chemical Modification of Starch with Methyl Acrylate

Mariana Pereira,^a Angelo Roberto dos Santos Oliveira,^a  Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira^{a,*} 

^a Universidade Federal do Paraná, Campus Centro Politécnico, Departamento de Química, CEP 81530-000, Curitiba-PR, Brasil

*E-mail: mafco@ufpr.br

Submissão: 6 de Maio de 2025 – Aceite: 27 de Janeiro de 2026 – Publicado online: 9 de Fevereiro de 2026

The emergence of fossil-based plastic materials represented a major advance for society, as they made it possible to obtain diverse, highly durable, inexpensive and easily obtainable products. However, the unbridled consumption and improper disposal of these polymeric materials in the environment are increasingly being considered a global problem, as they affect the lives of all living beings. Thus, research aimed at replacing these products with materials with a higher biodegradability profile is becoming increasingly important. Among these materials is starch, a polysaccharide present in various foods, thus being an abundant and renewable source; by changing its structure, it is possible to obtain a biodegradable plastic. With this in mind, the present study investigated a method for modifying the structure of starch through a transesterification reaction with methyl acrylate, aiming to develop a material with enhanced biodegradability and reduced environmental impact. Characterizations by infrared spectroscopy (FTIR) and different nuclear magnetic resonance spectrometry (NMR) techniques showed that there was a structural modification of the starch from the transesterification reaction with methyl acrylate, this being an unprecedented procedure in the literature.

Keywords: Starch; biopolymers; transesterification; acrylic monomers; renewable raw materials.

1. Introdução

A industrialização e o desenvolvimento econômico crescentes dos tempos modernos alteraram os hábitos e o comportamento de consumo da população, o que promoveu o aumento da produção de resíduos, tanto urbano quanto rural, e afetou sua composição. Esses resíduos que eram, inicialmente, predominantemente orgânicos, passaram a apresentar frações cada vez maiores de componentes que não são biodegradáveis, como, por exemplo, recipientes para alimentos, garrafas, eletrônicos, sacolas e diversos outros produtos feitos com polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno), entre outros polímeros. Por possuírem um tempo de degradação muito longo, ao serem descartados de forma incorreta, se acumulam no meio ambiente, contaminando rios e mares, causando prejuízos para o ecossistema marinho e para atividades como pesca e turismo, e pioram a drenagem das cidades, causando inundações.

Devido a este sério problema ambiental e social, o apelo por produtos biodegradáveis, considerados ecologicamente corretos, vem crescendo e assim muitas pesquisas têm sido feitas a fim de estudar e caracterizar matérias-primas para confeccionar novos produtos que apresentem uma decomposição mais rápida, minimizando a quantidade de resíduos descartados na natureza.¹⁻⁴ A produção e utilização de biopolímeros ou polímeros biodegradáveis têm apresentado grande potencial de expansão, pois possui viabilidade técnica e econômica.⁵⁻⁷

Entre os biopolímeros, destacam-se os polissacarídeos, polímeros naturais constituídos de um único tipo ou diferentes tipos de monossacarídeos. Esses compostos se sobressaem como uma matéria-prima amplamente disponível, renovável e de baixo custo. Um exemplo é o amido, que tem proporcionado um substancial número de pesquisas na área de materiais sustentáveis, devido à sua alta biodegradabilidade.⁸

O amido, um carboidrato polimérico pertencente à classe dos polissacarídeos, está presente nas células vegetais sob a forma de grânulos semicristalinos, compactos e com dimensões variando entre 1 e 200 µm. Ele pode ser encontrado em abundância no reino vegetal, especialmente em fontes como batata, milho, trigo, mandioca, arroz. Os principais locais de

armazenamento de amido nas plantas incluem tubérculos, raízes, medulas do caule e sementes.⁹

O amido é constituído por dois componentes principais denominados amilose e amilopectina que compõem 98-99% do seu peso seco, formados por unidades repetitivas (UR), ou meros, de α -D-glicose. A amilose, um polissacarídeo de cadeia essencialmente linear (não ramificado), possui mais de 1000 unidades de glicose ligadas por ligações α [1-4] glicosídicas que conferem à molécula forma helicoidal. Essa conformação propicia à molécula uma forma compacta,¹⁰ mesmo apresentando uma alta massa molar, de aproximadamente 1×10^6 g mol⁻¹.⁸ A amilopectina, por sua vez, também possui ligações glicosídicas α [1-4], com pontos de ramificações α [1-6] que ocorrem em intervalos de 20 a 25 unidades de glicose¹⁰ e apresenta massa molar média por volta de 1×10^8 g mol⁻¹.⁸ A amilose e a amilopectina estão associadas entre si por meio de ligações de hidrogênio e as quantidades de cada uma são variáveis conforme a fonte.⁹

Em solução aquosa, quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, os grânulos de amido são birrefringentes, dessa forma, a refração da luz por suas regiões cristalinas mostram um padrão característico de “Cruz de Malta”¹¹ e o centro da cruz é tido como o ponto original de crescimento do grânulo. As regiões cristalinas do grânulo são consequências dessa organização molecular variando em cerca de 20-45% e são formadas principalmente pelas cadeias curtas ramificadas da amilopectina.¹²

Os grupos hidroxila (-OH), presentes em abundância no amido, ligados às unidades de glicose, possibilitam modificações químicas por meio da introdução de grupos funcionais, como ésteres ou éteres com diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica. Dessa forma, é possível alterar suas propriedades,^{13,14} gerando diferentes produtos que podem ampliar sua aplicação final.¹⁵ Essas modificações podem ser realizadas utilizando diferentes tipos de polímeros naturais, como quitosana,^{16,17} celulose,¹⁸ colágeno,¹⁹ etc, e polímeros sintéticos, como polibutileno,²⁰ poli(acrilatos de alquila),²¹ poli(ácido acrílico),²² polietileno,²³ poli(álcool vinílico),²⁴ entre outros. Além disso, fibras de reforço²⁵ também podem ser empregadas para modificar a estrutura do amido, possibilitando a produção de polímeros totalmente biodegradáveis à base desse biopolímero.²⁶

Monômeros acrílicos podem participar de reações de grafitação com o amido, pela reação da ligação dupla do monômero com o grupo -OH do amido. Zuo et al.²⁷ realizaram modificação química do amido de milho através do enxerto de grupos hidrofóbicos em sua estrutura, abordando um método de polimerização em fase sólida *in situ*, uma técnica nova, eficaz e verde. Para a produção do amido grafitado, os autores realizaram reações com anidrido maleico, ácido láctico e acrilato de metila. Nesse processo, o amido seco, o monômero e

o catalisador são misturados em um reator hidrotérmico fechado e a polimerização *in situ* entre o amido e o monômero de reação é iniciada sob baixa pressão a 80 °C. Com essa reação o amido modificado se torna mais hidrofóbico, aumentando sua aplicação como polímero termoplástico.²⁷ Além disso, o grupo carbonila (C=O) presente, por exemplo, no acrilato de metila, também pode reagir com grupos hidroxila presentes no amido, por meio de uma reação de esterificação ou transesterificação, em condições adequadas, o que geralmente envolve o uso de um catalisador.^{28,29}

Winkler et al.³⁰ investigaram a formação de ésteres de amido de ácidos graxos a partir de reações de transesterificação entre amido e ésteres vinílicos de ácidos graxos, a fim de obter produtos com diferentes graus de substituição e avaliar suas propriedades térmicas, mecânicas e de superfície. As análises realizadas mostraram que os grupos éster atuam como plastificantes internos no amido e os produtos obtidos demonstraram maior estabilidade térmica que o amido nativo. Com o aumento do comprimento da cadeia ácida, a resistência e rigidez dos ésteres de amido de ácidos graxos diminuíram, enquanto o alongamento aumentou até o laurato (C₁₂), decrescendo com palmitato (C₁₆) e estearato (C₁₈).³⁰

Levando em consideração os problemas ambientais citados e a aplicação promissora do amido termoplástico como embalagem plástica, neste trabalho foi investigada uma reação de transesterificação em meio básico entre amido e acrilato de metila, almejando a modificação química na estrutura do amido, com a inserção de ligações duplas polimerizáveis na mesma, as quais podem reagir a partir de reações de copolimerização desse macromônômero com outros monômeros vinílicos. Diferentemente de trabalhos anteriores que exploraram a grafitação do amido com ésteres metacrílicos (metacrilato de metila e outros acrilatos),^{31,32} este trabalho se diferencia por empregar especificamente a reação de transesterificação básica usando acrilato de metila, com foco na inserção direta de ligações duplas polimerizáveis na estrutura do amido, possibilitando estudos futuros para uma potencial aplicação em embalagens biodegradáveis.

As condições reacionais estudadas neste trabalho para a obtenção do macromônômero amido-acrilato, via reação de transesterificação, não foram previamente descritas na literatura. O processo consiste em uma única etapa, utilizando reagentes de baixo custo e fácil acesso. O acrilato de metila pode ser obtido a partir do glicerol, um coproduto biodegradável da produção de biodiesel.³³ Devido à crescente produção desse biocombustível, grandes quantidades de glicerol são formadas e, a partir dele, é possível obter outros produtos que originalmente são produzidos a partir do petróleo,³⁴ como o ácido

acrílico e seus ésteres, que são matérias-primas para a produção de polímeros variados.³⁵ Dessa forma, o uso do acrilato de metila pode ser considerado mais sustentável em comparação a outras metodologias que utilizam, por exemplo, cloreto de acrilóila, um composto altamente reativo, sensível à presença de água e capaz de gerar vapores de ácido clorídrico, que é corrosivo e perigoso para o sistema respiratório humano, além de prejudicial ao meio ambiente.^{36,37}

2. Experimental

2.1. Materiais

Foi utilizado amido comercial, mais especificamente amilose, da marca Biotec®, acrilato de metila da Aldrich® com 99% de pureza, carbonato de potássio P.A. (Dinâmica®), enxofre em pó (99% de pureza, Êxodo), sulfóxido de dimetila P.A. (Biotec®) e metanol P.A. (Panreac®).

2.2. Modificação química do amido

O amido P.A. (1,62 g, 10 mmol) foi solubilizado em DMSO (35 mL), utilizando aparelhagem de refluxo, a 80 °C, por 1 h, sob agitação magnética constante. Após a solução retornar à temperatura ambiente (~20 °C) foram adicionados, sob agitação magnética, acrilato de metila (4,53 mL, 50 mmol), K₂CO₃ (0,172 g, 4% m/m, em relação à massa de acrilato de metila) e enxofre em pó (0,215 g, 5% m/m, em relação à massa de acrilato de metila). O meio reacional foi acoplado a uma aparelhagem de destilação simples e aquecido a 80 °C, sob agitação magnética, durante 20 h. O resíduo da destilação, contendo o produto formado, foi precipitado em metanol P.A. e, após a decantação, o líquido sobrenadante foi retirado e o produto sólido foi purificado por solubilização em DMSO a 80 °C, sob agitação magnética. Após total solubilização, o produto foi precipitado em metanol, aquecido e mantido em refluxo por 5 min. Após decantação, o procedimento de purificação no sistema DMSO/metanol foi repetido, o produto sólido foi seco por rotaevaporação para retirada do metanol residual e denominado amido-acrilato.

Foram realizados testes em outros solventes, além do DMSO, para solubilização do amido, como DMF e NMP, bem como outros tempos de reação como 4 h e 8 h. No

entanto, os resultados apresentados aqui foram os mais promissores e apresentaram as melhores evidências para modificação estrutural do amido.

2.3. Caracterização do macromônômero amido-acrilato

Para caracterização estrutural qualitativa do macromônômero, os espectros de FTIR foram adquiridos em triplicata utilizando um espectrofotômetro da marca BRUKER Vertex 70. As análises foram realizadas em modo transmitância, entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, 16 varreduras em resolução de 4 cm⁻¹. Por volta de 1 mg de amostra foi macerada em um almofariz com aproximadamente 100 mg de KBr, previamente seco em estufa (150 °C) e a mistura obtida foi prensada a altas pressões, a fim de se formar uma pastilha transparente que foi colocada diretamente no suporte de amostras para análise.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H) foram obtidos no espectrômetro da marca BRUKER – AC400 (400 MHz). Além dos espectros obtidos a partir das análises de RMN de ¹H, foram realizados experimentos de RMN Multifásica Abrangente (CMP), com um protótipo de sonda CMP-MAS (magic angle spinning). A partir da RMN-CMP foram verificadas as diferenças de tempo de relaxação e de difusão para detectar ou não sinais das moléculas. As amostras foram preparadas utilizando-se 600 µL do solvente deuterado mais adequado, conforme o caso, para 20 mg de amostra, tendo como referência o tetrametil-silano (TMS).

2.4. Cálculo do rendimento do produto obtido

Para calcular o rendimento do macromônômero obtido, foi utilizada a massa molar da unidade repetitiva (UR) do amido que se refere a uma molécula de glicose (C₆H₁₂O₆) pós condensação, ou seja, que perdeu água (H₂O). Portanto, a fórmula molecular é C₆H₁₀O₅ com massa molar de 162,14 g mol⁻¹. A massa de amido utilizada foi 1,62 g, correspondente a 10 mmol. Como esse é o reagente limitante, poderá formar 10 mmol do amido-acrilato, que possui massa molar de 216 g mol⁻¹, ou seja, 100% de rendimento deveria levar a 2,16 g. Com esses valores e com a massa de produto obtida, foi possível calcular o rendimento da reação.

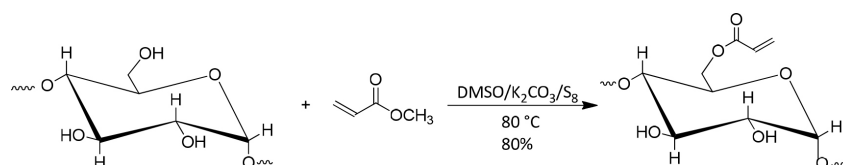


Figura 1. Representação da reação entre uma unidade repetitiva de amido e o acrilato de metila para a síntese do amido funcionalizado (amido-acrilato)

3. Resultados e Discussão

3.1. Modificação química do amido

A funcionalização das hidroxilas do amido realizada a partir de uma reação de transesterificação entre amido e acrilato de metila está representada, de forma esquemática, na Figura 1. Esta funcionalização tem por objetivo inserir ligações duplas na estrutura do amido, transformando-o em um macromônômero suscetível a polimerizações em cadeia.

O produto amido-acrilato, um sólido de coloração bege foi obtido em 80% de rendimento, calculado a partir das UR do amido, e foi caracterizado através de análises por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN).

3.2. Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho do produto amido-acrilato e do amido, usado como material de partida, estão representados na Figura 2.

A formação do macromônômero amido-acrilato por funcionalização das hidroxilas, via transesterificação, foi evidenciada pelas análises de FTIR. No espectro do amido (Figura 2a) é possível visualizar, na região de 3360 cm^{-1} , a banda larga de vibração de estiramento das hidroxilas, a banda ao lado, em 2930 cm^{-1} , representa o estiramento de ligações C-H, presentes em todos os anéis glicosídicos que compõem a estrutura do amido. A banda em 1649 cm^{-1} é relativa à vibração de dobramento da ligação C-O associada ao grupo O-H. Os sinais na região de 1453 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} estão associados às vibrações de dobramento do grupo CH_2 no plano, e em 1370 cm^{-1} é observada a banda relativa à vibração de dobramento da ligação C-H fora do plano. A banda em 1163 cm^{-1} e as bandas na região de 764 a 928 cm^{-1} representam as vibrações associadas às ligações do grupo C-O-C. A banda em 1013 cm^{-1} representa o estiramento da ligação C-O.³⁸⁻⁴⁰ Comparativamente, no espectro do produto amido-acrilato (Figura 2b) foi possível notar o estreitamento da banda larga de O-H e o aparecimento de bandas típicas de éster α,β -insaturado, em que o estiramento da ligação C=C pode ser observado na região de 1640 cm^{-1} e o estiramento da banda correspondente à C=O em 1725 cm^{-1} , indicando, dessa

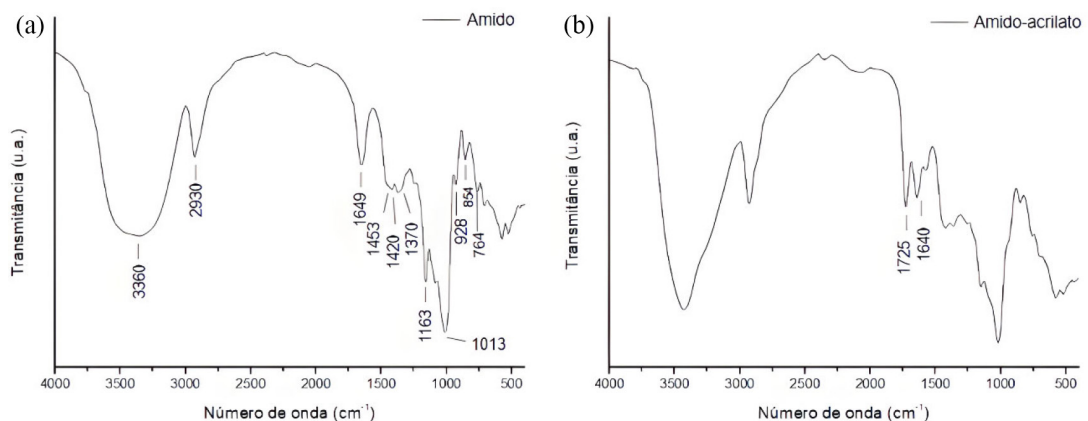


Figura 2. Espectros de FTIR obtidos para o produto sintetizado e para o produto de partida. (a) amido; (b) amido modificado

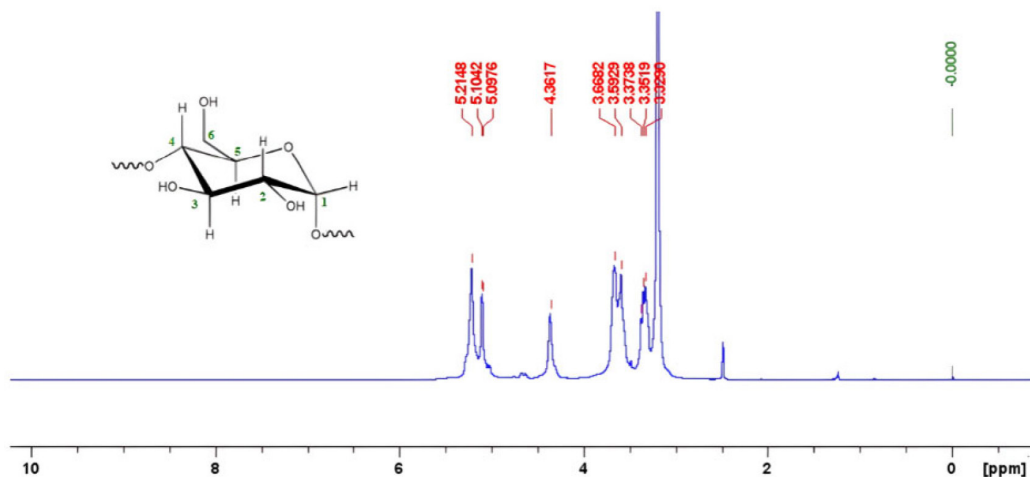


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H adquirido para o amido em $\text{DMSO-}d_6$ (400 MHz, TMS)

forma, a funcionalização das hidroxilas e, por consequência, a modificação química do amido.

3.3. Caracterização por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi utilizada para confirmar a reação de modificação química do amido. Na Figura 3, apresenta-se o espectro do amido, usado como material de partida, caracterizado pelo sinal de deslocamento em 5,1 ppm atribuído ao hidrogênio ligado ao carbono anomérico (C1) de sua unidade glicosídica. O sinal em 4,3 ppm pertence ao hidrogênio da hidroxila primária ligada ao C6, e o sinal em 5,2 ppm pertence às outras hidroxilas. Os sinais observados na região entre 3,3 – 3,6 ppm são atribuídos aos hidrogênios ligados aos carbonos do anel de glicose e aos hidrogênios ligados ao C6, bem como H₂O presente no meio. Esses valores corroboram os valores expressos na literatura.⁴¹⁻⁴⁵

A Figura 4 mostra o espectro do produto amido-acrilato obtido a partir da reação de transesterificação entre amido e acrilato de metila, no qual foi possível observar três novos sinais na faixa de 5,9 – 6,3 ppm, atribuídos aos hidrogênios das ligações duplas das unidades de acrilato inseridas nas UR de amido. Apesar de se tratar de sinais alargados com baixa resolução, os deslocamentos químicos são comparáveis com os hidrogênios da ligação dupla terminal observadas também no acrilato de metila, em torno de 6,0 ppm.³⁹

Adicionalmente, para comprovar que a modificação química do amido foi efetivamente realizada, foram analisadas as diferenças no tempo de relaxação e de difusão para detectar sinais no espectro através da técnica de RMN-CMP.⁴⁶ Moléculas grandes relaxam mais rápido que moléculas pequenas, portanto, em um determinado tempo, as moléculas grandes relaxam antes e seus sinais diminuem, enquanto moléculas pequenas relaxam mais tarde e os

sinais delas permanecem. Com relação à difusão, moléculas pequenas, ou mais livres, se difundem mais rapidamente, em um determinado tempo, e o sinal correspondente a elas no espectro de RMN de ¹H ficam menos intensos, enquanto os sinais das moléculas grandes, que se movem ou se difundem mais devagar, permanecem.^{47,48}

A Figura 5 apresenta o espectro de RMN de ¹H do produto amido-acrilato, em D₂O, a partir de uma análise de CMP-RMN que analisa o tempo de relaxamento das moléculas presentes na amostra. O espectro da Figura 5b apresenta os sinais que desaparecem com o tempo de relaxamento das moléculas presentes na amostra. Assim, é possível observar que os sinais das moléculas pequenas, como da água (D₂O) em 4,79 ppm, permanecem. Por outro lado, os sinais próximos de 6,0 ppm desaparecem, indicando que pertencem a uma molécula grande, como um polímero, ou seja, os sinais que pertencem a moléculas grandes ou menos móveis desaparecem mais rapidamente.⁴⁹ Dessa forma, através do experimento de relaxamento, foi possível comprovar que os sinais dos hidrogênios de carbonos vinílicos do espectro do amido-acrilato pertencem à estrutura da macromolécula, ou seja, as unidades de acrilato estão realmente ligadas quimicamente à estrutura do amido.

Com o objetivo de avaliar o comportamento dinâmico das diferentes espécies presentes na amostra, foi analisada a variação nos tempos de difusão das moléculas presentes na amostra. O experimento visou diferenciar as frações de baixa massa molar, como resíduos de acrilato livre ou água, das porções de alta massa molar, como a macromolécula amido-acrilato. A Figura 6 apresenta o espectro de RMN de ¹H do produto amido-acrilato, em D₂O, obtido a partir dessa análise.

Ao analisar o espectro da Figura 6b, foi observado que o sinal amplo em 4,79 ppm, atribuído à água (D₂O), desaparece, indicando alta difusão por pertencer a uma molécula pequena. Os sinais atribuídos ao acrilato, em torno

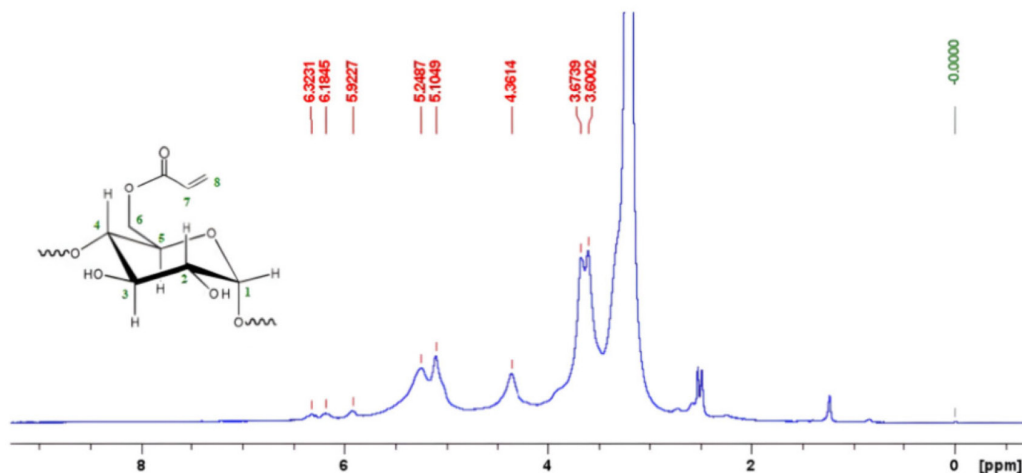


Figura 4. Espectro de RMN de ¹H adquirido para o produto amido-acrilato, obtido em DMSO-*d*₆ (400 MHz, TMS)

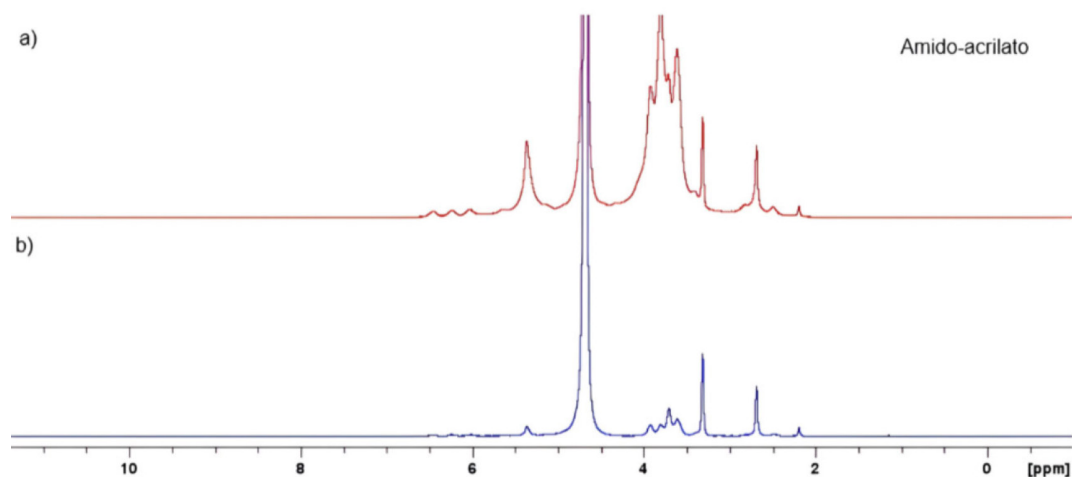


Figura 5. Espectros de RMN de ^1H obtidos em D_2O (400 MHz). (a) espectro adquirido para o produto amido-acrilato; (b) espectro adquirido para o produto amido-acrilato em um experimento CMP-RMN

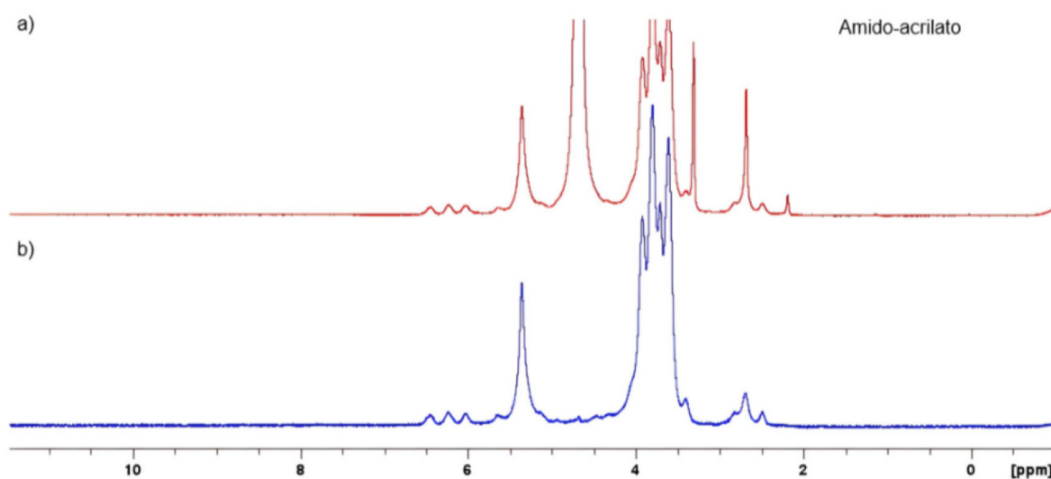


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H obtidos em D_2O (400 MHz). (a) espectro adquirido para o produto amido-acrilato; (b) espectro adquirido para o produto amido-acrilato em um experimento de CMP-RMN

de 6,0 ppm, e os sinais entre 3,3 e 3,6 ppm, compatíveis com anéis de glicose do amido, permaneceram, indicando uma difusão mais lenta, típica de moléculas grandes. A difusão mais lenta, em que há a permanência dos sinais no espectro, está associada a macromoléculas rígidas e funcionalizadas, enquanto os sinais que desaparecem foram atribuídos a moléculas pequenas, livres ou com maior mobilidade e que, portanto, possuem difusão rápida.⁴⁸ Sendo assim, o comportamento observado reforça a ocorrência da funcionalização do amido a partir de uma reação de transesterificação entre amido e acrilato de metila em uma reação de 20 h, realizada em DMSO.

4. Conclusão

O presente trabalho forneceu informações relevantes sobre uma reação entre amido e acrilato de metila, sendo possível realizar a modificação estrutural do amido por

meio de uma reação de transesterificação. As condições experimentais adotadas para a síntese do macromonômero amido-acrilato são inéditas na literatura e envolvem uma única etapa, com reagentes acessíveis e de baixo custo, conduzindo ao produto em excelente rendimento. A funcionalização foi comprovada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por diferentes técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H).

O produto desenvolvido apresenta grande potencial para utilização futura na produção de copolímeros com outros monômeros vinílicos possibilitando, inclusive, a produção de compósitos biodegradáveis, a fim de substituir materiais atualmente existentes no mercado, oriundos do petróleo.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível

Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores gostariam de agradecer também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de pesquisa e pelo suporte financeiro (processo 315663/2018-9), à Universidade Federal do Paraná (UFPR), ao Departamento de Química (DQUI) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR (PPGQ), pelo apoio financeiro e infraestrutura de pesquisa.

Referências Bibliográficas

1. Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Xu, Y.; Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading. *Industrial Crops and Products* **2008**, *28*, 63. [Crossref]
2. Damin, K. V. S.; Nuremberg, R.; Da Silva, L.; Mendes, F. B.; Estudo da aplicação da fibra do caule do *Zea mays* nas propriedades do polipropileno. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **2016**, *17*, 62. [Link]
3. Costa, D. K. M.; Chaves, D. C.; *Anais IV CONEDU – Congresso Nacional de Educação*, João Pessoa, Brasil, 2017. [Link]
4. Da Silva, D. D.; De Melo, F. C.; Schneider, A. L. S.; Einloft, S.; Pezzin, A. P. T.; Síntese e biodegradação em solo de copolímeros de PET-co-PLLA. *Revista Matéria* **2018**, *23*, e-11984. [Crossref]
5. Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2011**, *6*, 127. [Link]
6. Da Silva Neto, R. M.; Maia, C. W. C. P.; Rosa, M. F.; Viabilidade Técnica e Econômica de Processo Simulado para Produção de Celulose Bacteriana em Melaço de Soja. *Infoteca-e* **2021**, *192*, 1. [Link]
7. Sudhakar, M. P.; Maurya, R.; Mehariya, S.; Karthikeyan, O. P.; Dharani, G.; Arunkumar, K.; Pereda, S. V.; Hernández-González, M. C.; Buschmann, A. H.; Pugazhendhi, A.; Feasibility of bioplastic production using micro- and macroalgae- A review. *Environmental Research* **2024**, *240*, 117465. [Crossref] [PubMed]
8. Ojogbo, E.; Ogunsona, E. O.; Mekonnen, T. H.; Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability* **2020**, *7-8*, 100028. [Crossref]
9. Taggart, P.; Em *Starch in food: Structure, function and application*; Eliasson, A.-C., ed.; CRC Press: Boca Raton, 2004, cap. 12.
10. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, 9a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2009.
11. Pereira, L. H. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2008. [Link]
12. Dogenski, M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019. [Link]
13. Aranha, I. B.; Lucas, E. F.; Poli(álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2001**, *11*, 174. [Link]
14. Pakdel, P. M.; Peighambaroust, S. J.; A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management* **2018**, *217*, 123. [Crossref] [PubMed]
15. Taparelli, J. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2005. [Link]
16. Ren, L.; Yan, X.; Zhou, J.; Tong, J.; Su, X.; Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules* **2017**, *105*, 1636. [Crossref] [PubMed]
17. Mendes, J. F.; Paschoalin, R. T.; Carmona, V. B.; Sena Neto, A. R.; Marques, A. C. P.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *137*, 452. [Crossref] [PubMed]
18. Frone, A. N.; Nicolae, C. A.; Gabor, R. A.; Panaitescu, D. M.; Thermal properties of water-resistant starch - polyvinyl alcohol films modified with cellulose nanofibers. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *121*, 385. [Crossref]
19. Wang, K.; Wang, W.; Ye, R.; Liu, A.; Xiao, J.; Liu, Y.; Zhao, Y.; Mechanical properties and solubility in water of corn starch-collagen composite films: Effect of starch type and concentrations. *Food Chemistry* **2017**, *216*, 209. [Crossref] [PubMed]
20. Zeng, J.-B.; Jiao, L.; Li, Y.-D.; Srinivasan, M.; Li, T.; Wang, Y.-Z.; Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83*, 762. [Crossref]
21. Zhang, Z.; Chen, P.; Du, X.; Xue, Z.; Chen, S.; Yang, B.; Effects of amylose content on property and microstructure of starch-graft-sodium acrylate copolymers. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *102*, 453. [Crossref] [PubMed]
22. Noordergraaf, I.-W.; Witono, J. R.; Heeres, H. J.; Grafting Starch with Acrylic Acid and Fenton's Initiator: The Selectivity Challenge. *Polymers* **2024**, *16*, 255. [Crossref] [PubMed]
23. Jagadish, R. S.; Raj, B.; Properties and sorption studies of polyethylene oxide-starch blended films. *Food Hydrocolloids* **2011**, *25*, 1572. [Crossref]
24. Luo, X.; Li, J.; Lin, X.; Effect of gelatinization and additives on morphology and thermal behavior of corn starch/PVA blend films. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *90*, 1595. [Crossref] [PubMed]
25. Lopez-Gil, A.; Rodriguez-Perez, M. A.; De Saja, J. A.; Bellucci, F. S.; Ardanuy, M.; Strategies to Improve the Mechanical Properties of Starch-Based Materials: Plasticization and Natural Fibers Reinforcement. *Polímeros* **2014**, *24*, 36. [Crossref]
26. Tabasum, S.; Younas, M.; Zaeem, M. A.; Majeed, I.; Majeed, M.; Noreen, A.; Iqbal, M. N.; Zia, K. M.; A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *International Journal of Biological Macromolecules* **2019**, *122*, 969. [Crossref] [PubMed]

27. Zuo, Y.; He, X.; Li, P.; Li, W.; Wu, Y.; Preparation and characterization of hydrophobically grafted starches by in situ solid phase polymerization. *Polymers* **2019**, *11*, 72. [Crossref] [PubMed]
28. Watcharakitti, J.; Win, E. E.; Nimnuan, J.; Smith, S. M.; Modified Starch-Based Adhesives: A Review. *Polymers* **2022**, *14*, 2023. [Crossref] [PubMed]
29. Ito, D.; Ogura, Y.; Sawamoto, M.; Terashima, T.; Acrylate-Selective Transesterification of Methacrylate/Acrylate Copolymers: Postfunctionalization with Common Acrylates and Alcohols. *ACS Macro Letters* **2018**, *7*, 997. [Crossref] [PubMed]
30. Winkler, H.; Vorwerg, W.; Rihm, R.; Thermal and mechanical properties of fatty acid starch esters. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *102*, 941. [Crossref] [PubMed]
31. Wang, S.; Wang, Q.; Fan, X.; Xu, J.; Zhang, Y.; Yuan, J.; Jin, H.; Cavaco-Paulo, A.; Synthesis and characterization of starch-poly(methyl acrylate) graft copolymers using horseradish peroxidase. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *136*, 1010. [Crossref] [PubMed]
32. Worzakowska, M.; The preparation, physicochemical and thermal properties of the high moisture, solvent and chemical resistant starch-g-poly(geranyl methacrylate) copolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2020**, *140*, 189. [Crossref]
33. Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; de Lima, D. P.; Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova* **2011**, *34*, 306. [Crossref]
34. Possato, L. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016. [Link]
35. Xiaobo, X.; Jianping, L.; Peilin, C.; Advances in the Research and Development of Acrylic Acid Production from Biomass. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2006**, *14*, 419. [Crossref]
36. Fang, J. M.; Fowler, P. A.; Hill, C. A. S.; Studies on the Grafting of Acryloylated Potato Starch with Styrene. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *96*, 452. [Crossref]
37. Merck Millipore. Disponível em: <https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/msds/MDA_CHEM-800826>. Acesso em: 03 maio 2025.
38. Abdullah, A. H. D.; Chalimah, S.; Primadona, I.; Hanantyo, M. H. G.; Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starchs. *Earth and Environmental Science* **2018**, *160*, 012003. [Crossref]
39. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; *Introdução à Espectroscopia*, 4a ed., Cengage Learning: Stamford, 2010.
40. Hebeish, A. A.; Aly, A.; El-Shafei, A. M.; Zaghloul, S.; Synthesis and characterization of cationized starches for application in flocculation, finishing and sizing. *Egyptian Journal of Chemistry* **2009**, *52*, 73. [Link]
41. Iulianelli, G. C. V.; Tavares, M. I. B.; Caracterização de Diferentes Amostras de Mandioca por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. *Polímeros* **2011**, *21*, 131. [Crossref]
42. Noè, C.; Tonda-Turo, C.; Chiappone, A.; Sangermano, M.; Hakkarainen, M.; Light Processable Starch Hydrogels. *Polymers* **2020**, *12*, 1359. [Crossref] [PubMed]
43. Chi, H.; Xu, K.; Wu, X.; Chen, Q.; Xue, D.; Song, C.; Zhang, W.; Wang, P.; Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry* **2008**, *106*, 923. [Crossref]
44. Caputo, P.; Loise, V.; Colella, M. F.; Porto, M.; Salvino, R. A.; Rossi, C. O. De Luca, G.; Starch/PVOH aqueous solutions: a chemical-physical characterization. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023**, *25*, 26014. [Crossref] [PubMed]
45. Zhang, Z.; Macquarrie, D. J.; Clark, J. H.; Matharu, A. S.; Chemical modification of starch and the application of expanded starch and its esters in hot melt adhesive. *RSC Advances* **2014**, *4*, 41947. [Crossref]
46. Barison, A.; Biswas, R. G.; Ning, P.; Kock, F. V. C.; Soong, R.; Di Medeiros, M. C. B.; Simpson, A.; Lião, L. M.; Introducing comprehensive multiphase NMR for the analysis of food: Understanding the hydrothermal treatment of starch-based foods. *Food Chemistry* **2022**, *397*, 133800. [Crossref] [PubMed]
47. Duarte, V. S. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, 2015. [Link]
48. Lenocho, A.; Schumacher, M.; Gröschel, A. H.; Cramer, C.; Schönhoff, M.; Diffusion NMR of Poly(acrylic acid) Solutions: Molar Mass Scaling and pH-Induced Conformational Variation. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2023**, *224*, 2300286. [Crossref]
49. Foster, M. P.; McElroy, C. A.; Amero, C. D.; Solution NMR of large molecules and assemblies. *Biochemistry* **2007**, *46*, 331. [Crossref] [PubMed]