



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BRUNO MATHEUS SIMÕES

**ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE RETICULANTE EM
HIDROGÉIS DE AMIDO E GOMA XANTANA**

Londrina
2019

BRUNO MATHEUS SIMÕES

**ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE RETICULANTE EM
HIDROGÉIS DE AMIDO E GOMA XANTANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Dr^a. Maria Victória Eiras
Grossmann

Coorientador: Dr. Fábio Yamashita

Londrina
2019

BRUNO MATHEUS SIMÕES

**ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE RETICULANTE EM HIDROGÉIS
DE AMIDO E GOMA XANTANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Dr^a Maria Victória Eiras
Grossmann
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Dr^a Patrícia Salomão Garcia
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná - UTFPR

Dr^a Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 18 de março de 2019.

Dedicatória

À minha mãe, Ivoneide Alves Simões, e ao meu pai, Claudinei Simões pelos anos de incondicional apoio e confiança. Pela dura luta para que eu desfrutasse de muitas oportunidades que vocês próprios não tiveram.

À minha orientadora, Maria Victória Eiras Grossmann, pessoa simplesmente insubstituível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, à minha orientadora, Maria Victória Eiras Grossmann, pelos anos de trabalho, de aprendizado, de muita paciência e amizade, e por em momento nenhum medir esforços para que esse trabalho fosse realizado.

Agradeço ao professor Fábio Yamashita por toda ajuda e conhecimento transmitido, tanto em sala de aula quanto no que envolvesse nossa pesquisa.

À professora Patrícia Salomão Garcia, pelo carinho de sempre, amizade e pelo convite feito em 2013 que viria a mudar o rumo da minha jornada acadêmica. Obrigado também pela realização das análises de TGA.

Aos meus pais, Ivoneide e Claudinei, irmãos, Carlos e Thiago, e à minha namorada, Lígia Taniguchi, pelo apoio, compreensão e carinho de sempre. E aos meus amigos, em especial ao Lucas Camargo e à Priscila Goes, por todos os bons momentos compartilhados.

Aos colegas de grupo POLIBIOTEC, em especial à Adriana Passos Dias, à Caroline Cagnin, ao Daniel Estevão e à Ana Paula Bilck, pela ajuda em laboratório e amizade. Também aos colegas de turma de mestrado e de lab 754.

Agradeço ao Nelson Heitor Fuzinato, por todas as vezes que disponibilizou algum tempo pós-aposentadoria para ir até a UEL ajudar a operar as extrusoras, sempre muito competente e de bom humor.

A todos os professores do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos que fizeram parte da minha formação. E aos funcionários do departamento, em especial à Sandra Rezende.

Agradeço ao técnico do LMEM, Osvaldo Capelo, pela realização das análises de MEV. À professora Gizilene Maria de Carvalho pela realização das análises de FTIR. E à professora Suzana Mali de Oliveira por ceder seu laboratório para utilização da termoprensa. Agradeço também, à professora Juliana B. Olivato da UEPG, por providenciar a realização das análises de DMA.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal em Nível Superior), pela concessão da bolsa de mestrado.

*“From error to error,
one discovers the entire truth.”*

Sigmund Freud

SIMÕES, Bruno Matheus. **Ácido cítrico como agente reticulante em hidrogéis de amido e goma xantana**. 2019. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2019.

RESUMO

Hidrogéis são formados por redes tridimensionais, geralmente hidrofílicas, compostas de cadeias de polímeros reticuladas por meio de interações químicas ou físicas. O amido e a goma xantana são materiais atóxicos e biodegradáveis, obtidos a partir de fontes renováveis, tendo chamado a atenção para a produção de hidrogéis. O objetivo deste trabalho foi desenvolver hidrogéis de amido e goma xantana, produzidos por extrusão e termoprensagem, empregando ácido cítrico (AC) como reticulante e hipofosfito de sódio (HFS) como catalisador. Posteriormente, caracterizar as propriedades dos novos materiais e propor mecanismos de reticulação. Os hidrogéis foram produzidos com diferentes concentrações de AC (0,75, 1,50 e 2,25 g 100 g⁻¹) e HFS (50% m/m em relação ao teor de AC). O glicerol foi usado como plastificante. Propriedades de hidratação, mecânicas, térmicas e microestruturais dos hidrogéis foram analisadas e foram propostos possíveis mecanismos de reticulação. Os hidrogéis, que continham AC-HFS, apresentaram menor espessura que o controle, provavelmente resultado dos efeitos plastificante e hidrolítico do AC, combinados com o processo de termoprensagem. A superfície dos hidrogéis mostrou-se lisa, como observado nas micrografias de MEV, também resultado do processo de termoprensagem. A capacidade de intumescimento dos materiais com AC foi menor do que a do controle, além de que o AC também garantiu a preservação da integridade dos hidrogéis, após o processo de intumescimento. A fração gel aumentou com a adição de 0,75% de CA. A permeabilidade ao vapor de água dos hidrogéis com 2,25% de CA foi significativamente menor do que a do controle. Hidrogéis reticulados com AC apresentaram menor resistência que o material sem AC, o que pode estar relacionado à hidrólise ácida das cadeias dos polímeros. O AC e o HFS aumentaram o módulo de armazenamento dos hidrogéis. A extrusão reativa e a termoprensagem foram métodos eficientes na produção de hidrogéis de amido e goma xantana. Os resultados sugerem que os novos hidrogéis de amido e goma xantana podem ser potencialmente usados como material base para diversas aplicações.

Palavras-chave: Extrusão. Termoprensagem. Materiais biodegradáveis. Capacidade de intumescimento. Absorção de água.

SIMÕES, Bruno Matheus. **Citric acid as crosslinking agent in starch and xanthan gum based hydrogels**. 2019. 71 p. Dissertation (Master's Degree in Food Science) – State University of Londrina, Londrina. 2019.

ABSTRACT

Hydrogels are three-dimensional networks, generally hydrophilic, composed by polymers chains crosslinked through chemical or physical interactions. Starch and xanthan gum are non-toxic, biodegradable materials obtained from renewable sources, which has been taken attention to hydrogels production. This work had as objective to develop starch–xanthan gum hydrogels, by extrusion and thermopressing processes, using citric acid (CA) as crosslinking agent and sodium hypophosphite (HFS) as catalyst. Further, to characterize the properties of the new materials, and to propose an action mechanism for crosslinking. The hydrogels were produced with different levels of AC (0.75; 1.50 and 2.25 g 100 g⁻¹) and HFS (50% w/w on weight of AC). Glycerol was used as plasticizer. Hydration, mechanical, thermal and microstructural properties of hydrogels were determined, and possible crosslinking pathways were proposed. The hydrogels, which contained CA-HFS, showed less thickness than the control, probably result of the AC plasticizer and hydrolytic effects combined with the thermopressing process. The surface of the hydrogels was smooth, as show in the SEM micrographs, also result of the thermopressing process. The swelling behavior of the materials with AC was lower than those of the control samples. Additionally, AC also ensures the preservation of the hydrogels integrity after the swelling process. The gel fraction increased with the addition of 0.75 % of AC. Water vapor permeability of the hydrogels with 2.25 % of AC was significantly lower than those of the control. AC cross-linked starch-xanthan gum hydrogels showed lower strength than non-cross-linked samples, which may be related to acid hydrosysis of the polymers chains. The AC and HFS increased the storage modulus of the hydrogels. Reactive extrusion and thermopressing were efficient methods in the production of crosslinked starch-xanthan gum based hydrogels. The results suggest that the new crosslinked starch–xanthan gum hydrogels can potentially be used as a forming material to several applications.

Keywords: Extrusion. Thermopressing. Biodegradable materials. Swelling behavior. Water Absorption.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 1 - | Estrutura parcial do amido, sendo: a) amilose e b) amilopectina | 20 |
| Figura 2 - | Unidade básica da goma xantana | 22 |
| Figura 3 - | Estrutura química do glicerol | 24 |
| Figura 4 - | Estrutura química do ácido cítrico | 26 |
| Figura 5 - | Esquema de produção dos materiais | 32 |
| Figura 6 - | Equipamentos utilizados para produção dos laminados: a) extrusora monorosca e b) termoprensa | 34 |
| Figura 7 - | Perfis de saída da extrusora: a) espaguete (seis furos) e b) placas..... | 34 |
| Figura 8 - | Aspecto visual dos hidrogéis | 40 |
| Figura 9 - | Micrografias eletrônicas de fratura e superfície dos hidrogéis (laminados). Setas indicam possíveis grânulos de amido parcialmente intactos. | 43 |
| Figura 10 - | Intumescimento e fração gel dos hidrogéis | 45 |
| Figura 11 - | Comparação da integridade dos hidrogéis na análise de intumescimento | 47 |
| Figura 12 - | Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos hidrogéis..... | 48 |
| Figura 13 - | Espectro de FTIR do hidrogéis..... | 54 |
| Figura 14 - | Esquemas de formação de mono- e diéster em reação do AC com amido/xantana..... | 55 |
| Figura 15 - | Esquema de formação de diéster em reação de AC com HFS e amido/xantana..... | 57 |
| Figura 16 - | Esquema de formação de ligação cruzada entre cadeias de goma xantana | 58 |
| Figura 17 - | Curvas de DMA dos hidrogéis (E' – módulo de empacotamento versus temperatura)..... | 59 |
| Figura 18 - | Curvas de DMA dos filmes ($\tan \delta$ – fator de perda versus temperatura)..... | 60 |
| Figura 19 - | Curvas de TGA dos hidrogéis com e sem AC..... | 62 |
| Figura 20 - | Curvas de derivada da TGA (DTGA) dos hidrogéis com e sem AC | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Concentração dos componentes nas formulações dos hidrogéis..... | 33 |
| Tabela 2 - Opacidade aparente e espessura dos hidrogéis. | 41 |
| Tabela 3 - Absorção de água dos hidrogéis. | 50 |
| Tabela 4 - Teste de tração mecânica dos laminados (hidrogéis)..... | 51 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------|---|
| AC | Ácido Cítrico |
| ANOVA | Análise de Variância |
| ASTM | American Standard for Testing and Methods |
| ATp | Amido termoplástico |
| ATR | Refletância Total Atenuada |
| CMC | Carboximetilcelulose |
| DMA | Análise dinâmico-mecânica |
| DTGA | Derivada Termogravimétrica |
| FG | Fração Gel |
| FT-IR | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier |
| GRAS | Geralmente Reconhecidos como Seguros |
| HFS | Hipofosfito de Sódio |
| MA | Ácido malônico (do inglês <i>malonic acid</i>) |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| PBAT | Poli(adipato-tereftalato de butileno) |
| PE | Poliétileno |
| PVA | Permeabilidade ao vapor de água |
| PVOH | Poli(álcool vinílico) |
| rpm | Rotação por minuto |
| Tan δ | Fator de perda |
| T_c | Temperatura de cristalização |
| T_g | Temperatura de transição vítrea |
| T_m | Temperatura de fusão |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| UR | Umidade relativa |
| URE | Umidade relativa de equilíbrio |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 3.1 | CENÁRIO DOS PLÁSTICOS E UMA DAS ALTERNATIVAS A PARTIR DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS | 16 |
| 3.2 | HIDROGÉIS: Definição e o uso de polissacarídeos na sua obtenção | 17 |
| 3.2.1 | Amido | 19 |
| 3.2.2 | Goma Xantana | 21 |
| 3.3 | PLASTIFICANTES | 23 |
| 3.4 | RETICULAÇÃO | 25 |
| 3.4.1 | Ácido Cítrico | 26 |
| 3.5 | PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÉIS | 27 |
| 3.6 | CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS | 29 |
| 4 | METODOLOGIA | 31 |
| 4.1 | MATERIAL | 31 |
| 4.2 | MÉTODOS | 31 |
| 4.2.1 | Produção dos laminados | 31 |
| 4.2.2 | Caracterização dos hidrogéis | 35 |
| 4.2.2.1 | Espessura | 35 |
| 4.2.2.2 | Opacidade aparente | 35 |
| 4.2.2.3 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 35 |
| 4.2.2.4 | Intumescimento e fração gel em água dos hidrogéis | 36 |
| 4.2.2.5 | Permeabilidade ao vapor de água (PVA) | 36 |
| 4.2.2.6 | Absorção de água (AA) | 37 |
| 4.2.2.7 | Propriedades mecânicas | 38 |
| 4.2.2.8 | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FT-IR-ATR) | 38 |
| 4.2.2.9 | Análise dinâmico-mecânica (DMA) | 39 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2.2.10 | Análise termogravimétrica (TGA/DTGA) | 39 |
| 4.2.3 | Análise Estatística | 39 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 5.1 | ASPECTO VISUAL, OPACIDADE APARENTE E ESPESSURA | 40 |
| 5.2 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 42 |
| 5.3 | INTUMESCIMENTO EM ÁGUA, FRAÇÃO GEL E PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA | 44 |
| 5.4 | CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA SOB DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS | 49 |
| 5.5 | PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS HIDROGÉIS | 51 |
| 5.6 | ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR) | 53 |
| 5.7 | ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA) | 58 |
| 5.8 | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTGA) | 61 |
| 6 | CONCLUSÕES | 65 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 66 |

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por materiais ecologicamente corretos vem abrindo espaço para pesquisas voltadas à síntese de diversos materiais biodegradáveis, como os hidrogéis, materiais sólidos, reticulados, com estruturas tridimensionais formadas a partir de polímeros naturais ou sintéticos, com capacidade de intumescimento, retenção e dispersão de compostos sem perda da sua integridade (GYLES et al., 2017; ALI; AHMED, 2018). Os hidrogéis possuem aplicações em vários campos, tais como agricultura (RUDZINSKI et al., 2002), têxtil, utilização como membranas, suportes superabsorventes, biossensores, veículos de dispersão de medicamentos, materiais para embalagem de alimentos, etc. (AKHTAR; HANIF; RANJHA, 2016; GYLES et al., 2017).

O amido e a goma xantana são polissacarídeos obtidos de fonte renovável e amplamente utilizados na produção de materiais poliméricos biodegradáveis, como filmes (FLORES et al., 2010; REDDY; YANG, 2010; OLIVATO et al., 2012a; DA RÓZ et al., 2016; GARCIA et al., 2018), laminados (ZANELA et al., 2015) e hidrogéis (SHALVIRI et al., 2010; BUENO et al., 2013; BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018).

Amido é um dos polímeros mais abundantes na natureza, sendo encontrado em cereais como milho, arroz e trigo, além de tubérculos, como a mandioca e a batata (KHLESTKIN; PELTEK; KOLCHANOV, 2018; OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018). Trata-se de um homopolissacarídeo de glucose, formado por duas estruturas de grande peso molecular, a amilose e amilopectina. A amilose consiste de cadeias essencialmente lineares, formadas por unidades de D-glucose, unidas por ligações glicosídicas α -1,4. As cadeias de amilose apresentam conformação de hélice simples ou dupla, com a rotação ocorrendo na ligação glicosídica. Já a amilopectina, possui uma estrutura altamente ramificada, com ligações glicosídicas α -1,4 na cadeia principal e α -1,6, nos pontos de ramificação (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; LEHNINGER; NELSON; COX, 2011). Quando o amido é utilizado para produção de materiais biodegradáveis, é geralmente combinado com um agente plastificante, como o glicerol, dando origem ao amido termoplástico (ATp) (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009).

A goma xantana é um polissacarídeo extracelular, de alta massa molecular, produzido principalmente pela fermentação da bactéria *Xanthomonas campestris* (LI et al., 2016). É composta por uma estrutura básica linear de unidades de D-glucose, unidas por ligações glicosídicas β -1,4, e ramificada, na posição C(3), a cada duas unidades de D-glucose, com uma cadeia lateral de trissacarídeo contendo um ácido D-glucurônico entre duas D-manoses. A D-manose terminal é ligada via ligação β -1,4 ao ácido D-glucurônico que, por sua vez, é ligado via ligação α -1,2 à D-manose mais próxima à cadeia principal (KATZBAUER, 1998; WANG et al., 2017).

Sintetizar hidrogéis a partir da combinação de dois biopolímeros geralmente favorece sua estabilidade, impacta em suas funcionalidades e pode resultar em um sinergismo que aprimore certas propriedades do material, isso devido a possíveis mudanças conformacionais e interações químicas entre as cadeias poliméricas (LIU et al., 2012; BALASUBRAMANIANO; KIM; LEE, 2018).

As cadeias poliméricas podem ser reticuladas via interação química (ligações covalentes, interações iônicas e ligações de hidrogênio), bem como interações físicas (interações eletrostáticas, hidrofóbicas e dipolo-dipolo ou empacotamento das cadeias) (TAO et al., 2016; GYLES et al., 2017; ALI; AHMED, 2018). A reticulação química pode ocorrer através da formação de ligações covalentes entre cadeias, principalmente através de agentes reticulantes resultando em ligações cruzadas (HENNINK; VAN NOSTRUM, 2012; ALI; AHMED, 2018).

O ácido cítrico (AC) vem sendo largamente empregado como agente reticulante em materiais a base de amido (REDDY; YANG, 2010; OLIVATO et al., 2012b; GARCIA et al., 2014) e de goma xantana (BUENO et al., 2013). No trabalho de Reddy e Yang (2010), AC foi empregado como agente de ligação cruzada (reticulante) em filmes produzidos por *casting* juntamente com um catalisador, o hipofosfito de sódio (HFS), para potencializar a reação entre amido e AC.

Embora a literatura sobre produção de hidrogéis pela técnica de *casting* seja bastante vasta, trabalhos relatando o uso de processos como o de extrusão e termoprensagem são limitados. Até o presente momento não se tem conhecimento de trabalhos publicados visando a reticulação de hidrogéis de amido e goma xantana com AC-HFS, utilizando os processos de extrusão e termoprensagem.

2 OBJETIVOS

Desenvolver hidrogéis de amido e goma xantana produzidos por extrusão e termoprensagem, utilizando ácido cítrico como agente reticulante e hipofosfito de sódio como catalisador.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir, por extrusão-reativa e termoprensagem, e caracterizar hidrogéis de amido/goma xantana, com a incorporação de AC e HFS em diferentes concentrações.
- Estudar o efeito das concentrações de AC e HFS nos hidrogéis de amido/goma xantana sobre as propriedades morfológicas, estruturais, mecânicas, térmicas e de interação com a água.
- Propor mecanismos de ação do AC e HFS nos hidrogéis produzidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CENÁRIO DOS PLÁSTICOS E UMA DAS ALTERNATIVAS A PARTIR DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Com diversas propriedades interessantes, baixo custo e processamento simples, os materiais plásticos são amplamente utilizados nas mais diferenciadas áreas, como a de alimentos, agrícola, têxtil, biomédica e farmacêutica (SHALVIRI et al., 2010; PENG et al., 2012; WANG et al., 2014; MILANI et al., 2017).

Os plásticos geram vários benefícios, facilidades e conveniências ao cotidiano, no entanto, os problemas associados aos materiais plásticos convencionais provocam preocupação à comunidade científica. Além de grandes volumes de resíduos acumulados, conferindo drásticos impactos ao solo e aos oceanos, esses materiais representam a utilização de uma fração considerável de matéria-prima não renovável (petróleo bruto e gás) produzida em todo o mundo (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009; LAMBERT; WAGNER, 2017).

Dessa forma, para combater os problemas citados, existe uma crescente demanda por materiais ecologicamente corretos, sustentáveis, biodegradáveis e biocompatíveis, abrindo novos campos de pesquisa altamente focados em produtos a base de matérias-primas naturais e sintéticas biodegradáveis. Dentre esses materiais, podemos citar os filmes biodegradáveis a base de polímeros naturais ou obtidos através de blendas poliméricas com a incorporação de um polímero sintético biodegradável, ou materiais rígidos moldados/injetados, como os laminados, produzidos, por exemplo, com a incorporação de resíduos agroindustriais, ou ainda, hidrogéis, para uso em embalagens inteligentes e suporte para absorção/dispersão de moléculas (VERCELHEZE et al., 2012; BUENO et al., 2013; MÜLLER et al., 2016; GYLES et al., 2017; MAHINROOSTA et al., 2018).

3.2 HIDROGÉIS: DEFINIÇÃO E O USO DE POLISSACARÍDEOS NA SUA OBTENÇÃO

Hidrogéis são materiais sólidos, reticulados, com estruturas tridimensionais formadas a partir de polímeros naturais ou sintéticos, com capacidade de intumescimento, retenção e dispersão de água sem perda da sua integridade. Geralmente, são altamente hidrofílicos por serem formados por redes moleculares ricas em grupamentos que possuem afinidade com a água ($-\text{OH}$, $-\text{CONH}-\text{R}$, $-\text{CONH}_2$, e $-\text{SO}_3\text{H}$) (ALI; AHMED, 2018). Além disso, a reticulação por meio de ligações covalentes, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals, entre outras, permite o aprisionamento de moléculas de interesse e sua liberação controlada. Atualmente, os hidrogéis têm atraído atenção considerável como biomateriais promissores para várias aplicações biotecnológicas e biomédicas, pelas suas características estruturais favoráveis e biocompatibilidade. Suas aplicações são estendidas a vários campos, tais como agricultura (RUDZINSKI et al., 2002), engenharia têxtil, membranas, suportes superabsorventes, biossensores, veículos de dispersão de medicamentos, materiais para embalagem de alimentos, etc. (AKHTAR; HANIF; RANJHA, 2016; GYLES et al., 2017; ALI; AHMED, 2018).

Aplicados como materiais para embalagens, hidrogéis secos (não intumescidos) apresentam uma série de propriedades desejáveis, como biodegradabilidade e a possibilidade de incorporação de moléculas, compostos bioativos e medicamentos (FARRIS et al., 2009). Além disso, devido às propriedades químicas dos grupos funcionais ao longo das cadeias da estrutura, os hidrogéis podem ser desenvolvidos para atuar como materiais inteligentes, capazes de responder a estímulos (por exemplo, de pH e temperatura) modificando as taxas de liberação dos compostos aprisionados (QIU; PARK, 2001).

Na produção de hidrogéis, os polímeros podem ser reticulados via interação química (ligações covalentes, interações iônicas e ligações de hidrogênio), bem como interações físicas (interações eletrostáticas, hidrofóbicas e dipolo-dipolo ou empacotamento das cadeias) (TAO et al., 2016; GYLES et al., 2017; ALI; AHMED, 2018).

Os hidrogéis podem ser preparados a partir de uma grande variedade de materiais de origem natural, como derivados de plantas, microorganismos e, também, de materiais preparados por modificação ou mistura de estruturas naturais e materiais poliméricos sintéticos, com diversos agentes reticulantes (DA RÓZ et al.,

2016; TAO et al., 2016; BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018). Polímeros naturais geralmente têm a vantagem de serem biodegradáveis e denominados como geralmente reconhecidos como seguros (GRAS, do inglês *generally recognized as safe*) (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; SHALVIRI et al., 2010).

Os hidrogéis produzidos a base de polímeros naturais podem apresentar baixa resistência mecânica e alta variabilidade de um lote para outro, enquanto hidrogéis feitos de polímeros sintéticos exibem estrutura de rede mais bem definida, propriedades mecânicas ajustáveis e estabilidade prolongada (GYLES et al., 2017). Fatores como massa molecular dos polímeros, concentração do agente reticulante e natureza dos grupos funcionais durante o processamento são responsáveis pelas propriedades dos hidrogéis, além de fatores como pH, força iônica e mudanças de temperaturas (DELIGKARIS et al., 2010; THAKUR; WANCHOO, SINGH, 2011; GYLES et al., 2017). Hidrogéis podem ser obtidos em diversas formas físicas (esferas, filmes, laminados, etc.), variando conforme os seus componentes e fatores citados anteriormente.

Relata-se, para produzir hidrogéis, o uso de polissacarídeos como amido (SOTO et al., 2016; SECHI; MARQUES, 2017), pectina (DA RÓZ et al., 2016) e gomas, como *k*-carragena, xantana e gelana (BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018), além de polímeros sintéticos, como poli(vinil álcool) (KUDO et al., 2014), poli(etilenoglicol) e poli(ácido láctico) (POUDEL et al., 2018).

Hidrogéis sintetizados a partir da combinação de dois biopolímeros têm atraído cada vez mais atenção da comunidade científica. A incorporação de um segundo polímero geralmente favorece a estabilidade dos hidrogéis e impacta suas funcionalidades, a partir de novos grupos funcionais ou otimização de condições microambientais para ocorrência de certos processos biológicos e bioquímicos (LIU et al., 2012). A combinação de dois polímeros pode resultar em um sinergismo que aprimore certas propriedades do material, isso devido a possíveis mudanças conformacionais e interações químicas entre as cadeias poliméricas (BALASUBRAMANIANO; KIM; LEE, 2018). As interações polímero-polímero podem ser fortalecidas pela combinação de polímeros com estruturas diferentes favorecendo interações de carga em vez de ligações de hidrogênio (FARRIS et al., 2009) resultando em uma matriz polimérica mais estável.

A mistura de amido e goma xantana, dois dos biopolímeros citados como possíveis formadores de hidrogéis, já foi abordada por outros autores (VEIGA-

SANTOS et al., 2005; SHALVIRI et al., 2010; MELO et al., 2011) sendo uma opção viável para formação de hidrogéis.

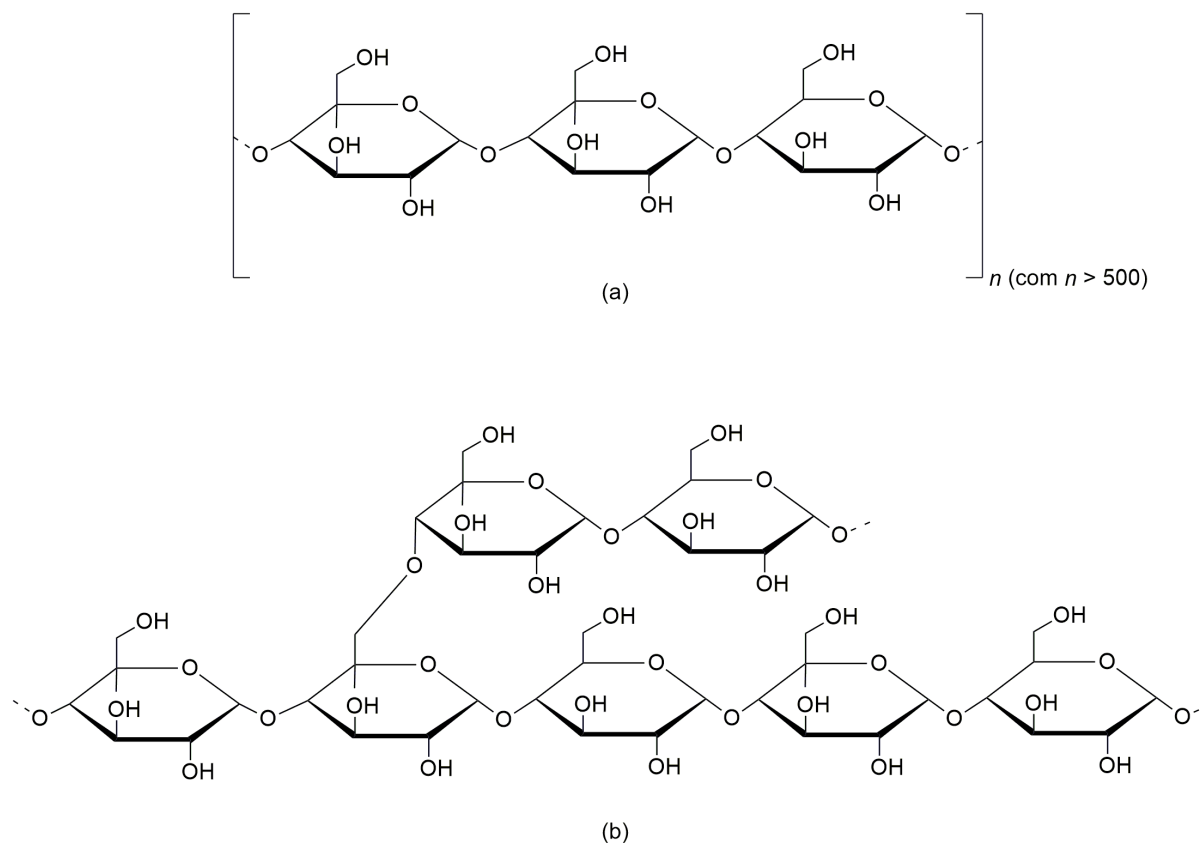
3.2.1 Amido

O amido é um polissacarídeo de origem vegetal, fonte de energia nas células, com as maiores fontes comerciais provenientes de cereais, como milho, arroz e trigo, e de tubérculos, como a mandioca e a batata (KHLESTKIN; PELTEK; KOLCHANOV, 2018; OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018). Trata-se de um homopolissacarídeo de glucose que, na natureza, apresenta seus componentes moleculares estruturados na forma de grânulos semi-cristalinos, que podem variar em tamanho e forma de acordo com a fonte (ZHU, 2015).

O amido é composto por duas estruturas de grande massa molecular, a amilose (**Figura 1a**) e a amilopectina (**Figura 1b**). A amilose consiste de cadeias longas, essencialmente lineares, formadas por unidades de D-glucose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e apresentam conformação de hélice simples ou dupla, com a rotação ocorrendo na ligação glicosídica. A amilopectina, possui uma estrutura altamente ramificada, com ligações glicosídicas α -1,4 na cadeia principal e α -1,6, nos pontos de ramificação, em proporções em torno de 95 e 5 %, respectivamente. Conforme a fonte botânica e o processo de extração do amido, a massa molecular da amilose pode variar de 10^5 a 10^6 g mol⁻¹, enquanto que a da amilopectina gira em torno de 10^8 g mol⁻¹ (ZOBEL, 1988; CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; LEHNINGER; NELSON; COX, 2011; OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018).

Os grânulos de amido consistem em uma estrutura alternada, com áreas cristalinas e amorfas. As áreas amorfas são constituídas pelas cadeias de amilose e pelos pontos de ramificação da amilopectina. Já as áreas cristalinas são compostas, principalmente, pelas cadeias laterais de amilopectina (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009).

Figura 1 - Estrutura parcial do amido, sendo: a) amilose e b) amilopectina.



Fonte: Próprio autor.

O amido tem sido largamente empregado na produção de materiais biodegradáveis devido ao baixo custo, biodisponibilidade, não ser tóxico, ser renovável e pelas propriedades que potencialmente pode conferir aos materiais (MALI et al., 2006; IOVINO et al., 2008, REDDY; YANG, 2010; SELIGRA et al., 2016; OLIVATO et al., 2017; GARGIA et al., 2018). A capacidade do amido de formação de materiais é dada, majoritariamente, pela amilose que, por possuir estrutura essencialmente linear, resulta em materiais mais resistentes que a amilopectina, uma vez que a estrutura ramificada dessa diminui a elasticidade e a resistência do material, atribuindo a ele característica indesejada (MALI et al., 2006). Os materiais produzidos essencialmente de amido são frágeis e quebradiços. Para contornar este problema e formar um termoplástico a base de amido, é necessário o

processamento do polímero na presença de plastificante, originando uma matriz polimérica homogênea e amorfa como será visto mais adiante (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; KHLESTKIN; PELTEK; KOLCHANOV, 2018).

3.2.2 Goma Xantana

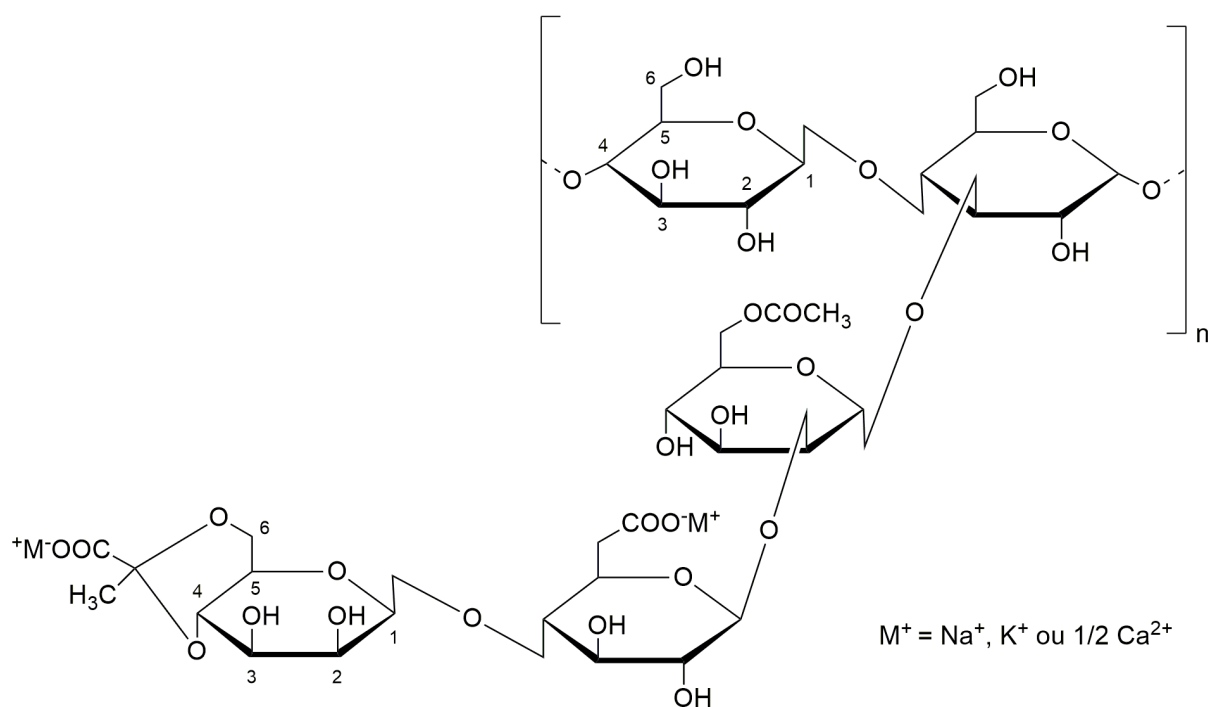
Outros polissacarídeos bastante utilizados no desenvolvimento de materiais biodegradáveis são as gomas, principalmente quando se trata da obtenção de hidrogéis (FLORES et al., 2010; SHALVIRI et al., 2010; KIM et al., 2015; BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018; EOM et al., 2018). Dentre as principais gomas utilizadas no preparo de hidrogéis podemos citar a goma xantana (SHALVIRI et al., 2010; TAO et al., 2016; BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018), goma gelana (BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018) e goma guar (LI; WU; LIU, 2008).

A goma xantana é um polissacarídeo extracelular, de alta massa molecular, produzido principalmente pela fermentação da bactéria *Xanthomonas campestris* (LI et al., 2016) e largamente empregada em alimentos, embalagens, cosméticos e fármacos (HABIBI; KHOSRAVI-DARANI, 2017; ALI; AHMED, 2018).

Trata-se de um polissacarídeo aniônico, composto por uma estrutura básica linear de unidades de D-glucose, unidas por ligações glicosídicas β -1,4, e ramificada, na posição C(3), a cada duas unidades de D-glucose, com uma cadeia lateral de trissacarídeo contendo um ácido D-glucurônico entre duas D-manoses. A D-manose terminal é ligada via β -1,4 ao ácido D-glucurônico que, por sua vez, é ligado via α -1,2 à D-manose mais próxima à cadeia principal (Figura 2) (KATZBAUER, 1998; WANG et al., 2017).

Em aproximadamente metade das D-manoses internas e terminais ainda pode haver substituição por grupos acetato e piruvato. O ácido pirúvico é ligado na posição O(4) e O(6) da D-manose terminal. Grupos acetato estão presentes como substituintes em O(6) da D-manose não terminal (KATZBAUER, 1998; ABBASZADEH et al., 2015).

Figura 2 - Unidade básica da goma xantana.



Fonte: Próprio autor.

Quando dispersa em água, a goma xantana passa de uma conformação desordenada para uma rede bem definida, conferindo estabilidade em condições de altas e baixas temperaturas, ácidas, alcalinas e de degradação enzimática, devido à rigidez estrutural proveniente da estrutura ramificada (HABIBI; KHOSRAVI-DARANI, 2017). Nos sistemas binários ou ternários de misturas de goma xantana com outros polímeros, esta mostra ser um componente importante devido ao sinergismo de viscosidade e rigidez obtido no material, resultado da interação intermolecular entre os componentes (SHALVIRI, 2010; MELO et al., 2011).

Quando incorporada em materiais a base de amido, a goma xantana não costuma representar grandes concentrações, uma vez que pode haver separação de fases no material final (ALLONCLE; DOUBLIER, 1991). Em trabalho publicado por Melo et al. (2011), filmes foram produzidos por extrusão utilizando como base o ATP e incorporando goma xantana e nanoargila, a fim de melhorar algumas propriedades

do material. Presente em concentrações de 2 e 4 g.100g⁻¹ de amido, a goma xantana alterou principalmente as propriedades mecânicas dos filmes, resultando em maior alongamento na ruptura quando comparado ao do filme de ATp. Propriedades de opacidade e permeabilidade ao vapor de água não foram alteradas com esses teores de goma xantana, bem como o perfil das isotermas de sorção.

No trabalho de Flores et al. (2010), em teores mais elevados, de até 10 % (m/m) em relação à mistura total, a goma xantana foi responsável pelo aumento da resistência e diminuição do alongamento de filmes a base de ATp com a presença de sorbato de potássio (0 a 4 % (m/m) em relação a mistura total) como agente antimicrobiano. Além disso, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água aumentaram, indicando dificuldade na formação de uma rede de cadeias bem organizada e compacta.

3.3 PLASTIFICANTES

Como mencionado anteriormente, materiais produzidos exclusivamente de amido não apresentam características mecânicas desejáveis para a maioria das aplicações práticas, sendo rígidos e frágeis, sendo assim, é necessária a utilização de um agente plastificante juntamente com o amido, a fim de se obter um material termoplástico (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; KHLESTKIN et al., 2018).

Os plastificantes, na sua maioria, são moléculas pequenas, que apresentam compatibilidade com uma grande variedade de polímeros. É esperado que a incorporação de plastificante, em materiais a base de amido, reduza a rigidez, tensão, dureza do material e, ao mesmo tempo, aumente a flexibilidade e alongamento na ruptura, apresentando, assim, boas propriedades de manuseabilidade, dadas pela redução das interações de hidrogênio entre as cadeias do polímero (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MALI et al., 2006, CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009).

Os plastificantes mais comumente utilizados para o amido pertencem à família dos polióis, como glicerol, etilenoglicol e sorbitol (MALI et al., 2004; NING et al., 2007; CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009, KHLESTKIN et al., 2018).

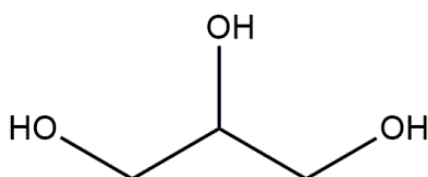
Muscat et al. (2012) investigaram o efeito de xilitol e glicerol em filmes de amido, produzidos por *casting*, e observaram que os materiais produzidos com

glicerol apresentaram maior maleabilidade e flexibilidade, se comparados aos plastificados com xilitol.

Reddy e Yang (2010) e Da Róz et al. (2016) também utilizaram glicerol como plastificante para produzir filmes a base de amido, pelos processos de *casting* e extrusão, respectivamente, e obtiveram materiais com boa processabilidade.

O glicerol (Figura 3), $C_3H_8O_3$ ($92,09 \text{ g mol}^{-1}$), é um composto orgânico e pode atuar como plastificante em materiais biodegradáveis produzidos a partir de outros polímeros, que não somente o amido. É líquido à temperatura ambiente, higroscópico, incolor e viscoso, encontrado em óleos e gorduras naturais e, também, é subproduto da fabricação de propileno e biodiesel (CHIU, 2006; MONTEIRO et al., 2018).

Figura 3 - Estrutura química do glicerol.



Fonte: Próprio autor.

Devido à sua compatibilidade com as cadeias de amido, mobilidade molecular e, conseqüentemente, aumento da flexibilidade do material em que é empregado, o glicerol é o plastificante mais estudado na produção de materiais biodegradáveis a base de amido.

Para produzir o amido termoplástico (ATp), a estrutura semicristalina do grânulo deve ser destruída. Quando submetido à pressão, cisalhamento e/ou temperaturas nas faixas de 90-180 °C e na presença de plastificante, o amido transforma-se em um material fundido, denominado amido termoplástico (ATp) ou amido plastificado (CORRADINI et al., 2005; CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009). A desestruturação ou plastificação do amido nativo pode ser realizada em equipamentos que fornecem cisalhamento e temperatura, como extrusoras e

injetoras e pela agitação mecânica com uso de temperatura como no método de *casting* (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; KHLESTKIN et al., 2018).

3.4 RETICULAÇÃO

A incorporação de goma xantana em materiais a base de amido pode ocasionar mudanças nas propriedades mecânicas, de solubilidade e permeabilidade dos materiais. Dependendo da concentração de goma xantana, pode haver reforço ou aumento da flexibilidade do material, além de aumento ou diminuição da solubilidade e permeabilidade (FLORES et al., 2010; MELO et al., 2011). Em sistemas formados por amido e altos teores de goma, uma separação de fases pode ocorrer (ALLONCLE; DOUBLIER, 1991), comprometendo as propriedades do material como observado por Melo et al. (2011). Para resolver este problema, a reticulação é uma opção para, potencialmente, restringir a separação de fases entre os diferentes polímeros.

Como dito anteriormente, a reticulação de hidrogéis pode ocorrer através de interações físicas e químicas. A reticulação química ocorre através da formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas (principalmente com agentes reticulantes, resultando em ligações cruzadas), ligações de hidrogênio e ligações iônicas. Já a reticulação física ocorre por interações não-covalentes, principalmente por interações eletrostáticas, interações hidrofóbicas e dipolo-dipolo (HENNINK; VAN NOSTRUM, 2012; ALI; AHMED, 2018).

Alguns autores atribuem ao processo de cura a ocorrência de mudanças nas propriedades do sistema polimérico. Esse processo possibilita a obtenção de uma condição mais estável à matriz polimérica, através do uso de calor (DASTIDAR; NETRAVALI, 2012; MENZEL et al., 2013; OLSSON et al., 2013), radiação (YUN et al., 2017) ou reação com aditivos químicos (YARAHMADI et al., 2018).

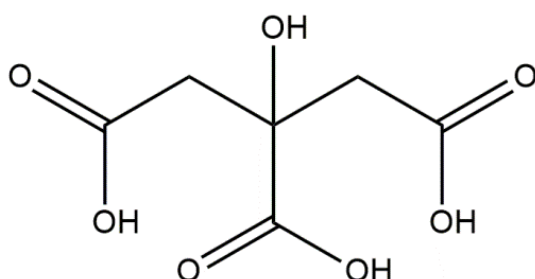
Os agentes reticulantes são escolhidos com base nas suas estruturas multicarboxila ou multi-hidroxila, benéficas para as modificações nos sistemas poliméricos (SUN et al., 2018). Dentre os agentes reticulantes utilizados, merecem destaque os ácidos carboxílicos, como o cítrico (REDDY; YANG, 2010; OLIVATO et al., 2012b; MENZEL et al., 2013; OLSSON et al., 2013; GARCIA et al., 2014), malônico (DASTIDAR; NETRAVALI, 2012), itacônico (PENG et al., 2012; SOTO et

al., 2016; GARCIA et al., 2018), adípico (SUN et al., 2018) e maleico (SOTO et al., 2015), além de anidridos, como o anidrido maleico (OLIVATO et al., 2012b) e fosfatos, como o trimetafosfato de sódio (TAO et al., 2016). Os grupos hidroxila ou carboxila presentes nos agentes reticulantes são capazes de formar ligações de hidrogênio ou ésteres (por meio de reação de esterificação) com os grupos hidroxila e carbonila presentes nas misturas de amido e goma xantana, melhorando assim as interações intermoleculares (SHALVIRI et al., 2010; SUN et al., 2018).

3.4.1 Ácido Cítrico

Ácido orgânico tricarboxílico, o ácido cítrico (Figura 4), de fórmula molecular $C_6H_8O_7$ ($192,1 \text{ g mol}^{-1}$), tem ocorrência natural e é geralmente classificado como um aditivo alimentar seguro, podendo assim, ser incorporado em materiais que tenham contato direto com alimentos (OLSSON et al., 2013).

Figura 4- Estrutura química do ácido cítrico.



Fonte: Próprio autor.

O ácido cítrico (AC) pode ser empregado como agente reticulante, a fim de modificar as propriedades mecânicas, de intumescimento e de resistência ao vapor de água de materiais a base de amido (REDDY; YANG, 2010) e de goma xantana (BUENO et al., 2013), podendo ocorrer reação de esterificação entre dois dos três grupos carboxílicos e os grupos hidroxila do amido ou da goma, resultando em ligações cruzadas. Além de que, o ácido cítrico residual livre, aquele que não formou ligação covalente, pode atuar como plastificante (SHI et al., 2007).

O ácido cítrico foi anteriormente utilizado por Bueno et al. (2013) para obtenção de hidrogéis de goma xantana produzidos por *casting*. Os espectros de FTIR dos materiais indicaram a ocorrência de formação de ligação cruzada por meio de reações de esterificação entre grupamentos carboxila do AC e hidroxila da goma xantana, bem como entre os grupamentos piruvil e acetil presentes nas ramificações da goma xantana com hidroxilas do AC e da própria goma xantana. A reticulação com ácido cítrico resultou em aumento considerável (em torno de 275 %) da fração gel e diminuiu em 82 % o grau de intumescimento, indicando a formação de uma estrutura menos hidrofílica.

Para reticulação de biomateriais a base de amido, o ácido cítrico aparece na literatura sendo largamente utilizado (REDDY; YANG, 2010; OLIVATO et al., 2012b; MENZEL et al., 2013; OLSSON et al., 2013; GARCIA et al., 2014). No trabalho de Reddy e Yang (2010), AC foi empregado como agente de ligação cruzada (reticulante) em filmes produzidos por *casting*. Além do AC, um catalisador, o hipofosfito de sódio (HFS - NaH_2PO_2), foi empregado para potencializar a reação entre amido e AC.

Não se tem conhecimento até o presente momento de trabalho publicado referente à produção de hidrogéis de amido e goma xantana empregando AC como agente reticulante.

3.5 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÉIS

Materiais biodegradáveis podem ser produzidos através de diversos métodos, dentre eles, muito utilizado em escala laboratorial, o *casting* (BUENO et al., 2013; AL-HASSAN; NORZIAH, 2017), e os de maior escala, como os processos de extrusão, injeção, moldagem e termoprensagem (THIRÉ; RIBEIRO; ANDRADE, 2006; OLIVATO et al., 2012a; MARTINS; SANTANA, 2016).

A produção de materiais plásticos por extrusão é um método de larga escala, altamente difundido, devido à rapidez e eficiência do processo. Esse processo ocorre utilizando tanto energia térmica como mecânica, de forma que o material plástico é submetido a pressão, forças de cisalhamento e calor até que ocorra a sua fusão e as modificações físicas ou químicas desejadas (WOLF, 2010; SELIGRA et al., 2016).

Durante o processo de extrusão, os grânulos de amido são primeiramente quebrados e, em seguida, sob altas temperaturas (90-150 °C) e cisalhamento, o amido é desestruturado, plastificado e fundido, dando origem a um material termoplástico (AVÉROUS; POLLET, 2014). Devido à baixa quantidade de água no sistema, para produção de materiais de amido/glicerol, alguns autores relatam que não há exatamente a ocorrência de gelatinização do amido nesse tipo de processo, porém há controvérsias. Estudos realizados por Chen et al. (2007) e Xie et al. (2008), empregando diferentes técnicas analíticas, mostraram a ocorrência de gelatinização do amido em condições de baixa umidade e sob cisalhamento, similares às usadas na extrusão.

De acordo com Xie et al. (2006), as extrusoras podem ser consideradas reatores químicos, uma vez que oferecem condições de temperatura, cisalhamento e pressão para compatibilização de blendas poliméricas. O processo de reticulação via reações químicas por extrusão é denominado como extrusão-reativa (CHANG; LII, 1992).

Outro processo que pode envolver o uso de altas temperaturas é a termoprensagem. Segundo a ASTM D883 (2010), a moldagem a alta pressão é um método para moldar ou formar laminados com o uso de pressão acima de 1400 kPa. No processo de termoprensagem, o aquecimento e alta pressão, resultam na moldagem do material termoplástico, eliminam parcialmente a umidade e, conseqüentemente, causam modificações estruturais.

Dastidar e Netravali (2012) utilizaram a termoprensagem para obter a reticulação (cura) completa em filmes de amido reticulados com ácido malônico. Os autores utilizaram temperatura de 120 °C e pressão de 0,1 MPa por 20 minutos, para que a reação responsável pela reticulação ocorresse.

Também não se tem conhecimento de nenhum estudo de produção, por extrusão e termoprensagem, de hidrogéis híbridos de amido e goma xantana ou de amido com qualquer outra goma.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS

A funcionalidade dos materiais biodegradáveis está diretamente ligada às suas propriedades ópticas, térmicas, mecânicas, microestruturais e de barreira. No caso de desenvolvimento de hidrogéis a base de amido e goma xantana, a caracterização do material quanto a essas propriedades é de fundamental importância, especialmente pensando em suas aplicações.

Os parâmetros opacidade e cor são os mais utilizados para caracterização quanto às propriedades ópticas dos materiais. Em materiais a base de amido, a opacidade geralmente está relacionada à proporção de amilose e amilopectina da fonte de amido utilizada e ao grau de cristalinidade do material (WANG; RAKOTONIRAINY; PADUA, 2003). Geralmente, a cor e a espessura do material têm efeito direto sobre sua opacidade. A transparência do material pode indicar a miscibilidade dos componentes da mistura (BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018).

As propriedades mecânicas dos hidrogéis são importantes, pensando na sua aplicação como componente de embalagem de alimentos, biossensores, membranas, suporte para liberação controlada de compostos (AKHTAR; HANIF; RANJHA, 2016; GYLES et al., 2017; ALI; AHMED, 2018), além de seu manuseio e armazenamento. A reticulação por ligação cruzada e interações entre as cadeias poliméricas afetam diretamente o alongamento e a resistência à tração do material. Em materiais com mais de um tipo de polímero, essas propriedades geralmente são influenciadas pela interação ou compatibilidade entre os componentes (MCKEEN, 2017; BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018).

Propriedade de barreira é a capacidade de um material resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, à permeação de lipídios e à passagem de luz. Um fator fundamental e que deve ser observado é a determinação da quantidade máxima de umidade que pode permear através de uma embalagem ou membrana. No caso dos hidrogéis, essa se mostra uma das propriedades mais importantes devido à aplicação desse tipo de material, muitas vezes voltada a absorção ou dispersão de uma molécula de interesse (SELIGRA et al., 2016; MCKEEN, 2017).

As principais técnicas para a caracterização térmica de materiais são a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC), bem como a análise dinâmico-mecânica (DMA), que estuda a resposta viscoelástica (propriedade mecânica) dos polímeros frente à temperatura. Temperatura de

transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) podem ser observadas durante esse tipo de análise. Essas análises podem representar resultados importantes quanto à estabilidade térmica dos materiais (MCKEEN, 2017; BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018).

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAL

Para a produção dos laminados, foram empregados: amido de mandioca (Pinduca, Araruna, Brasil), goma xantana (Keltrol® F) (CP Kelco, Limeira, Brasil), e glicerol (Química Moderna, Barueri, Brasil) como agente plastificante. Ácido cítrico e hipofosfito de sódio (Synth, Diadema, Brasil) foram empregados como agente reticulante e como catalisador na reticulação, respectivamente.

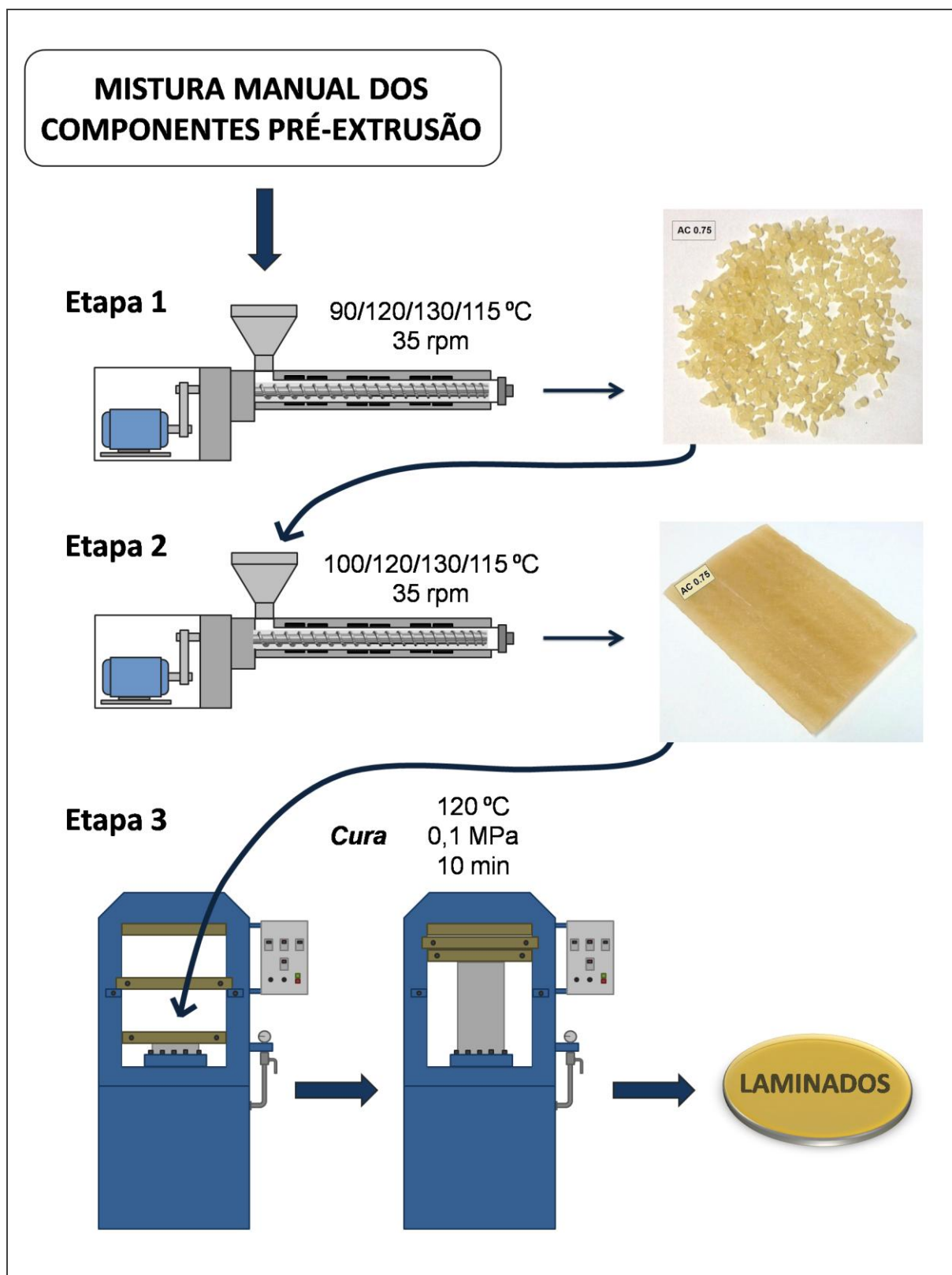
Para condicionamento dos materiais produzidos e realização de análises foram utilizados: nitrato de magnésio (Dinâmica, Diadema, Brasil), cloreto de magnésio (Anidrol, Diadema, Brasil), cloreto de sódio (Anidrol, Diadema, Brasil) e cloreto de cálcio (Cinética, Jandira, Brasil).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção dos laminados

Para processar a mistura dos componentes das formulações, a fim de se obter os laminados, foram empregadas três etapas, sendo duas de extrusão e uma de termoprensagem, como esquematizado na **Figura 5**.

Figura 5 - Esquema de produção dos materiais



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, todos os componentes foram misturados manualmente, seguindo as proporções indicadas na Tabela 1, na seguinte ordem: a) AC e HFS (catalisador) foram dispersos no glicerol; b) amido e goma xantana (previamente misturados a seco) foram adicionados lentamente ao glicerol-AC-HFS, até que se obtivesse uma mistura uniforme.

Tabela 1- Concentração dos componentes nas formulações dos hidrogéis.

| Formulação | Amido-GX | Glicerol ^a | AC ^a | HFS ^a |
|------------|----------|-----------------------|-----------------|------------------|
| Controle | 90:10 | 30,8 | 0,0 | 0,0 |
| AC0.75 | 90:10 | 30,8 | 0,75 | 0,375 |
| AC1.50 | 90:10 | 30,8 | 1,50 | 0,750 |
| AC2.25 | 90:10 | 30,8 | 2,25 | 1,125 |

^a: g.100 g⁻¹ de amido-GX;
GX: goma xantana.

A mistura foi processada em uma extrusora de laboratório mono-roscas (marca BGM, modelo EL-25, Taboão da Serra, Brasil), com rosca de diâmetro $D = 25$ mm e comprimento $L = 25D$ (**Figura 6a**), com perfil de temperatura de 90-120-130-115 °C e rotação da rosca de 35 rpm, utilizando uma matriz com seis orifícios com 2 mm de diâmetro (**Figura 7a**). Os perfis cilíndricos (espaguete) obtidos foram *pelletizados* e reservados.

Na segunda etapa de processamento, os *pellets* obtidos foram reprocessados no mesmo equipamento, agora com uma matriz de saída laminar (placas), com 5 mm de espessura e 130 mm de largura (**Figura 7b**), com perfil de temperatura de 100-120-130-115 °C para as quatro zonas de aquecimento e rotação da rosca em 35 rpm, resultando em placas parcialmente homogêneas e rígidas.

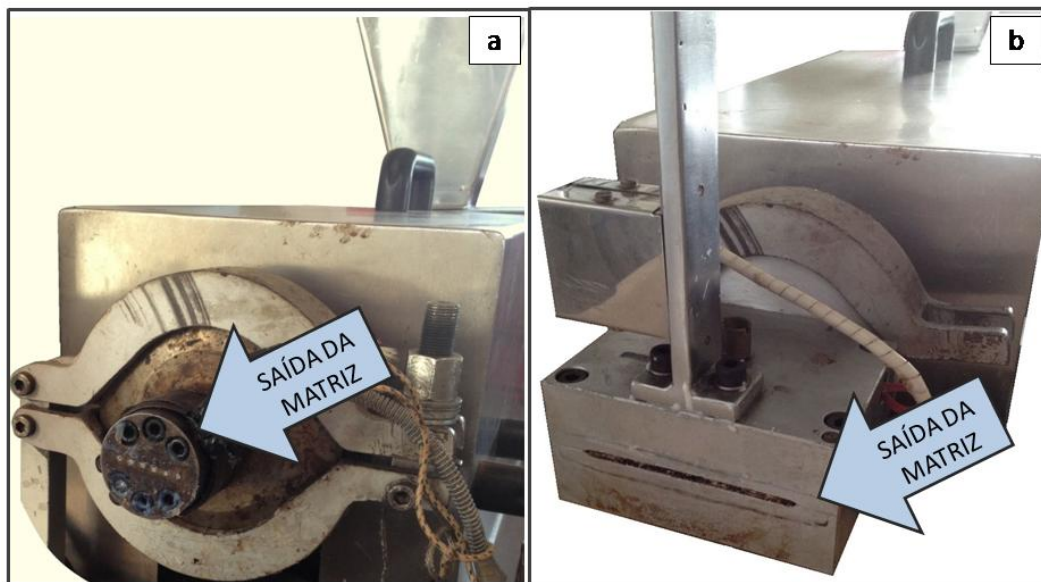
Por fim, para obtenção dos laminados curados, em uma terceira etapa, as placas obtidas foram cortadas em pedaços de 18 g com aproximadamente 100 (transversal) x 40 (longitudinal) mm, depositadas entre folhas de acetato de celulose e prensadas em termoprensa Jomaq (modelo PHB 200, Franca, Brasil) (**Figura 6b**) a uma temperatura de 120 °C e pressão de 0,1 MPa por 10 minutos, conforme metodologia de Dastidar e Netravali (2012) adaptada a partir de testes preliminares. Os hidrogéis foram armazenados em embalagens aluminizadas seladas até que as análises fossem realizadas.

Figura 6 - Equipamentos utilizados para produção dos laminados: a) extrusora monorosca e b) termoprensa.



Fonte: Próprio autor.

Figura 7- Perfis de saída da extrusora: a) espaguete (seis furos) e b) placas.



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Caracterização dos hidrogéis

4.2.2.1 Espessura

A determinação da espessura dos materiais foi realizada com auxílio de micrômetro manual (Mitutoyo – São Paulo, Brasil) com resolução de 0,001 mm. O resultado final, expresso em média \pm desvio padrão, foi determinado como uma média aritmética calculada a partir de 15 pontos aleatórios sobre a área total do laminado.

4.2.2.2 Opacidade aparente

Análise de opacidade aparente foi verificada com auxílio de um colorímetro (BYK Gardner, Columbia, USA), com ângulo de 10° e iluminante D65 (luz do dia) segundo metodologia proposta por Sobral (2000). A opacidade aparente (Y) foi calculada como uma razão entre a opacidade da amostra sobre um padrão preto (L_p^*) e a opacidade da amostra sobre um padrão branco (L_b^*), assim como indicado na Equação 1:

$$Y = (L_p^*/L_b^*) \times 100 \quad (1)$$

Os resultados de opacidade (Y) foram expressos com relação à espessura, usando uma escala arbitrária (0 a 1 % μm^{-1}). As determinações foram realizadas em triplicata.

4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microestrutura dos laminados de hidrogéis foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para congelamento rápido, fraturadas com auxílio de pinças de aço inoxidável e introduzidas em dessecador com cloreto de cálcio (\approx 0% URE), para secar, durante 48 horas, antes do revestimento com ouro (SputterCoater BAL-TEC SCD 050). Um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 foi utilizado para

obtenção das micrografias. As imagens de fratura e superfície foram obtidas com aumento de 800x.

4.2.2.4 Intumescimento e fração gel em água dos hidrogéis

O intumescimento (capacidade de inchamento) em água das amostras, foi determinado de acordo com metodologia de Yun et al. (2008). Laminados condicionados em UR de 53% (solução saturada de $Mg(NO_3)_2$) por 48 horas foram cortados em discos de 35 mm, pesados (m_i) e imersos em 25 mL de água destilada, a temperatura ambiente (25 ± 2 °C), por 2 dias. Com o fim do período de imersão as amostras passaram por um processo para retirada da umidade superficial com o auxílio de um tecido de algodão seco e então foram novamente pesados (m_f).

O intumescimento em água foi calculado através da equação 2:

$$I = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (2)$$

Para calcular a fração gel em água, a parte insolúvel dos laminados foi seca em estufa com circulação de ar a 80 °C por 20 h. Os laminados secos foram condicionados em UR de 53% (solução saturada de $Mg(NO_3)_2$) por 2 dias e pesados (m_g). As análises foram realizadas em triplicata.

A fração gel (FG) foi calculada segundo equação 3:

$$FG (\%) = \frac{m_g}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

4.2.2.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente, segundo metodologia da ASTM E-96(00) (2000) com algumas modificações. Os corpos de prova, previamente condicionado a 25 ± 2 °C por 48 h em UR de $53 \pm 2\%$ (solução saturada de nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$)), foram fixados nas aberturas

circulares das cápsulas de permeabilidade com diâmetro de 60 mm. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com solução saturada de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) – $33 \pm 2\%$ UR, e o sistema foi introduzido em dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), correspondente a uma UR maior que a do interior da cápsula ($75,3 \pm 2\%$ UR), criando um gradiente de UR para a passagem de vapor de água para o interior da cápsula. Foram realizadas dez (10) pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 12 h. O ganho de massa (m) foi expresso em função do tempo (t), e então o coeficiente angular (m/t) e a taxa de permeabilidade ao vapor de água ($TPVA$) foram determinados conforme a Equação 4, em que “ A ” é a área de permeação do corpo de prova (m^2):

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad (4)$$

A permeabilidade ao vapor de água foi obtida pela Equação 5:

$$PVA = \frac{(TPVA \times e)}{p_s \times (UR1 - UR2)} \quad (5)$$

Em que “ e ” é a espessura média do corpo de prova (m), “ p_s ” pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa), “UR1” é a umidade relativa no interior do dessecador e “UR2” é a umidade relativa no interior da cápsula.

4.2.2.6 Absorção de água (AA)

A absorção de água foi analisada utilizando metodologia de Da Róz et. al (2015) com adaptações. Inicialmente, as amostras foram cortadas em discos de 35 mm de diâmetro, com massa de aproximadamente 0,5 g, secas em estufa com circulação de ar a 105 ± 2 °C por 16 h e, então, pesadas (m) em balança analítica BEL (Piracicaba, Brasil). As amostras foram colocadas em dessecadores com umidades relativas (UR) de 43 e 53 %, obtidas a partir de soluções saturadas de

carbonato de potássio (K_2CO_3) e nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$), respectivamente. A quantidade de água absorvida foi medida gravimetricamente, pela pesagem das amostras, em intervalos de 24 horas, até que apresentassem massa constante (mf). A análise foi feita em triplicata e a absorção de água foi calculada segundo a equação 6.

$$AA (\%) = \frac{mf - mi}{mi} \times 100 \quad (6)$$

4.2.2.7 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos laminados de hidrogéis foram determinadas com o auxílio de um texturômetro modelo TA.XT.*plus* (Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra), realizando-se testes de tração segundo método da ASTM D882-02 (2002). As propriedades avaliadas foram resistência à tração (σ , em MPa), alongamento na ruptura (ϵ , em %) e módulo de Young (MY, em MPa). Para análise, foram cortados dez (10) corpos de prova de cada formulação (50 mm x 20 mm). A velocidade do ensaio foi de 0,80 mm/s e a distância inicial entre as garras de 30 mm. Antes da realização dos testes de tração, os corpos de prova foram previamente condicionados em dessecador a $25 \pm 2^\circ C$ por 48 horas em umidade relativa de equilíbrio (URE) de $53 \pm 2\%$ (solução saturada de nitrato de magnésio, $Mg(NO_3)_2$).

4.2.2.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FT-IR-ATR)

Para obtenção dos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier para os hidrogéis laminados de amido e goma xantana foi utilizado um espectrofotômetro FT-IR Bruker (modelo Vertex 70, Ettingen, Alemanha), com acessório de refletância Platinum ATR. O número de varreduras foi de 16, com resolução espectral de 4 cm^{-1} e faixa de comprimento de onda de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$. Para análise, as amostras, foram previamente lavadas com água para retirada de AC residual e condicionadas em cloreto de cálcio ($CaCl_2 - \approx 0\% \text{ UR}$), por 7 dias.

4.2.2.9 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades térmico-mecânicas dos materiais produzidos foram avaliadas por meio do ensaio de análise dinâmico-mecânica, utilizando-se um equipamento Dynamical Mechanical Analyser (DMA TA modelo Q800, New Castle, Estados Unidos). As amostras previamente condicionadas em dessecador com UR de $53\pm 2\%$ ((solução saturada de nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$)) por 7 dias, foram então analisadas em temperaturas variando de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, com amplitude de deformação constante de $15\text{ }\mu\text{m}$, taxa de aquecimento de $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e frequência fixa de 1 Hz . O módulo de armazenamento (E' – expresso em MPa) e fator de perda ($\tan \delta$) foram determinados e expressos graficamente.

4.2.2.10 Análise termogravimétrica (TGA/DTGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para avaliar o comportamento e a estabilidade térmica dos hidrogéis. As análises foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu (modelo TGA-50, Kyoto, Japão). As amostras foram aquecidas de 25 a $600\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ com atmosfera de argônio (razão de fluxo: 50 mL min^{-1}). A estabilidade térmica dos laminados de hidrogéis foi avaliada com base nas curvas de TGA e DTGA.

4.2.3 Análise Estatística

Análise de variância (ANOVA) seguido de teste Tukey (nível de significância de 5% , ou seja, $p \leq 0,05$) foi utilizada para comparar os resultados de espessuras, opacidade aparente, estiramento transversal e propriedades mecânicas, empregando o *software* STATISTICA versão 10.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, USA). Para obtenção dos gráficos de FT-IR-ATR, TGA/DTGA, DMA, SP, FG e PVA foi empregado o *software* OriginPro versão 8.0.

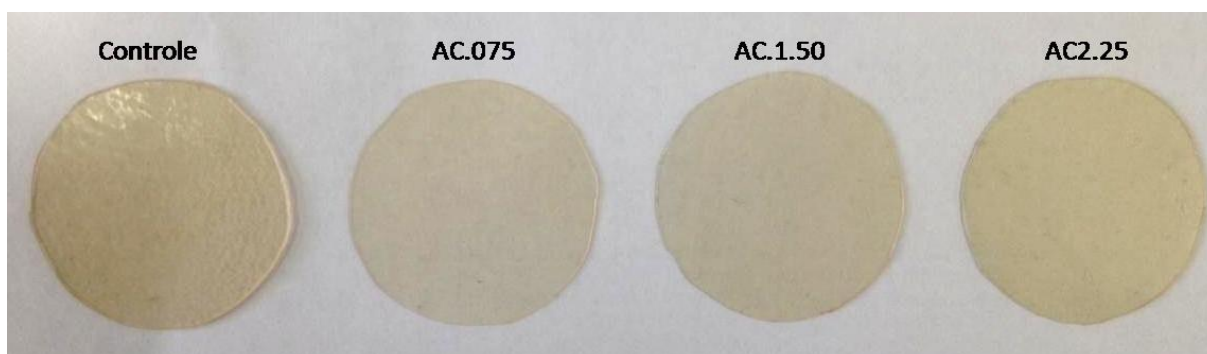
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ASPECTO VISUAL, OPACIDADE APARENTE E ESPESSURA

Após testes preliminares para padronizar a metodologia de termoprensagem dos laminados (hidrogéis) não houve problemas de processamento e o material apresentou superfície visivelmente lisa (**Figura 8**), fator atribuído justamente à prensagem, uma vez que Melo et al. (2011) caracterizaram filmes de ATp com goma xantana produzidos por extrusão-sopro como de superfície rugosa. A cor, em tom levemente amarelado dos laminados obtidos por termoprensagem já havia sido observada nas etapas anteriores de processamento (*pellets* e placas) e já foi relatada por outros autores. Flores et al. (2010) afirmaram que o processo de extrusão resulta em *pellets* e filmes escurecidos (amarelados) quando utilizados amido (branco) e goma xantana (levemente amarela). Isso é resultado do processamento, que altera os atributos de cor do material.

Reddy e Yang (2010) também observaram coloração amarelada em filmes de amido com a adição de AC como agente reticulante. Segundo os autores, o AC é reportado na literatura como causador de alterações colorimétricas, principalmente quando processado em altas temperaturas e/ou longos períodos de tempo. Entretanto, os autores também observaram a coloração característica em filmes não reticulados com AC, atribuindo-a ao processo de degradação do amido durante a extrusão e cura.

Figura 8 – Aspecto visual dos hidrogéis.



Fonte: Próprio autor.

Quanto à aparente diferença de tonalidade entre as amostras, trata-se do efeito da diferença de espessura dos hidrogéis, uma vez que a cor, diretamente relacionada à opacidade, é proporcional a espessura do material.

Nenhuma formulação diferiu significativamente ($p > 0,05$) quanto à opacidade aparente (Y) (**Tabela 2**), que variou de 0,084 a 0,157 % μm^{-1} , não sendo os hidrogéis produzidos, totalmente transparentes. Segundo Chen et al. (2008), a transparência fornece informações sobre a compatibilidade dos componentes do material.

Segundo Olivato et al. (2012b), em regra geral, a reticulação aumenta a compactação das cadeias poliméricas, o que dificulta a passagem de luz através da matriz e resulta em filmes mais opacos. Os autores, ao incorporar AC e anidrido maleico (AM) como agentes compatibilizantes, em filmes de amido e poli(adipatocotereftalato de butileno) (PBAT) observaram aumento significativo na opacidade aparente dos filmes com AC, em concentrações entre 0,5 e 1,50 % (m/m) em relação à mistura total. No presente estudo, não houve diferença significativa entre os valores de opacidade, porém há indícios de que houve reticulação, como será discutido mais adiante. Dessa forma, provavelmente seja necessário a ocorrência de um grau mínimo de reticulação para afetar essa propriedade em hidrogéis de amido/xantana.

Tabela 2- Opacidade aparente e espessura dos hidrogéis.

| Formulação | Y (% μm^{-1}) | e (μm) |
|------------|--------------------------------|---------------------------|
| Controle | 0,107 \pm 0,019 ^a | 525 \pm 38 ^a |
| AC0.75 | 0,104 \pm 0,014 ^a | 430 \pm 32 ^b |
| AC1.50 | 0,138 \pm 0,058 ^a | 363 \pm 25 ^c |
| AC2.25 | 0,148 \pm 0,013 ^a | 344 \pm 23 ^c |

Notas:

Y: Opacidade aparente; e: espessura.

Resultados expressos em média \pm desvio padrão.

^{a, b, c} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$) de acordo com Teste Tukey.

A espessura média (**Tabela 2**) dos hidrogéis variou de 344 a 525 μm , havendo diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre o controle e as amostras com AC, sendo, as com concentração de 1,50 e 2,25% de AC, as de menor espessura. Isso

pode ser explicado pelo fato do AC também ter ação plastificante (SHI et al., 2007) e por ser capaz de realizar hidrólise ácida das cadeias de amido, diminuindo a viscosidade do material fundido (CARVALHO et al., 2005). Dessa forma, a formulação com maior concentração de AC tornou-se mais dúctil e ao ser submetida a alta pressão durante o processo de termoprensagem resultou em hidrogéis de menor espessura e maior superfície.

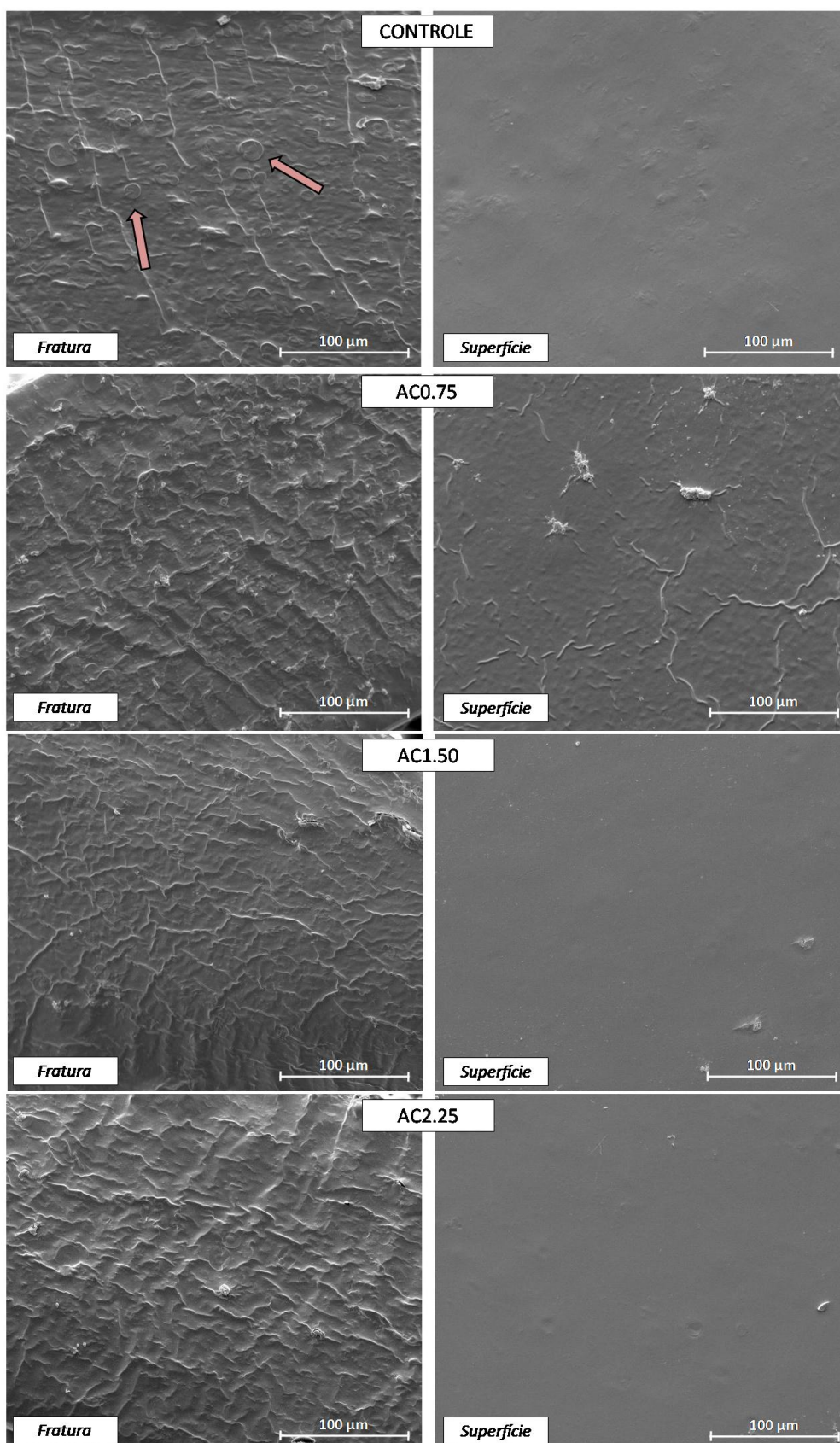
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com exceção da micrografia de superfície de AC0.75 (**Figura 9**), que apresentou maior irregularidade, todas as outras amostras apresentaram morfologia similar. Controle e formulações AC1.50 e AC2.25 mostraram-se homogêneas e lisas na superfície, fator que pode ser atribuído ao processo de termoprensagem. A superfície parcialmente irregular na amostra AC0.75 pode estar relacionada a um evento isolado de falha de manuseio no momento de retirada do laminado das folhas de acetato após termoprensagem, resultando em deformações na superfície do material.

Nas micrografias de fratura, pode-se observar maior irregularidade, o que está em acordo com o observado por Miranda e Carvalho (2011), que, em filmes de amido/glicerol com a incorporação de AC (entre 0 e 3,0%), observaram micrografias de fratura com fase única, porém com rugosidade característica de materiais semicristalinos. No presente trabalho, ainda, é difícil assegurar que as fraturas tenham ocorrido precisamente a 90° da superfície dos laminados, em virtude da ductibilidade dos materiais, o que explicaria diferenças de perfil de irregularidade nas imagens.

Na formulação controle é possível observar estruturas circulares que podem ser grânulos de amido parcialmente intactos. As mesmas estruturas não puderam ser observadas nas formulações contendo AC e HFS. A ação hidrolítica do AC pode ter favorecido a destruição dos grânulos de amido, o que explicaria a ausência desses nas formulações AC0.75, AC1.50 e AC2.25.

Figura 9 - Micrografias eletrônicas de fratura e superfície dos hidrogéis (laminados). Setas indicam possíveis grânulos de amido parcialmente intactos.



Fonte: Próprio autor.

Olivato et al. (2012a), produziram filmes a base de amido e PBAT utilizando diferentes ácidos orgânicos (cítrico, málico e tartárico) como compatibilizantes, visando a ocorrência de reação de esterificação, assim como na reticulação proposta no presente trabalho, e observaram a presença de grânulos de amido parcialmente intactos nas formulações controle (sem ácido) e com 1,5 % (m/m) de ácido málico. Os autores relatam que se trata de um indicativo da não fragmentação completa do amido durante o processo de extrusão, conseqüentemente não se observando uma fase termoplástica homogênea. As estruturas (grânulos) não foram observadas na formulação com 1,5 % (m/m) de AC.

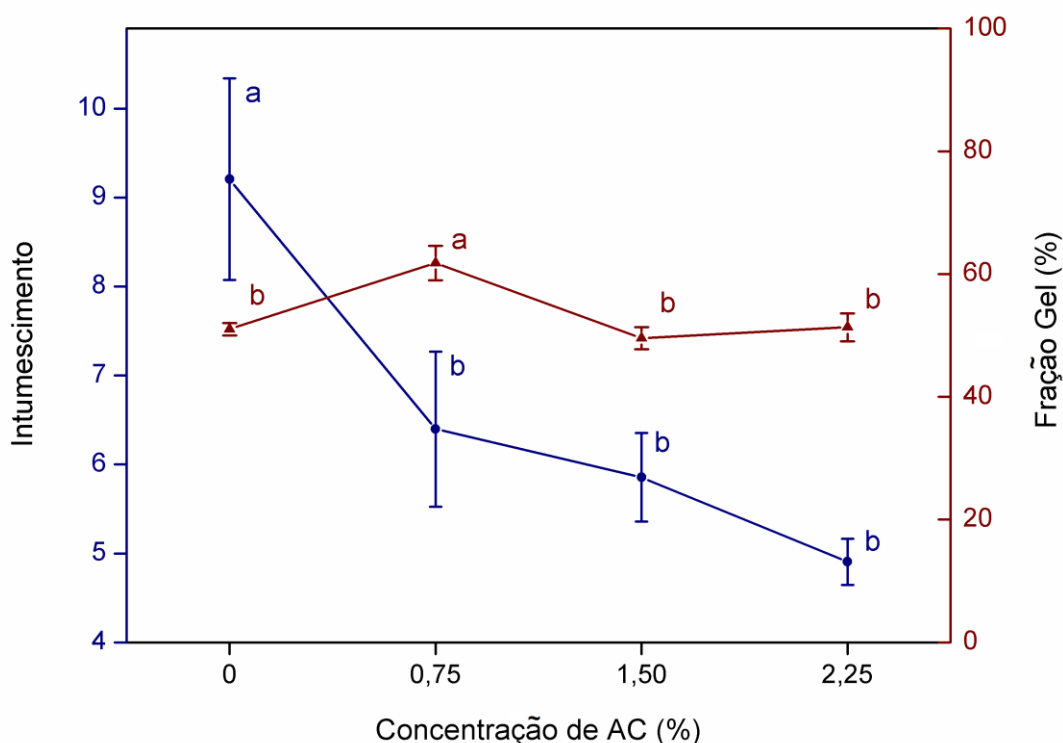
Melo et al. (2011), ao produzir por extrusão filmes de amido com goma xantana em concentrações de 2 e 4 % (g. 100g⁻¹ de amido) observaram mudança na morfologia do material, que apresentou superfície rugosa com a presença de goma xantana. Essa característica não pode ser observada no presente trabalho, nem mesmo na formulação controle, formada apenas por amido/xantana/glicerol, fator que provavelmente se deve ao processo de termoprensagem realizado para obtenção dos laminados (hidrogéis), uma vez que sob alta pressão e temperatura, o material moldou-se à superfície lisa e homogênea das folhas de acetato de celulose utilizadas no processo.

5.3 INTUMESCIMENTO EM ÁGUA, FRAÇÃO GEL E PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

O intumescimento em água diminuiu significativamente ($p \leq 0,05$) com a adição de AC (Figura 10), mas não houve diferença em função da concentração de AC. Essa redução pode estar relacionada à ocorrência de reticulação, o que dificultaria a penetração de água na matriz polimérica.

A destruição da forma nativa do grânulo de amido, perdendo sua característica de cristalinidade, e a gelatinização do amido durante o processo de extrusão, podem ter colaborado para que houvesse exposição dos grupamentos hidroxila das moléculas de amido permitindo maior interação com as moléculas de AC. Esse indicativo de reticulação, que também pode envolver a goma xantana, está de acordo com o perfil de decréscimo de intumescimento em água observado nos hidrogéis contendo AC.

Figura 10- Intumescimento e fração gel dos hidrogéis.



Notas:

Resultados gráficos expressos em média \pm desvio padrão;

^{a,b} Letras diferentes entre pontos na mesma linha indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$) de acordo com Teste Tukey.

Fonte: Próprio autor.

O intumescimento dos materiais a base de amido depende da natureza da estrutura polimérica, variando conforme características como a presença de grupos hidrofílicos, grau de reticulação, elasticidade das cadeias, pH e temperatura (PANG et al., 2011).

Uma das principais características do amido é sua capacidade de absorver grande quantidade de umidade. Isso afeta, significativamente, as propriedades mecânicas e de barreira de materiais a base de amido e, sendo assim, qualquer forma de reduzir sua sensibilidade à umidade é tecnologicamente importante para algumas aplicações industriais (DASTIDAR; NETRAVALI, 2012).

A **Figura 10** mostra que a fração gel (FG) dos hidrogéis de amido e goma xantana aumentou com o a adição 0,75 % (m/m) do agente reticulante AC. O decréscimo de intumescimento em água e acréscimo da fração gel para a formulação AC0.75 ($61,80 \pm 2,80$ %) quando comparada ao controle ($51,02 \pm 1,02$ %) são indicativos da ocorrência de reticulação, ocasionada pela incorporação do AC.

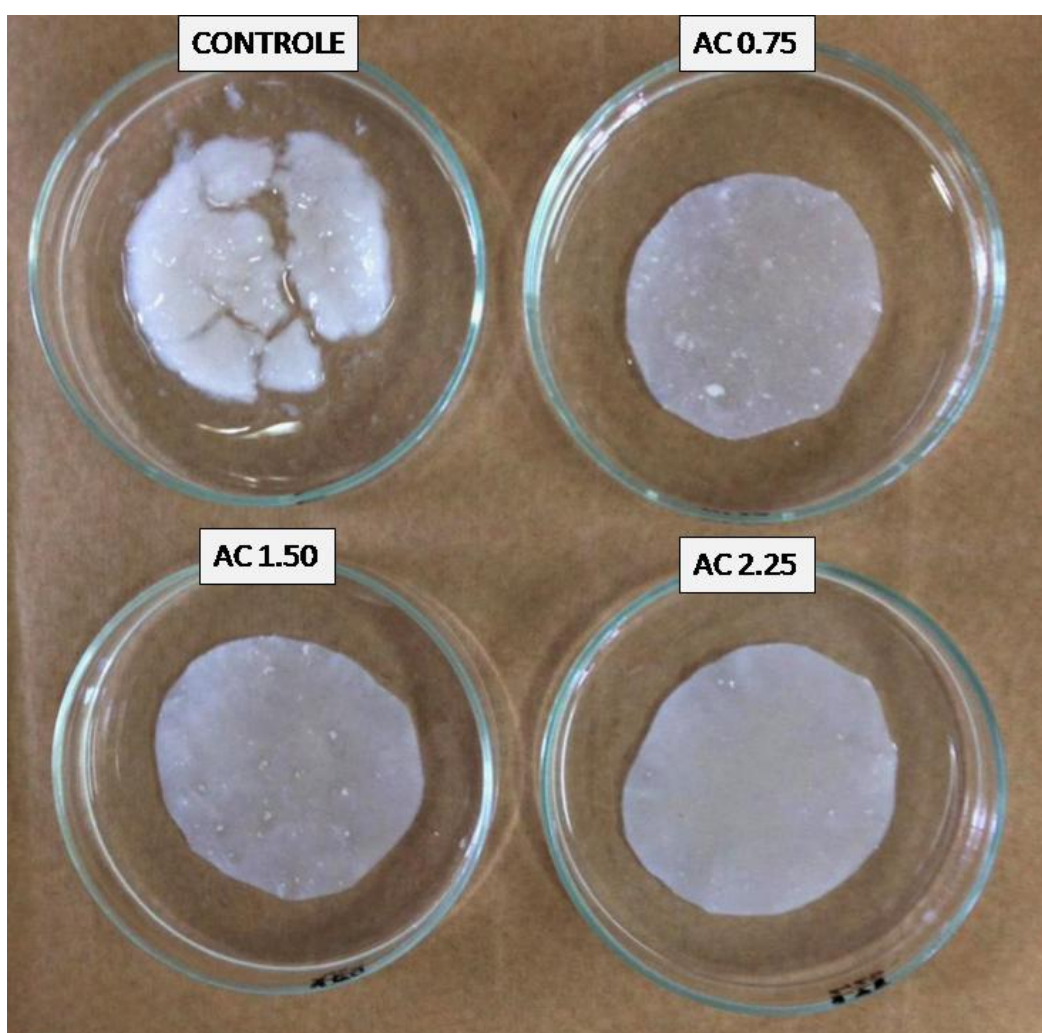
O aumento da concentração de AC nos hidrogéis AC1.50 e AC2.25 não ocasionou diminuição adicional no intumescimento, em comparação ao hidrogél AC0.75 e, por outro lado a fração gel (FG) após apresentar acréscimo (em AC0.75), voltou a ter valores menores em concentrações de AC acima de 0,75 % (m/m). Isso pode ser um indicativo de uma concentração ideal (crítica) de AC para as formulações e condições de processo testadas, proporção da mistura de polímeros e concentração de plastificante. Concentrações acima de 0,75 % (m/m) podem representar AC residual, podendo atuar como plastificante na matriz polimérica (SHI et al., 2007), o que, juntamente à ação hidrolítica do AC, explicaria o decréscimo de FG, uma vez que as cadeias poliméricas teriam maior mobilidade e conseqüentemente formariam uma rede molecular mais fraca e, conseqüentemente, um gel mais fraco.

Ao produzirem filmes de amidos de milho e batata por *casting* utilizando ácido malônico (MA) (15 a 50 % (m/m) em relação ao amido) como reticulante, Dastidar e Netravali (2012) observaram decréscimo do intumescimento com o aumento nas concentrações de reticulante nas formulações com amido de batata. Porém, nos filmes com amido de milho e sem MA, não foi possível calcular os valores de intumescimento, uma vez que houve dificuldade para manusear o material devido a perda da sua estrutura.

Seligma et al. (2016), ao produzir filmes de amido plastificados com glicerol e reticulados com ácido cítrico a 7,2 % (m/m – base seca) por *casting*, registraram, no teste de intumescimento dos filmes em DMSO, que as amostras contendo AC mantiveram sua integridade, enquanto as amostras controle (sem AC) foram completamente solubilizadas, perdendo sua estrutura de filme, assim indicando ação reticulante do AC. Fenômeno semelhante pôde ser observado no presente trabalho, onde os corpos de prova de laminados com AC permaneceram íntegros (após imersão em água por 2 dias), enquanto a amostra controle, sem AC, foi fragmentada perdendo parcialmente sua integridade (**Figura 11**).

Para as principais aplicações dos hidrogéis (membrana, suporte absorvente, biossensor, veículo de dispersão de moléculas ou material para embalagem de alimentos, etc.) o fato da integridade da estrutura ser mantida após o teste de intumescimento é de grande importância, tendo em vista uma aplicação comercial do material.

Figura 11 – Comparação da integridade dos hidrogéis na análise de intumescimento.

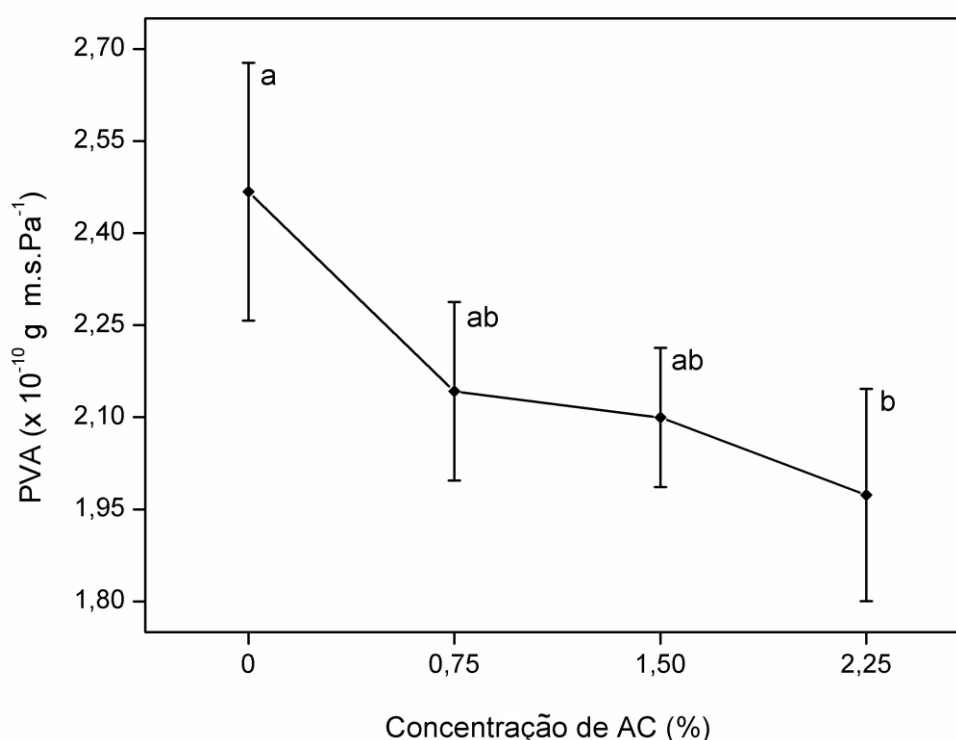


Fonte: Próprio autor.

A PVA (**Figura 12**) dos hidrogéis diminuiu significativamente ($p \leq 0,05$) quando comparada a formulação AC2.25 com a controle, indicando a formação de uma estrutura mais coesa após a possível reticulação, o que impede o inchaço da

rede polimérica e também restringe o movimento das moléculas, levando a uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água. As formulações AC0.75 e AC1.50 não apresentaram diferenças ($p > 0,05$) entre si e nem quando comparadas as outras duas formulações.

Figura 12- Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos hidrogéis.



Notas:

Resultados gráficos expressos em média \pm desvio padrão;

^{a,b} Letras diferentes entre pontos na mesma linha indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$) de acordo com Teste Tukey.

Fonte: próprio autor.

Para Balasubramanian et al. (2018), a permeabilidade ao vapor de água (PVA) depende de vários fatores, como a integridade do material, relação hidrofílica-hidrofóbica das cadeias, razão cristalina-amorfa da estrutura e mobilidade das cadeias poliméricas.

Seligra et al. (2016) verificaram que a adição de 7,2 % (m/m) de AC como agente reticulante em filmes a base de amido produzidos por *casting* em diferentes temperaturas de secagem resultou em um decréscimo da PVA em aproximadamente

36 e 17 %, para temperaturas de 75 e 85 °C, respectivamente, resultado da formação de redes poliméricas mais organizadas que diminuem as regiões acessíveis para passagem do vapor de água.

Alguns autores reportam que a adição de AC em materiais a base de amido pode causar decréscimo na PVA através da substituição de grupamentos –OH (hidrofílicos) por grupamentos éster (hidrofóbicos), na ocorrência da reação de esterificação (REDDY; YANG, 2010; GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011).

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) produziram filmes de amido e CMC (carboximetilcelulose) por *casting* utilizando AC como agente reticulante em concentrações entre 5 a 20 % (m/m) em relação ao amido e observaram decréscimo significativo na PVA conforme maiores teores de AC, tendo sido a concentração de 10 % a de menor permeabilidade. Quando em concentrações superiores a 10 % (m/m) de AC, os filmes apresentaram aumento da PVA. Segundo os autores isso deve-se a presença de AC residual, que pode atuar como plastificante externo na matriz polimérica, além de que, no caso da formação de monoéster, há a possibilidade de atuação do AC como plastificante interno. Atuando dessa maneira, em vez de representar decréscimo, o AC causa o aumento dos espaços entre as cadeias, favorecendo a difusão de vapor d'água através dos filmes.

Vale ressaltar que os perfis de PVA e intumescimento são bastante similares, isso se deve ao fato de ambas as análises estarem relacionadas diretamente à estrutura da matriz polimérica, mais precisamente, à formação ou ao reforço da rede tridimensional através de ligações covalentes entre AC e cadeias de amido e/ou goma xantana.

5.4 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA SOB DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS

Quando os laminados obtidos por extrusão e termoprensagem contendo AC, em qualquer concentração, foram mantidos sob UR de 53%, observou-se uma redução significativa ($p \leq 0,05$) na capacidade de absorção de água, quando comparadas à formulação controle, sem AC. No sistema com UR de 43%, isso é, com menor pressão de vapor de água, houve diferença significativa apenas entre a

formulação controle e AC2.25, também com decréscimo de AA com a presença de AC (**Tabela 3**). Esses resultados estão de acordo com o observado por Da Róz et al. (2016), que ao produzirem filmes de ATP de amido de milho com AC, em concentração de 1,5 % (g. 100 g⁻¹ de mistura total), observaram decréscimo nos valores de AA, nas mesmas URs.

Tabela 3- Absorção de água dos hidrogéis.

| Formulação | AA (%) | |
|------------|----------------------------|---------------------------|
| | UR 43 % | UR 53 % |
| Controle | 8,81 ± 0,12 ^a | 12,50 ± 0,04 ^a |
| AC0.75 | 8,55 ± 0,02 ^{a,b} | 11,88 ± 0,16 ^b |
| AC1.50 | 8,36 ± 0,33 ^{a,b} | 11,98 ± 0,11 ^b |
| AC2.25 | 8,13 ± 0,14 ^b | 11,90 ± 0,17 ^b |

Notas:

AA: Absorção de água; UR: umidade relativa.

Resultados expressos em média ± desvio padrão.

^{a, b, c} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$) de acordo com Teste Tukey.

A absorção de água (AA) dos hidrogéis segue mecanismo análogo ao de intumescimento e PVA, onde através da reticulação por AC as cadeias de amido/xantana formam uma estrutura mais compacta, impedindo o inchaço da rede polimérica e também restringindo a mobilidade das moléculas. Os resultados obtidos de AA, intumescimento e PVA indicam que o AC pode ser um agente reticulante eficiente para hidrogéis a base de amido e goma xantana.

Porém, outro fator pode ter colaborado para o decréscimo da AA. Carvalho et al. (2005) observaram a ocorrência de uma redução da massa molecular do amido em amostras contendo ácidos carboxílicos (AC e ácido ascórbico), alterando propriedades do material. A intensidade da diminuição da massa molecular, segundo os autores, depende de concentração de ácido carboxílico adicionada, tipo de ácido e tempo de processamento. Dessa forma, no presente trabalho, a ocorrência de hidrólise das cadeias de amido e goma xantana pode, também, ser o causador da diminuição de AA nos hidrogéis com AC, uma vez que essa quebra das cadeias poderia facilitar uma aproximação e entrelaçamento dessas com outras cadeias da

matriz polimérica através, principalmente, de ligações de hidrogênio intermoleculares (polímero-polímero).

O ácido cítrico já foi apontado na literatura como agente causador da hidrólise de cadeias de amido em contextos diferentes, porém, com alguns fatores semelhantes, como o uso de altas temperaturas durante o processamento (HIRASHIMA; TAKAHASHI; NISHINARI, 2004), bem como, a goma xantana, que também é passível de hidrólise ácida (CHRISTENSEN et al., 1993). Portanto, um mecanismo de atuação de AC e HFS como reticulante e catalisador com a consideração do fenômeno da hidrólise deve ser abordado no presente trabalho.

5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS HIDROGÉIS

As propriedades mecânicas foram afetadas pela incorporação de AC nos hidrogéis. A **Tabela 4** mostra que os valores determinados de resistência à tração (σ) e módulo de Young (MY) para os hidrogéis com AC foram significativamente menores ($p \leq 0,05$) que os da formulação controle, sem o agente reticulante. Por sua vez, os valores de alongamento na ruptura aumentaram ($p \leq 0,05$) conforme maiores concentrações de AC foram utilizadas, chegando a um acréscimo de 119 %, quando comparando AC2.25 ao controle.

Tabela 4 - Teste de tração mecânica dos laminados (hidrogéis).

| Formulação | σ (MPa) | ϵ (%) | MY (MPa) |
|------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Controle | 3,83 \pm 0,33 ^a | 63,31 \pm 14,82 ^c | 19,25 \pm 4,57 ^a |
| AC0.75 | 2,23 \pm 0,24 ^b | 99,49 \pm 15,08 ^b | 12,03 \pm 2,09 ^b |
| AC1.50 | 1,49 \pm 0,42 ^c | 135,87 \pm 28,04 ^a | 8,70 \pm 3,47 ^b |
| AC2.25 | 1,04 \pm 0,15 ^d | 138,64 \pm 21,94 ^a | 5,22 \pm 1,14 ^c |

Notas:

σ : Resistência a tração; ϵ : alongamento na ruptura; MY: módulo de Young.

Resultados expressos em média \pm desvio padrão.

^{a, b, c} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$) de acordo com Teste Tukey.

Dastidar e Netravali (2012) produziram por *casting* filmes de amido de batata reticulados com ácido malônico (MA) em várias concentrações (15 a 50% (m/m) em

relação ao amido) e HFS como catalisador (50 % (m/m) em relação ao MA) e testaram diferentes processos a fim de favorecer a reticulação. Filmes sem a adição de MA (secos em estufa a 40 °C por 48 h), pré-curados (secos a 40 °C por 48 h em estufa na presença de MA) e curados (termoprensados a 120 °C, 0,1 MPa por 20 min) foram obtidos. Os autores observaram aumento do MY após processos de pré-cura e cura nos filmes. Além disso, também foi observado aumento da resistência à tração dos filmes pré-curados, quando comparados aos que não passaram pelo processo de cura e os que passaram pelo processo completo. Os autores relacionam esse aumento a maior reticulação do amido após cura. O aumento também no MY deve-se à menor absorção de umidade do material após a reticulação. O decréscimo do intumescimento dos filmes com o aumento da concentração de MA observado pelos autores, é resultado da formação de uma rede molecular mais reticulada, sendo assim, mais resistente, o que está em acordo com os resultados de propriedades mecânicas obtidos.

O comportamento observado no presente trabalho, de ação contrária em relação à resistência e alongamento dos hidrogéis, é relatado na literatura como resultado da ocorrência de hidrólise ácida das cadeias poliméricas.

Da Róz et al. (2016), ao produzir por extrusão filmes de ATp com amido de milho/glicerol, registraram diminuição significativa ($p \leq 0,05$) na resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young com a incorporação de 1,5 % de AC.. Os autores, assim como Carvalho et al. (2005) e Shi et al. (2007), relatam a capacidade de ácidos orgânicos, como é o caso do AC, de promover a hidrólise ácida do amido durante o processamento a altas temperaturas.

Segundo Shi et al. (2007), a hidrólise do amido, que ocorre através da quebra de ligações glicosídicas em condições de baixo pH e elevadas temperaturas, é a principal reação que ocorre entre AC e amido, quando há alto teor de umidade, e ocasiona a redução da massa molecular do polímero. Para Carvalho et al. (2005), quando as cadeias de amilose e amilopectina tem seus tamanhos reduzidos, podem interagir com outras cadeias do próprio amido (ou no caso do presente trabalho, da goma xantana) através de ligações de hidrogênio intermoleculares, resultando em um material mais resistente. Porém, devido a possíveis condições desfavoráveis, como o teor de umidade e a ação plastificante do AC, relatada por Shi et al. (2007), essas interações podem não ter ocorrido nos hidrogéis produzidos.

Utilizando AC como agente compatibilizante em filmes de amido e PBAT produzidos por extrusão, Garcia et al. (2014) observaram aumento de 47 e 104 % na resistência à tração, quando empregado apenas AC e AC com HFS, respectivamente, quando comparado ao controle. Os autores também observaram acréscimo significativo no alongamento na ruptura, de 98 e 126 %, quando comparados AC e AC-HFS, respectivamente, com o controle, o que estaria atribuído a ação plastificante do AC, já mencionada no presente trabalho. Os autores mencionam que o AC que tenha formado ligação monoéster, também pode ter efeito plastificante (plastificante interno) por impedir a interação entre cadeias poliméricas, graças aos grupamentos –OH que não reagiram. Além disso, a hidrólise de cadeias de amido também é abordada como possível causa do aumento de flexibilidade do material.

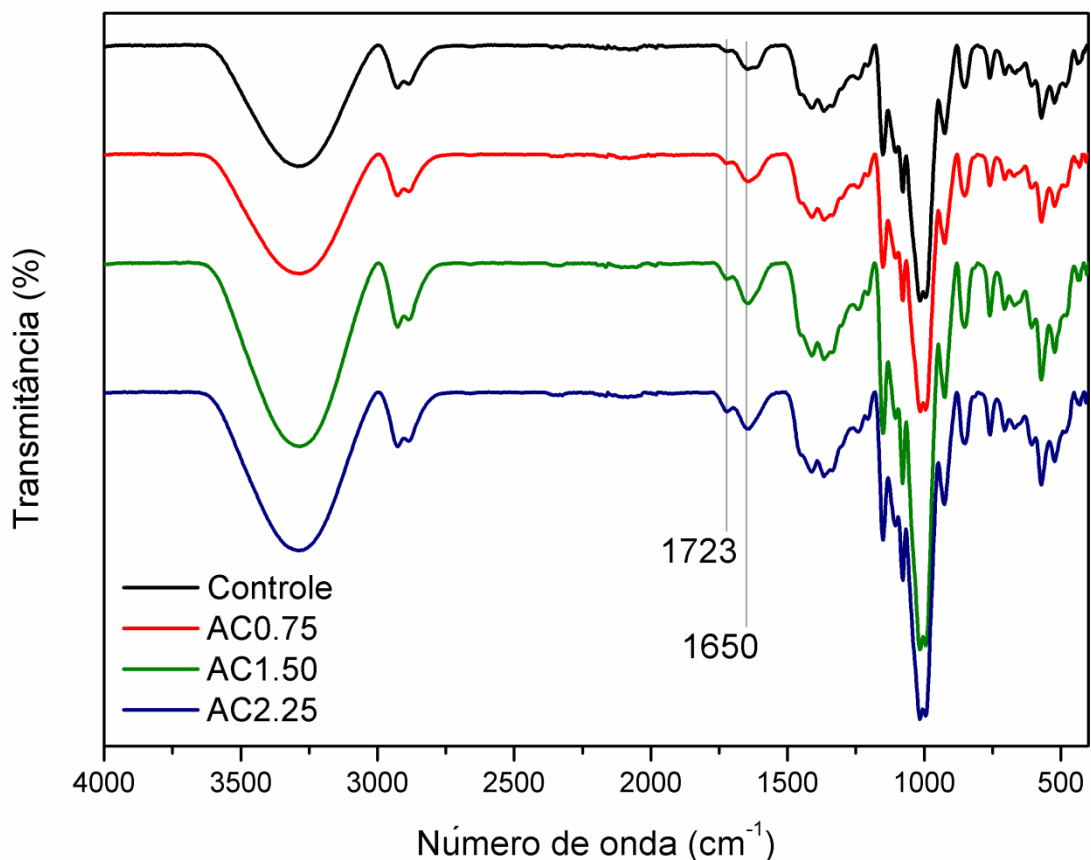
5.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

Os espectros de FT-IR-ATR dos laminados de hidrogéis reticulados com AC e não reticulados são mostrados na **Figura 13**.

Todas as formulações apresentam espectros muito semelhantes, com exceção das bandas em 1650 e 1723 cm^{-1} para os espectros de amostras contendo AC. Essas bandas correspondem a estiramento de carbonila (C=O) de ácido carboxílico e éster, respectivamente (SHALVIRI et al., 2010; DASTIDAR; NETRAVALI, 2012; BUENO et al., 2013; TAO et al., 2016). Além disso, no espectro da formulação controle é possível ver a banda em 1650 cm^{-1} mesmo que em menor intensidade, isso devido à presença de pequena quantidade de C=O na estrutura da goma xantana, proveniente do trissacarídeo da ramificação. Além disso, a banda próxima a 1650 cm^{-1} é também associada à presença de estiramento angular de –OH de água associada ao amido (DASTIDAR; NETRAVILE, 2016). Considerando que os laminados foram lavados para remoção de excesso de AC, o aumento de intensidade da banda em 1650 cm^{-1} e a presença da banda em 1723 cm^{-1} , indicam a ocorrência de reação química (esterificação) entre AC e as cadeias dos polímeros. A banda próxima a 3400 cm^{-1} está relacionada ao estiramento de grupos hidroxil (OH) inter/intra moleculares ou livres (SHALVIRI et al., 2010). O aumento aparente da

intensidade dessa banda pode ser um indício de ocorrência de hidrólise das cadeias de amido causada pela presença de AC.

Figura 13 - Espectro de FTIR do hidrogéis.



Fonte: próprio autor.

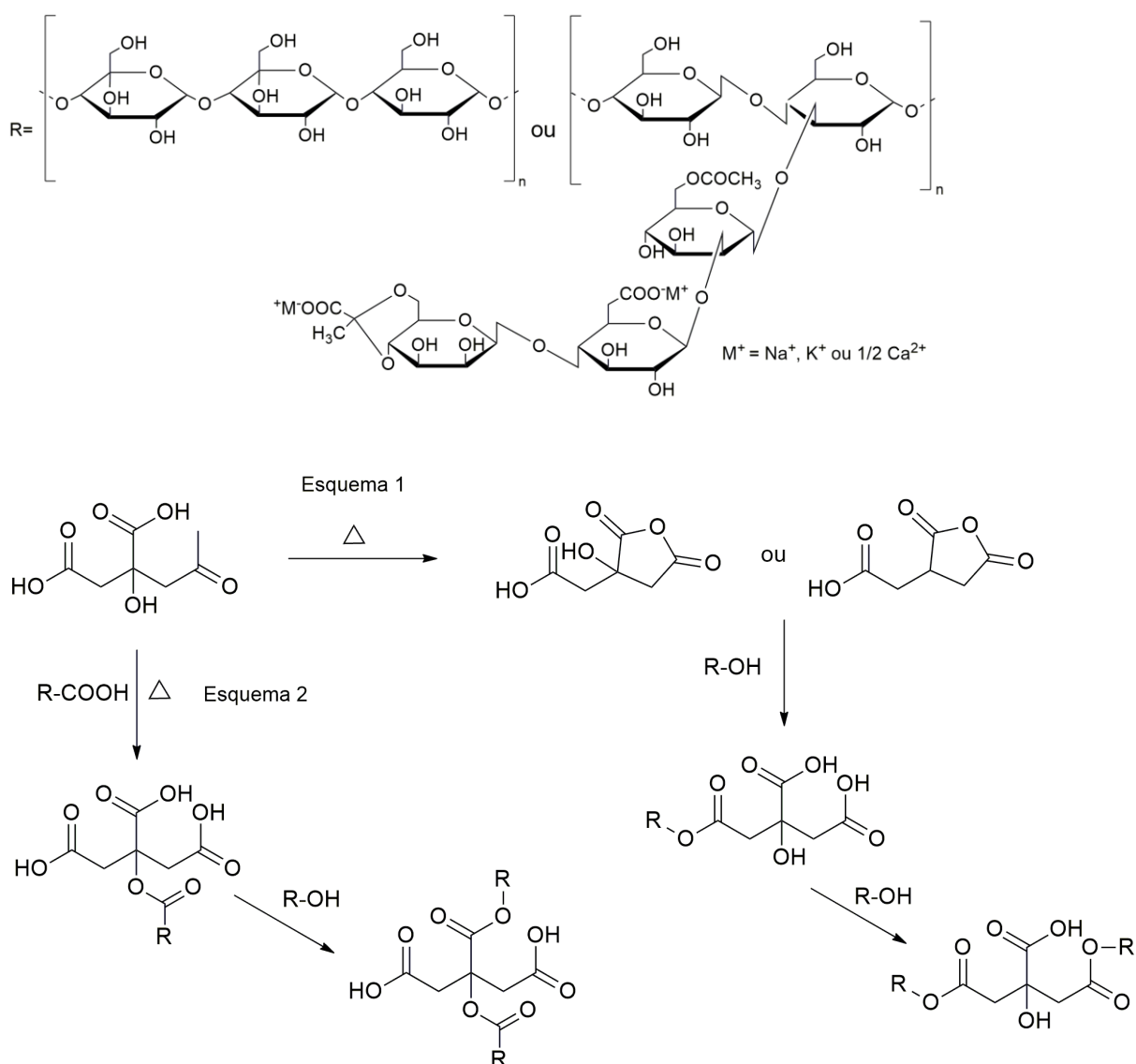
De acordo com Shi et al. (2007), há um deslocamento na posição da banda referente à carbonila quando comparados AC puro (1709 cm⁻¹) e AC realizando ligação éster com cadeias de amido termoplástico (1729 cm⁻¹).

Vários trabalhos utilizaram a técnica de FTIR para confirmar a ocorrência de reticulação por ácidos orgânicos em materiais poliméricos biodegradáveis, propondo mecanismos de reação para representar a formação de ligação cruzada (REDDY; YANG, 2010; DASTIDAR; NETRAVILE, 2012; OLIVATO et al., 2012b; BUENO et al., 2013; GARCIA et al., 2014; TAO et al., 2016). Para o presente trabalho, dois

mecanismos de reação podem ser abordados com base nos resultados obtidos para representar a ocorrência de reticulação via ligação cruzada através do AC.

A primeira maneira como pode ter ocorrido a reação de esterificação para formação de ligação cruzada entre cadeias de amido e goma xantana é baseada nos mecanismos propostos por Reddy e Yang (2010) e Dastidar e Netravali (2012), com o HFS atuando apenas como catalisador na reação, como apresentado no esquema 1 (**Figura 14**).

Figura 14- Esquemas de formação de mono- e diéster em reação do AC com amido/xantana.



Fonte: próprio autor.

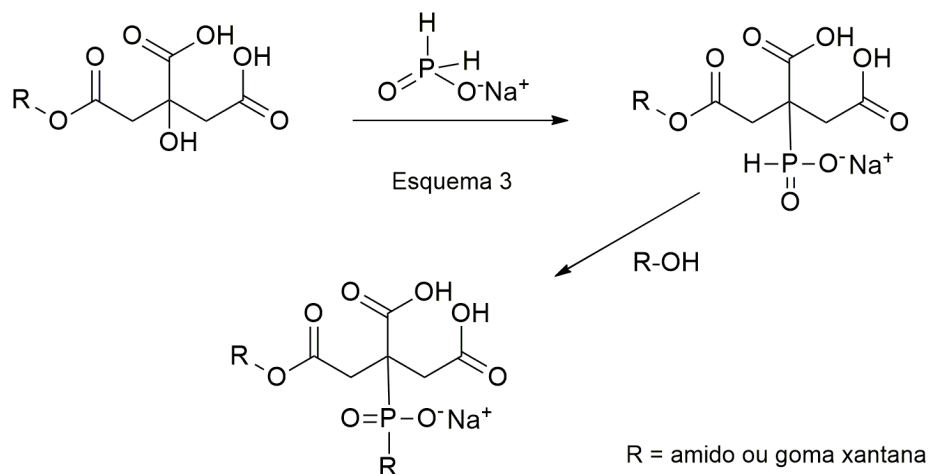
De acordo com Wing (1996), quando aquecido, o ácido cítrico perde moléculas de água, dando origem a um anidrido. Segundo Garcia et al. (2014) o grupamento carbonila do anidrido formado é mais eletrofílico do que o AC em uma reação de substituição nucleofílica, favorecendo a reação de formação do monoéster. Os autores ainda relatam que o HFS pode acelerar a formação do anidrido a partir do AC. Quando o AC reage com os grupamentos –OH de amido/xantana, ocorre a formação de um monoéster. Em uma segunda etapa, nova reação de AC com grupamentos –OH de outra cadeia de amido/xantana resulta na formação de ligação cruzada.

Bueno et al. (2013), ao produzir hidrogéis de goma xantana reticulados com AC, propôs a ocorrência de reação de esterificação entre grupamentos –COOH presentes na estrutura da goma xantana com grupamento –OH do AC em uma primeira etapa de reação (esquema 2), sem que houvesse a formação de anidrido, e então, segunda etapa no mesmo modelo da apresentada no esquema 1.

O segundo modo como ácidos carboxílicos podem atuar na reticulação na presença de HFS é proposto por Yang et al. (2011), Peng et al. (2012), Garcia et al. (2014) e Garcia et al. (2018), e consiste no HFS como agente participante da reação.

O esquema 3 (**Figura 15**) parte do resultado da primeira etapa o mecanismo de formação do monoéster apresentado no esquema 1. Em uma segunda etapa da reação, o HFS foi considerado um agente de ligação, em vez de catalisador, fazendo uma ponte entre o monoéster e outra molécula de amido, como mostrado no esquema. Para ambas as etapas, no presente trabalho, tanto moléculas de amido, quanto de goma xantana poderiam estar reagindo com o AC para formação da ligação cruzada.

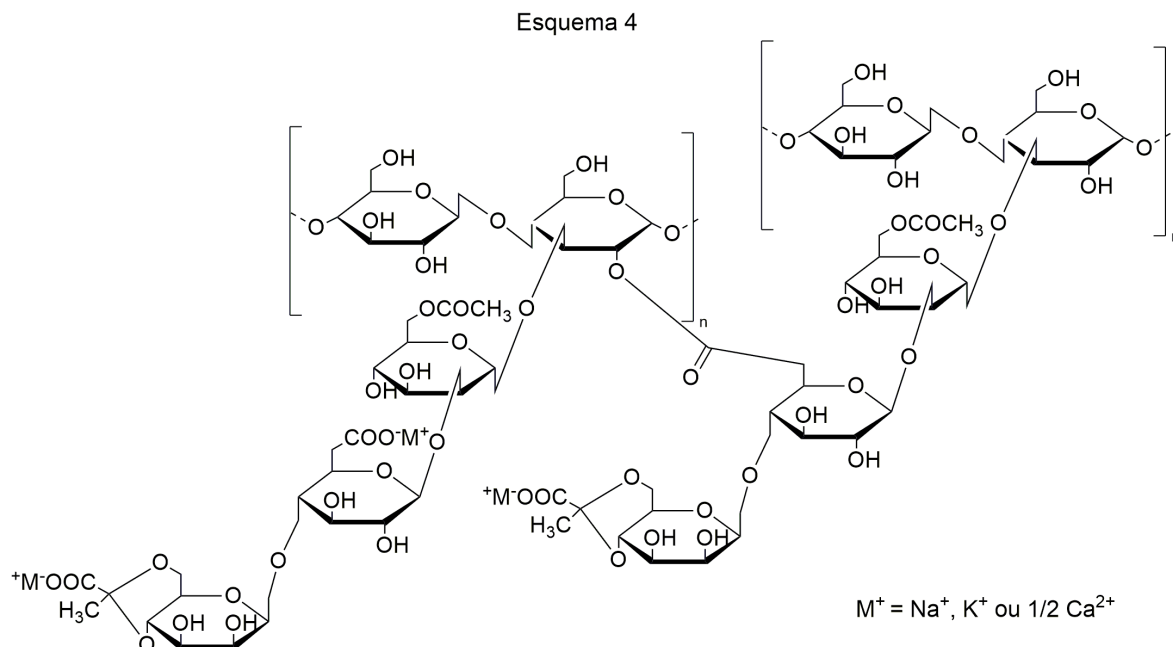
Figura 15- Esquema de formação de diéster em reação de AC com HFS e amido/xantana.



Fonte: próprio autor.

Tratando-se de um sistema complexo e com alto teor de goma xantana, um esquema 4, sem a presença de AC-HFS pode ser considerado. O mecanismo de reação é também proposto por Bueno et al. (2013), que ao produzirem hidrogéis a base de goma xantana reticulados com AC, apresentou a possibilidade de ligação cruzada entre cadeias de goma xantana (**Figura 16**). Segundo os autores, na ausência de AC, a esterificação entre grupos piruvato e acetil com $-OH$ das cadeias de goma xantana pode ocorrer. No caso do presente trabalho, a reação também seria possível entre os grupamentos $-COOH$ da xantana com $-OH$ das cadeias de amido.

Figura 16- Esquema de formação de ligação cruzada entre cadeias de goma xantana.



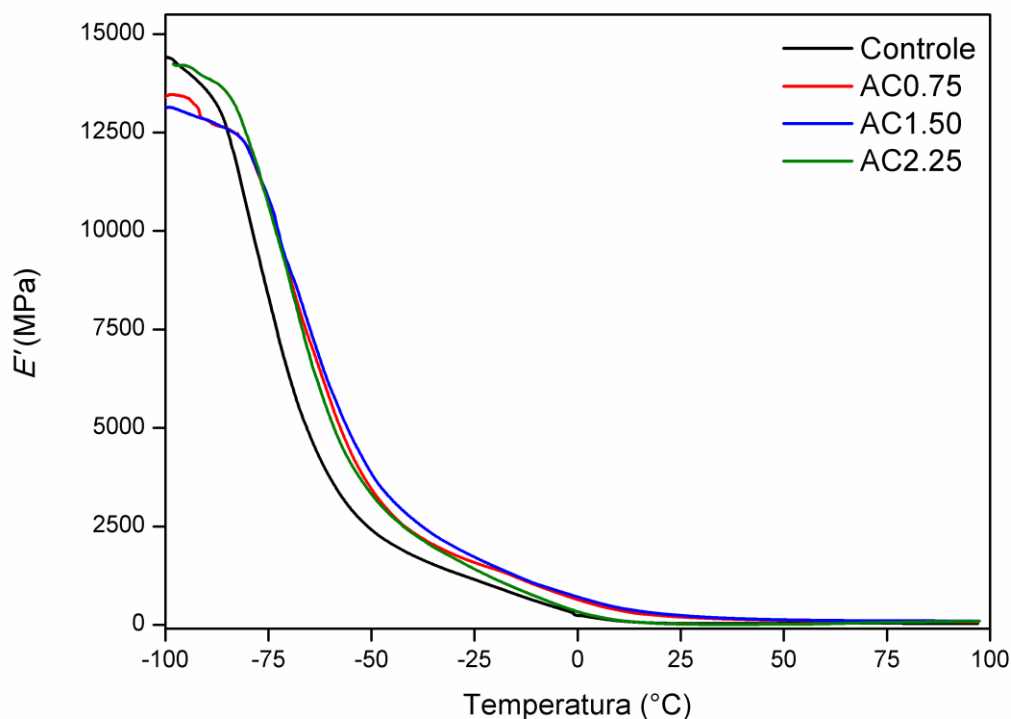
Fonte: próprio autor.

5.7 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

A DMA foi utilizada para conferir o comportamento mecânico dos hidrogéis perante variação de temperatura, permitindo assim, estimar as temperaturas de transição dos materiais analisando o módulo de empacotamento (E') (**Figura 17**) e fator de perda ($\tan \delta$) (**Figura 18**). Para todas as formulações, foram observados decréscimos nos valores de E' com o aumento da temperatura, sendo registradas duas etapas de queda, a primeira próxima a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ e a segunda próxima a $20\text{ }^\circ\text{C}$ (pouco visível na **Figura 17**, mas evidenciada na $\tan \delta$).

Na faixa de temperatura de -100 a aproximadamente $-20\text{ }^\circ\text{C}$, todas as amostras que continham AC apresentaram maiores E' , quando comparadas ao controle. Este comportamento indica menor mobilidade molecular (maior rigidez) nas amostras que continham AC e ocorreu em temperaturas abaixo da T_g da fase rica em amido/xantana (ver explicação mais adiante).

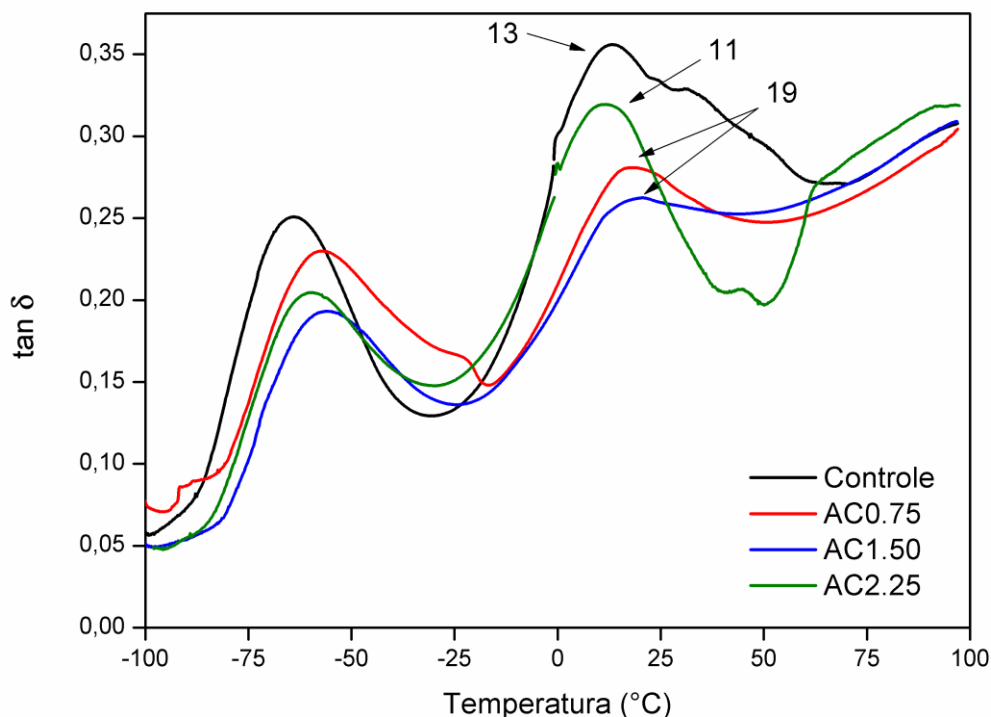
Figura 17 - Curvas de DMA dos hidrogéis (E' – módulo de empacotamento *versus* temperatura).



Fonte: próprio autor.

As varreduras de $\tan \delta$ apresentaram dois picos de relaxação (α e β) para todas as formulações, com e sem AC, com picos de maiores intensidades (T_α) em temperaturas de 11 a 19 °C, relacionadas à transição de fase da mistura amido-xantana (associada à T_g) (AVEROUS; BOQUILLON, 2004; OLIVATO et al., 2017), e picos de β -relaxação a -60 °C condizentes com a relaxação da fase rica em glicerol (AVEROUS; BOQUILLON, 2004). Considera-se que em um polímero amorfo, a temperatura onde ocorre o pico na curva de $\tan \delta$ está associada ao fenômeno da α -relaxação, que corresponde efetivamente à transição vítrea, onde as cadeias poliméricas passam de um estado de movimento limitado, restrição de reorganização e menor espaçamento entre cadeias, para o estado gomoso (borrachento) (MENDIETA-TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008).

Figura 18 - Curvas de DMA dos filmes ($\tan \delta$ – fator de perda *versus* temperatura).



Fonte: próprio autor.

Garcia et al. (2018) produziram por extrusão filmes de ATP e PBAT compatibilizados com ácido itacônico (AI) e hipofosfito de sódio (via reação de esterificação) e observaram maiores valores de módulo de armazenamento nas formulações com AI e AI-HFS, quando comparadas ao controle, sem AI e HFS. Segundo os autores, indicativo de menor mobilidade das cadeias ou maior rigidez do material, pois um módulo de armazenamento maior está relacionado à maior capacidade de suportar stress mecânico durante o aquecimento. Também foram observados pelos autores, na amostra controle, picos de relaxamento referentes às fases ricas em glicerol e amido, nas temperaturas de -55 °C e 58 °C , respectivamente. Nas amostras com AI e AI-HFS, as T_{α} das fases ricas em amido sofreram deslocamento para temperaturas mais baixas, segundo os autores, podendo ser consequência da despolimerização por hidrólise das cadeias de amido, favorecendo a mobilidade molecular.

No presente trabalho, comportamento contrário foi observado nas formulações AC0.75 e AC1.50, apesar da hipótese de ocorrência de hidrólise ácida, indicando assim estruturas com menor mobilidade, o que seria resultado da reticulação na presença de AC-HFS. Na formulação AC2.25, o perfil relatado por Garcia et al. (2018) também é observado, havendo maior fator de perda em temperaturas mais baixa, quando comparada às das amostras com menor concentração de AC e ao controle.

Também pôde ser observado no presente trabalho um deslocamento da T_{β} , referente à fase rica em glicerol para temperaturas mais elevadas, o que está associado à ocorrência de interações entre glicerol e AC-HFS, indicando menor disponibilidade de plastificante nessas amostras, fenômeno também relatado por Garcia et al. (2018).

5.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTGA)

De acordo com a análise termogravimétrica (TGA), os perfis de perda de massa pela temperatura (**Figura 19**) foram similares para todas as formulações (controle e com AC em diferentes concentrações) exibindo de duas a três etapas de degradação.

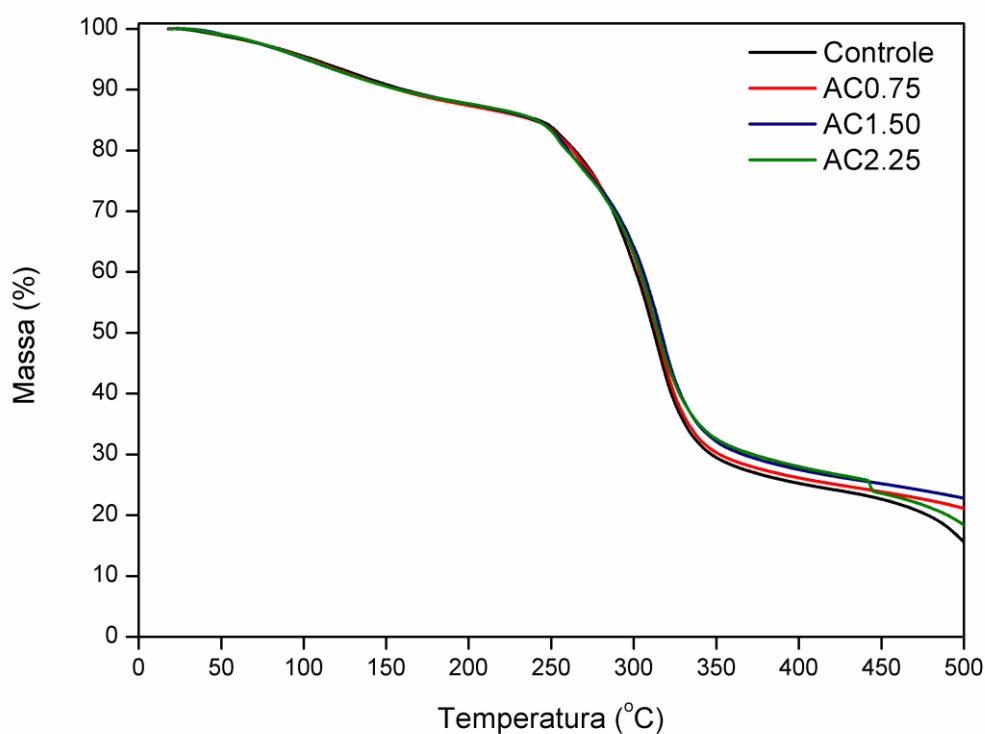
Não foram observados estágios de degradação térmica nas curvas de TGA e DTGA (**Figura 20**) abaixo de 100 °C, como muitas vezes é observado nesse tipo de material, e que remete à perda de compostos voláteis de baixo peso molecular e água (JIANG et al., 2006; GUO et al., 2014).

A primeira etapa de perda de massa, ocorreu próxima a 240 °C e é, geralmente, associada à degradação de glicerol e água estrutural (MU et al., 2012), além de estar também possivelmente relacionada a perda de AC, uma vez que a intensidade da DTG é maior com o aumento da concentração do ácido carboxílico.

A segunda etapa de perda de massa ocorreu entre 260 e 360 °C, devido à degradação do amido (JIUGAO et al., 2005) e da goma xantana (GUO et al., 2014). Apesar de representar a degradação de dois componentes, a DTGA apresenta apenas um pico, indicativo de haver uma única fase, sendo explicado pela ocorrência de ligações covalentes (ligação cruzada) entre os dois polímeros, ou ainda, pela sobreposição dos picos de degradação do amido e da goma xantana.

É possível observar uma diferença de aproximadamente 10 % de resíduos entre as amostras AC1.50 e controle, indicando uma provável resistência térmica levemente aprimorada no material reticulado.

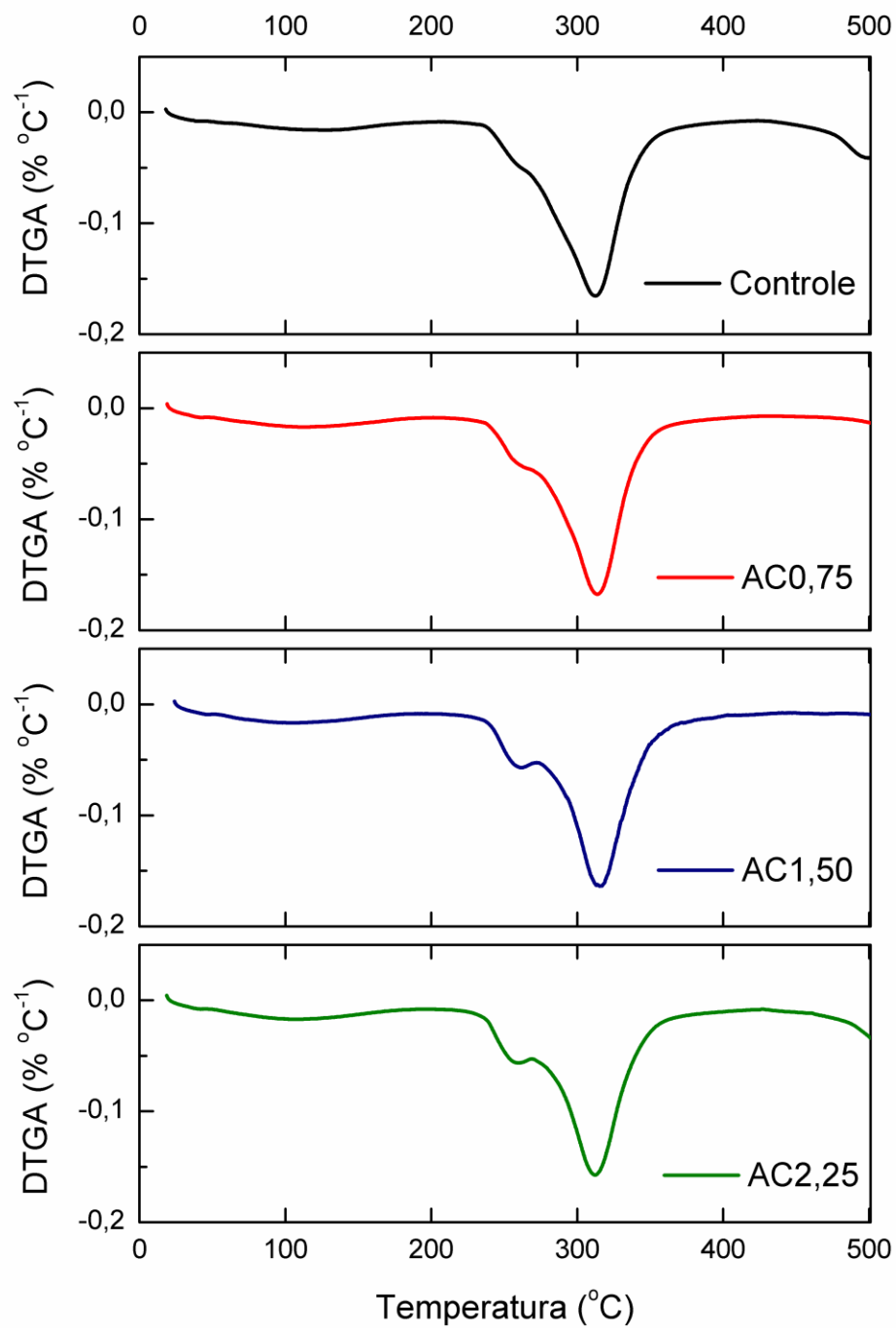
Figura 19 - Curvas de TGA dos hidrogéis com e sem AC.



Fonte: próprio autor.

O AC em concentrações de 0,75 e 1,50 % ocasionou pequeno deslocamento das curvas de TGA, porém muito sutil para que se afirme que houve mudança quanto à estabilidade térmica dos hidrogéis.

Figura 20 - Curvas de derivada da TGA (DTGA) dos hidrogéis com e sem AC.



Fonte: próprio autor.

Dastidar e Netravali (2012) ao analisar por TGA filmes a base de amido de batata reticulados com MA observaram o início da degradação de MA em 145 °C enquanto que a fase rica em amido próxima a 260 °C. Os autores também não verificaram mudanças quanto a estabilidade térmica dos materiais com a adição de um agente reticulante.

Em todos os caso observados por Garcia et al. (2014), que produziu filmes de amido e PBAT compatibilizados com AC-HFS, os autores observaram a presença de duas etapas de degradação nas curvas de DTGA. A primeira delas, relacionada à fase rica em amido, entre 290 e 345 °C. Isso é explicado pela despolimerização das cadeias de amido a temperaturas acima de 300 °C, como relatado por Chandra e Rustgi (1997). A segunda etapa estaria relacionada à degradação da fase rica em PBAT. Garcia et al. (2014) observaram que os filmes com HFS participando como catalisador ou agente intermediário da ligação cruzada, seja como for, apresentaram menos estabilidade térmica, quando analisado o pico referente à primeira etapa da degradação do material.

6 CONCLUSÕES

A produção de hidrogéis de amido e goma xantana empregando ácido cítrico (AC) como agente reticulante e hipofosfito de sódio (HFS) como catalisador e/ou reticulante por extrusão e termoprensagem é uma técnica viável e promissora.

A extrusão permitiu uma boa interação entre os componentes dos hidrogéis, promovendo a reticulação e caracterizando o processo como sendo de extrusão reativa.

A termoprensagem foi responsável pela obtenção de materiais homogêneos e de superfície lisa, com boa processabilidade.

A esterificação entre grupamentos -COOH do ácido cítrico e -OH das cadeias poliméricas pôde ser evidenciado pelos espectros de FTIR, devido a amplificação dos picos referentes a carbonila de éster (1723 cm^{-1}).

A reticulação com ácido cítrico e a ação do HFS como catalisador e/ou reticulante influencia o intumescimento, absorção de água e permeabilidade dos hidrogéis, e torna os materiais mais estáveis em água.

Baseado nos resultados experimentais e na vasta literatura sobre o assunto os mecanismos que melhor representam a reação de reticulação são aqueles onde o AC atua como agente reticulante e o HFS pode atuar como catalisador ou como reticulante.

A fim de se investigar mais a fundo as propriedades e funcionalidades dos hidrogéis produzidos, sugere-se a realização de trabalhos com aplicações práticas desses materiais, tais como estudos de absorção e dispersão controlada de diferentes compostos ativos de interesse na área de alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASZADEH, A. et al. A novel approach to the determination of the pyruvate and acetate distribution in xanthan. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p.162-171, fev. 2015.

AKHTAR, Muhammad Faheem; HANIF, Muhammad; RANJHA, Nazar Muhammad. Methods of synthesis of hydrogels... A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 24, n. 5, p.554-559, set. 2016.

AL-HASSAN, A.a.; NORZIAH, M.h..Effect of transglutaminase induced crosslinking on the properties of starch/gelatin films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 13, p.15-19, set. 2017.

ALI, Akbar; AHMED, Shakeel. Recent advances in edible polymer based hydrogels as a sustainable alternative to conventional polymers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 27, p.6940-6967, 7 jun. 2018.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N..Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p.111-122, jun. 2004.

AVÉROUS, Luc; POLLET, Eric. Nanobiocomposites Based on Plasticized Starch. **Starch Polymers**, p.211-239, 2014.

BALASUBRAMANIAN, Rukmanikrishnan; KIM, Sam Soo; LEE, Jaewoong. Novel synergistic transparent k -Carrageenan/Xanthan gum/Gellan gum hydrogel film: Mechanical, thermal and water barrier properties. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 118, p.561-568, out. 2018.

BERGMANN, Dirk; FURTH, Guido; MAYER, Christian. Binding of bivalent cations by xanthan in aqueous solution. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 43, n. 3, p.245-251, out. 2008.

BUENO, Vania Blasques et al. Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p.1091-1099, fev. 2013.

CANDIA, J. L. F.; DECKWER, W. D.. Xanthan Gum. **Encyclopedia Of Bioprocess Technology**, 15 out. 2002. John Wiley & Sons, Inc..<<http://dx.doi.org/10.1002/0471250589.ebt222>>. 2002.

CARVALHO, Antonio et al. Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 4, p.387-390, 14 dez. 2005.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R..Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **Polymer Degradation And Stability**, v. 56, n. 2, p.185-202. 1997.

CHANG, Yung-ho; LII, Cheng-yi. Preparation of Starch Phosphates by Extrusion. **Journal Of Food Science**, v. 57, n. 1, p.203-205, jan. 1992.

CHEN, Yun et al. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p.8-17. 2008.

CHRISTENSEN, B. E. et al. Depolymerization of double-stranded xanthan by acid hydrolysis: characterization of partially degraded double strands and single-stranded oligomers released from the ordered structures. **Macromolecules**, v. 26, n. 22, p.6111-6120, out. 1993.

CHIVRAC, Frédéric; POLLET, Eric; AVÉROUS, Luc. Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. **Materials Science And Engineering: R**, [s.l.], v. 67, n. 1, p.1-17. 2009.

DA RÓZ, Alessandra Luzia et al. Water Susceptibility and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch–Pectin Blends Reactively Extruded with Edible Citric Acid. **Materials Research**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.138-142, 5 fev. 2016.

DASTIDAR, Trina Ghosh; NETRAVALI, Anil N. 'Green' crosslinking of native starches with malonic acid and their properties. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 90, n. 4, p.1620-1628, nov. 2012.

DELIGKARIS, Kosmas et al. Hydrogel-based devices for biomedical applications. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 147, n. 2, p.765-774. 2010.

EOM, Haeyoung et al. Development of a starch/gum-based edible coating for rice cakes to retard retrogradation during storage. **LWT – Food Science and Technology**, [s.l.], v. 97, p.516-522, nov. 2018.

FARRIS, Stefano et al. Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. **Trends In Food Science & Technology**, v. 20, n. 8, p.316-332, ago. 2009.

FLORES, Silvia Karina et al. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.196-202, jan. 2010.

GARCIA, P. S. et al. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p.305-312, jan. 2014.

GARCIA, P. S. et al. Compatibilization of starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blown films using itaconic acid and sodium hypophosphite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, 7 maio 2018.

GYLES, DesireéAlesa et al. A review of the designs and prominent biomedical advances of natural and synthetic hydrogel formulations. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 88, p.373-392, mar. 2017.

HENNINK, W.e.; VAN NOSTRUM, C.f.. Novel crosslinking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [s.l.], v. 64, p.223-236, dez. 2012.

HIRASHIMA, Madoka; TAKAHASHI, Rheo; NISHINARI, Katsuyoshi. Effects of Citric Acid on the Viscoelasticity of Cornstarch Pastes. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 52, n. 10, p.2929-2933, maio 2004.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E.. Plastics recycling: challenges and opportunities. **Philosophical Transactions Of The Royal Society B: Biological Sciences**, [s.l.], v. 364, n. 1526, p.2115-2126, 14 jun. 2009.

KHLESTKIN, Vadim K.; PELTEK, Sergey E.; KOLCHANOV, Nikolay A.. Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 181, p.460-476, fev. 2018.

KIM, Sae Ron Byul et al. Improvement of water solubility and humidity stability of tapioca starch film by incorporating various gums. **LWT - Food Science And Technology**, v. 64, n. 1, p.475-482, nov. 2015.

KUDO, Kushi et al. Structural changes of water in poly(vinyl alcohol) hydrogel during dehydration. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 140, n. 4. jan. 2014.

LAMBERT, Scott; WAGNER, Martin. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 22, p.6855-6871, 2017.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 5ª ed. São Paulo: Sarvier, 2011.

LI, X; WU, W; LIU, W. Synthesis and properties of thermo-responsive guar gum/poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymer network hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p.394-402, 8 fev. 2008.

LI, Panyu et al. Biosynthesis of xanthan gum by *Xanthomonas campestris* LREL1-1 using kitchen waste as the sole substrate. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 151, p.684-691, out. 2016.

MAHINROOSTA, Mostafa et al. Hydrogels as intelligent materials: a brief review of synthesis, properties and applications. **Materials Today Chemistry**, v. 8, p. 42-55. 2018.

MARTINS, Andréa Bercini; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes. Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 135, p.79-85, jan. 2016.

MCKEEN, Laurence W.. Introduction to the Mechanical, Thermal, and Permeation Properties of Plastics and Elastomer Films. **Film Properties Of Plastics And Elastomers**, p.25-64, 2017.

MELO, Cristina de et al. Properties of extruded xanthan-starch-clay nanocomposite films. **Brazilian Archives Of Biology And Technology**, [s.l.], v. 54, n. 6, p.1223-1333, dez. 2011.

MENZEL, Carolin et al. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 96, n. 1, p.270-276, jul. 2013.

MILANI, Priscila et al. Polymers and its applications in agriculture. **Polímeros**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.256-266, 21 set. 2017.

MONTEIRO, Marcos Roberto et al. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 88, p.109-122, maio 2018.

MU, Changdao et al. Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p.22-29. 2012.

MÜLLER, P. et al. Interactions, structure and properties in PLA/plasticized starch blends. **Polymer**, [s.l.], v. 103, p.9-18, out. 2016.

OGUNSONA, Emmanuel; OJOGBO, Ewomazino; MEKONNEN, Tizazu. Advanced material applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 108, p.570-581, nov. 2018.

OLIVATO, J. B. et al. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 90, n. 1, p.159-164, set. 2012a.

OLIVATO, J. B. et al. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p.2614-2618, mar. 2012b.

OLIVATO, J. B. et al. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science And Engineering: C**, v. 70, p.296-302, jan. 2017.

OLSSON, Erik et al. Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p.765-772, maio 2013.

PENG, Huitao et al. The Combination of Itaconic Acid and Sodium Hypophosphite as a New Cross-Linking System for Cotton. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 35, p.11301-11311, 23 ago. 2012.

POUDEL, Abishek Jung et al. Supramolecular hydrogels based on poly (ethylene glycol)-poly (lactic acid) block copolymer micelles and α -cyclodextrin for potential injectable drug delivery system. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p.69-79, ago. 2018.

QIU, Yong; PARK, Kinam. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, n. 3, p.321-339, dez. 2001.

REDDY, Narendra; YANG, Yiqi. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p.702-711, fev. 2010.

RUDZINSKI, W. E. et al. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. **Designed Monomers And Polymers**, v. 5, n. 1, p.39-65, jan. 2002.

SECHI, Natan da Silva Miranda; MARQUES, Patricia Teixeira. Preparation and Physicochemical, Structural and Morphological Characterization of Phosphorylated Starch. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p.174-180. 2017.

SELIGRA, Paula González et al. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p.66-74, mar. 2016.

SHALVIRI, Alireza et al. Novel modified starch–xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p.898-907, 17 mar. 2010.

SHI, R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p.748-755, jul. 2007.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10 ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, v.2, 2012.

SOTO, Diana et al. Removal of heavy metal ions in water by starch esters. **Starch - Stärke**, [s.l.], v. 68, n. 1-2, p.37-46. 2015.

SOTO, Diana et al. Itaconic Acid Grafted Starch Hydrogels as Metal Remover: Capacity, Selectivity and Adsorption Kinetics. **Journal Of Polymers And The Environment**, v. 24, n. 4, p.343-355. 2016.

SUN, Shenglin et al. Effects of various cross-linking agents on the physicochemical properties of starch/PHA composite films produced by extrusion blowing. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p.964-975, abr. 2018.

TAO, Yongzhen et al. Rheological behavior and microstructure of release-controlled hydrogels based on xanthan gum crosslinked with sodium trimetaphosphate. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p.923-933. 2016.

THAKUR, A.; WANCHOO, R. K.; SINGH, P. Structural parameters and swelling behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, 25, 181–194. 2011.

THIRÉ, Rossana M. S. M.; RIBEIRO, Thiago A. A.; ANDRADE, Cristina T..Effect of starch addition on compression-molded poly(3-hydroxybutyrate)/starch blends. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 6, p.4338-4347, 2006.

VEIGA-SANTOS, P. et al. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 2, p.341-349, mar. 2005.

VERCELHEZE, Ana E.s. et al. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 87, n. 2, p.1302-1310, jan. 2012.

WANG, Y.; RAKOTONIRAINY, A. M.; PADUA, G. W. Thermal behavior of zein-based biodegradable films. **Starch/Stärke**, v. 55, p. 25-29. 2003.

WANG, S. et al. Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p.94-99, mar. 2014.

WING, R. E. Corn fiber citrate: preparation and ion-exchange properties. **Industrial Crops and Products**, v. 5, p. 304-305. 1996.

WOLF, Bettina. Polysaccharide functionality through extrusion processing. **Current Opinion In Colloid & Interface Science**, v. 15, n. 1-2, p.50-54, abr. 2010.

YARAHMADI, Elham et al. Development and curing potential of epoxy/starch-functionalized graphene oxide nanocomposite coatings. **Progress In Organic Coatings**, v. 119, p.194-202, jun. 2018.

YUN, Yeon-hum et al. Preparation of chitosan/polyvinyl alcohol blended films containing sulfosuccinic acid as the crosslinking agent using UV curing process. **Food Research International**, v. 100, p.377-386, out. 2017.

ZANELA, J. et al. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli(vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros**, v. 25, n. 3, p.326-329, jun. 2015.

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