



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CAROLINE CAGNIN

**HIDROGEL DE AMIDO/CARBOXIMETILCELULOSE
RETICULADO COM TRIMETAFOSFATO DE SÓDIO**

CAROLINE CAGNIN

**HIDROGEL DE AMIDO/CARBOXIMETILCELULOSE
RETICULADO COM TRIMETAFOSFATO DE SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos

Orientador: Profa. Maria Victória Eiras Grossmann
Co-orientador: Prof. Fábio Yamashita

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

C131h Cagnin, Caroline.
Hidrogel de amido/carboximetilcelulose reticulado com trimetafosfato de sódio / Caroline Cagnin. - Londrina, 2019.
63 f. : il.

Orientador: Maria Victória Eiras Grossmann.
Coorientador: Fábio Yamashita.
Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Hidrogel - Tese. 2. Reticulação - Tese. 3. Poros - Tese. 4. Intumescimento - Tese. I. Grossmann, Maria Victória Eiras. II. Yamashita, Fábio . III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

CDU 641.1

CAROLINE CAGNIN

**HIDROGEL DE AMIDO/CARBOXIMETILCELULOSE RETICULADO
COM TRIMETAFOFATO DE SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Profa. Dra. Maria Victória Eiras
Grossmann
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 17 de setembro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Jesus por ter me auxiliado e acompanhado durante os anos desta caminhada. Por ter me dado saúde, paciência, força e inteligência para a realização deste objetivo.

Agradeço à Universidade Estadual de Londrina pela disponibilização de equipamentos, reagentes e laboratório utilizados durante a pesquisa. E a todo suporte dado a questões relacionadas ao curso. Agradeço aos laboratórios multiusuários que contribuíram para a realização da pesquisa.

Ao CNPq pela disponibilização de bolsa de estudos e apoio às pesquisas durante o período de mestrado em Ciência de Alimentos.

Ao meu companheiro e amigo, Thiago César Furtado, que teve paciência, compreensão e carinho durante a realização da pesquisa. Agradeço por estar sempre me apoiando, auxiliando e conversando sobre meus objetivos e, conseqüentemente, contribuindo para que ocorram da melhor forma possível.

Aos meus pais, Dirce e Adair Cagnin, por todo o apoio e compreensão, diante dos meus objetos e minha mudança para Londrina.

Agradeço imensamente a minha orientadora, Maria Victória Eiras Grossmann, pelo auxílio durante a pesquisa. Por ter me ajudado a evoluir intelectualmente e moralmente, me ensinando a ter paciência e acreditado que as coisas dão certo no final.

Ao meu co-orientador, Fábio Yamashita, por ter contribuindo em inúmeros momentos da pesquisa. Aos demais professores do Departamento de Ciência de Alimentos aos ensinamentos repassados durante as aulas e as conversas nos corredores. Aos professores Gizilene M. de Carvalho pelo auxílio com as análises de FTIR e Avacir Andrello pela ajuda e contribuição com a análise de Tomografia Computadorizada.

Ao colega de mestrado, Bruno Simões, por ter auxiliado e me ensinado o uso de diversos equipamentos, principalmente, a extrusora. Além de ter auxiliado na produção do material e organização de alguns resultados. E demais colegas que contribuíram durante os anos do curso.

CAGNIN, Caroline. **Hidrogel de amido/carboximetilcelulose reticulado com trimetafosfato de sódio**. 2019. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de hidrogéis de amido e carboximetilcelulose (CMC), reticulados por trimetafosfato de sódio, na forma de pellets, produzidos por extrusão, e filmes, produzidos por *casting*, a partir dos pellets. Nos pellets, foram estudados a expansão, porosidade, o grau de substituição, capacidade de intumescimento, e FTIR. A microestrutura, propriedades mecânicas e capacidade de intumescimento foram avaliados nos filmes. Os pellets reticulados que continham apenas amido (A/T) e amido e CMC (A/C/T) apresentaram o mesmo grau de substituição ($0,050 \pm 0,001$). A reticulação aumentou a capacidade de intumescimento dos pellets e dos filmes, em pH 7, e esta propriedade foi sensível a variações de pH. Durante o intumescimento, os pellets apresentaram difusão Fickiana e comportamento “quasi Fickiano”. Não foi possível observar as bandas relativas às ligações com fósforo no espectro de infravermelho. A reticulação nos filmes contendo CMC resultou em menor tensão máxima, contudo, maior alongamento e módulo de Young. Além do efeito da reticulação, melhorando propriedades de intumescimento e alterando as características mecânicas, observou-se a influência positiva da mistura do amido com CMC. O grau de intumescimento e fração gel foram dependentes do pH. As propriedades mecânicas confirmaram a vantagem da utilização de uma matriz mista em hidrogéis.

Palavras-chave: Extrusão. Intumescimento. Polímeros. Reticulação. Tomografia computadorizada.

CAGNIN, Caroline. **Starch/carboxymethylcellulose hydrogels crosslinked with sodium trimetaphosphate**. 2019. 57 p. Dissertation (Master's Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

This work aimed to develop starch and carboxymethyl cellulose (CMC) hydrogels, crosslinked by sodium trimetaphosphate, in the form of pellets, produced by extrusion, and films, produced by casting, from pellets. In pellets, expansion, porosity, degree of substitution, swelling capacity, and FTIR were studied. The microstructure, mechanical properties and swelling capacity were evaluated in the films. Cross-linked pellets containing only starch (A/T) and starch and CMC (A/C/T) showed the same degree of substitution (0.050 ± 0.001). Crosslinking increased the pellet and film swelling capacity at pH 7, and this property was sensitive to pH variations. During swelling, the pellets exhibited Fickian diffusion and “quasi Fickian” behavior. It was not possible to observe the bands related to phosphorus bonds in the infrared spectrum. Crosslinking in CMC-containing films resulted in lower maximum force, however, greater stretching and Young's modulus. In addition to the effect of crosslinking, improving swelling properties and changing mechanical characteristics, there was a positive influence of starch mixture with CMC. The degree of swelling and gel fraction were pH dependent. The mechanical properties confirmed the advantage of using a mixed matrix in hydrogels.

Keywords: Extrusion. Crosslinking. Computed tomography. Swelling. Polymers.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3. 1 – Esquema da formação de hidrogel químico..... | 15 |
| Figura 3. 2 – Esquema representativo de hidrogel físico | 16 |
| Figura 3. 3 – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b) | 17 |
| Figura 3. 4 – Estrutura da amilopectina (a), estrutura da amilopectina com regiões amorfas e cristalinas (b) e estrutura interna do grânulo de amido com ênfase nos anéis de crescimento (c)..... | 18 |
| Figura 3. 5 – Estrutura química da CMC | 19 |
| Figura 3. 6 – Esquema representativo de uma extrusora de parafuso único | 20 |
| Figura 3. 7 – Esquema representativo da transformação do amido nativo em amido termoplástico através da extrusão | 21 |
| Figura 3. 8 – Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido (A) e localização destas ligações no amido gelatinizado (B)..... | 23 |
| Figura 3. 9 – Esquema representativo da ação reticulante do TMFS no amido..... | 24 |
| Figura 3. 10 – ³¹ P RMN de amostras de amido reticulados com TMFS..... | 24 |
| Figura 3. 11 – Esquema representativo da ação reticulante do TMFS com o amido..... | 25 |
| Figura 3. 12 – Esquema representativo da ação reticulante do TMFS com a CMC | 26 |
| Figura 5. 1 – Representação da imagem 3D da porosidade dos pellets de hidrogéis..... | 35 |
| Figura 5. 2 – Relação da proporção de poros (%) e tamanho dos poros (mm) nas estruturas dos pellets | 35 |
| Figura 5. 3 – Aparência dos pellets no tempo inicial (Ti), após quatro horas (T4) e após seis horas (T6) de contato com a água destilada | 37 |
| Figura 5. 4 – Cinética de intumescimento dos pellets em pH 7 | 41 |
| Figura 5. 5 – Curvas de Ln F vs Ln t dos pellets em pH 7 | 42 |
| Figura 5. 6 – Espectros de FTIR dos pellets..... | 44 |
| Figura 5. 7 – Aparência dos filmes no tempo inicial (Ti), após seis horas (T6) e doze horas (T12) de contato com a água destilada..... | 45 |
| Figura 5. 8 – Micrografias de superfície e de fratura dos filmes..... | 49 |
| Figura 5. 9 – Curvas de isotermas dos filmes ajustadas ao modelo GAB..... | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 4. 1 – Formulações das amostras (b.s) | 27 |
| Tabela 5. 1 – Expansão radial, porosidade, poros abertos e poros fechados dos pellets de hidrogéis | 33 |
| Tabela 5. 2 – Teor de fósforo e grau de substituição (DS) dos pellets | 36 |
| Tabela 5. 3 – Grau de intumescimento e ponto de carga zero (PCZ) dos pellets em diferentes pHs com 6 horas de intumescimento | 38 |
| Tabela 5. 4 – Fração de gel dos pellets em diferentes pHs | 40 |
| Tabela 5. 5 – Expoente difusional (n), constante de difusão (k) e coeficiente de correlação (R^2) obtidos da cinética de intumescimento dos pellets | 42 |
| Tabela 5. 6 – Grau de intumescimento e ponto de carga zero dos filmes em diferentes pHs com 12 horas de intumescimento | 46 |
| Tabela 5. 7 – Fração de gel dos filmes diferentes pHs | 46 |
| Tabela 5. 8 – Tensão máxima, alongamento e módulo de Young dos filmes | 47 |
| Tabela 5. 9 – Parâmetros de ajuste dos resultados ao modelo de GAB a 25 °C..... | 51 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 | OBJETIVO | 14 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 14 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 14 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 3.1 | HIDROGÉIS | 15 |
| 3.2 | AMIDO | 17 |
| 3.3 | CARBOXIMETILCELULOSE | 18 |
| 3.4 | OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS | 19 |
| 3.5 | FILMES E HIDROGÉIS DE AMIDO E CMC | 22 |
| 3.6 | RETICULAÇÃO DOS HIDROGÉIS | 23 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 27 |
| 4.1 | MATERIAL | 27 |
| 4.2 | PRODUÇÃO DOS HIDROGÉIS | 27 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS | 28 |
| 4.3.1 | Expansão Radial e Porosidade | 28 |
| 4.3.2 | Teor de Fósforo e Grau de Substituição | 29 |
| 4.3.3 | Avaliação Visual do Intumescimento | 29 |
| 4.3.4 | Grau de Intumescimento e Fração Gel | 29 |
| 4.3.5 | Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) | 30 |
| 4.3.6 | Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) | 31 |
| 4.3.7 | Propriedades Mecânicas de Tração | 31 |
| 4.3.8 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 31 |
| 4.3.9 | Isotermas de Sorção | 32 |
| 4.3.10 | Análises Estatísticas | 32 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS PELLETS | 33 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5. 1. 1 | Porosidade, Expansão e Tamanho dos Poros..... | 33 |
| 5. 1. 2 | Teor de Fósforo e Grau de Substituição..... | 36 |
| 5. 1. 3 | Grau de Intumescimento (GI) e Fração de Gel (FG) | 37 |
| 5. 1. 4 | Cinética de Intumescimento..... | 40 |
| 5. 1. 5 | FTIR..... | 43 |
| 5. 2 | CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES..... | 45 |
| 5. 2. 1 | Grau de Intumescimento (GI) e Fração de Gel (FG) | 45 |
| 5. 2. 2 | Propriedades Mecânicas..... | 47 |
| 5. 2. 3 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 48 |
| 5. 2. 4 | Isotermas | 49 |
| 6 | CONCLUSÃO | 52 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 53 |

1. INTRODUÇÃO

Hidrogéis são redes poliméricas reticuladas, capazes de reter água, sem que ocorra a dissolução do material (BIDUSKI et al., 2018). A reticulação dos hidrogéis ocorre através de interação física ou química entre os constituintes da matriz. Hidrogéis físicos são reticulados por ligações de hidrogênio e interações não-covalentes. Hidrogéis químicos possuem interações químicas, em que as cadeias poliméricas interagem por ligações cruzadas covalentes, sendo estas irreversíveis e fortes (BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018). Devido ao interesse em produtos biodegradáveis, os hidrogéis vêm sendo confeccionados a partir de polímeros naturais, como o amido e a carboximetilcelulose (CMC) (SU; XIAO; HU, 2018).

A produção de hidrogel por extrusão resulta na conversão do amido nativo em amido termoplástico através do processo de gelatinização, em que há rompimento da estrutura cristalina do amido facilitando a interação com outros componentes (BIDUSKI et al., 2018). Dessa forma, a carboximetilcelulose interage com o amido e forma uma blenda polimérica que apresenta menor capacidade hidrofílica devido à interação entre as cadeias químicas destes compostos. Blendas com baixa hidrofílicidade podem ser usadas para encapsulamento de drogas e liberação controlada de compostos bioativos, quando confeccionadas como pó (NING et al., 2018), como matrizes poliméricas para liberação de água em plantas, podendo ter diversos formatos, como pellets (LEE; HUANG, 2001) e para evitar a deterioração de alimentos prontos, como vegetais, e o amolecimento de produtos crocantes secos, como biscoitos quando aplicadas em formato de filme (DE AZEREDO, 2013).

Juntamente com o processo de extrusão as características físicas e químicas dos hidrogéis podem ser alteradas por agentes reticulantes. Estes são responsáveis pela adição de ligações intra e intermoleculares em locais aleatórios do polímero. As ligações cruzadas contribuem para diminuir a interação do amido e goma com a água, além de contribuir para a integridade estrutural. Um dos agentes reticulantes utilizado nas reações é o trimetafosfato de sódio (TMFS) devido à baixa toxicidade (MANOI; RIZVI, 2010).

Segundo proposto por Seker e Hanna (2006), a ação reticulante do TMFS no amido ocorre a partir da abertura do anel do TMFS, o radical é enxertado, formando o tripolifosfato de amido. Posteriormente, essa molécula pode reagir com outra molécula de amido, resultando numa ligação cruzada e um mecanismo de reação em cadeia. As condições da reação, concentração de TMFS, teor de amilose, presença de gomas ou outros polímeros, pH, tempo e temperatura influenciam na reticulação, podendo resultar na formação de compostos reticulados através de monofosfatos, difosfatos ou polifosfatos. A reação de fosfatação em cadeia, para formação de ligação cruzada, ocorre apenas em pH acima de 8.

A reticulação de amido de milho com TMFS, por extrusão reativa, provocou queda no índice de absorção de água e na solubilidade em água (SEKER; HANNA, 2006). Resultados similares foram observados por Nabeshima e Grossmann (2001), na extrusão de amido de mandioca com TMFS. Xie et al. (2019) descreveram que o amido poroso de trigo apresentou maior estabilidade térmica, menor solubilidade e maior poder de intumescimento quando reticulado com TMFS. Conforme Bejenariu et al. (2009) o TMFS pode reagir com goma xantana e produzir compostos semelhantes aos relatados anteriormente. Não há relatos na literatura de hidrogéis produzidos com amido e carboximetilcelulose reticulados por TMFS.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de hidrogéis de amido e carboximetilcelulose (CMC), reticulados por trimetafosfato de sódio, na forma de pellets e filmes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir e caracterizar hidrogéis, em formato de pellets, a partir da expansão radial e porosidade, teor de fósforo e grau de substituição, avaliação visual do intumescimento e grau de intumescimento e fração gel, análise do ponto de carga zero e FTIR-ATR.

- Produzir e caracterizar hidrogéis, em formato de filmes, a partir da avaliação visual do intumescimento e grau de intumescimento e fração gel, análise do ponto de carga zero, propriedades mecânicas de tração, microscopia eletrônica de varredura e isoterma de sorção.

- Analisar o grau de intumescimento dos materiais em três pHs (básico, neutro e ácido).

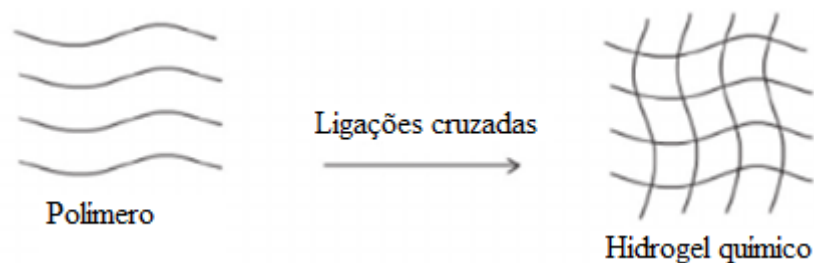
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HIDROGÉIS

Hidrogéis são redes poliméricas reticuladas, com características hidrofílicas, obtidas a partir de polímeros naturais ou sintéticos. Os hidrogéis são formados por uma rede tridimensional, que pode reter água em proporções significativas. Podem ser produzidos em diversos formatos, como: filmes, partículas e pós. Devido à reticulação, estes materiais podem ser veículos para compostos bioativos e atuarem na liberação controlada de substâncias (BIDUSKI et al., 2018; SU; XIAO; HU, 2018; VEDADGHAVAMI et al., 2017).

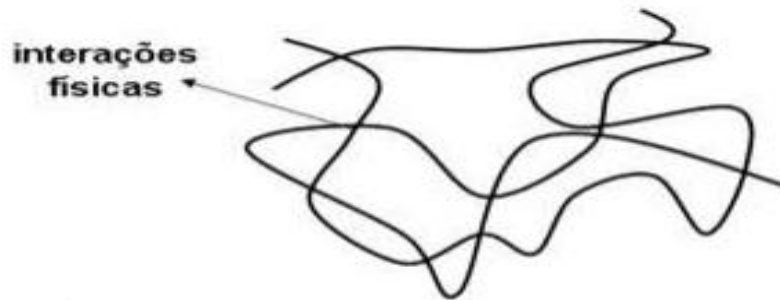
A reticulação dos hidrogéis é resultado de ligações químicas ou interações físicas entre os constituintes do material, sendo denominados, portanto, de hidrogéis químicos ou físicos. Hidrogéis químicos possuem cadeias poliméricas reticuladas por ligações cruzadas (covalentes ou iônicas), sendo estas irreversíveis (Figura 3. 1). Em hidrogéis físicos, as cadeias poliméricas são mantidas por interações não-covalentes, como: ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas e emaranhamento dos segmentos poliméricos (BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018). O hidrogel físico possui interações que podem ser reversíveis dependendo da temperatura, presença de sais e pH do meio (Figura 3. 2). Ao contrário, o hidrogel químico apresenta propriedades personalizadas, a partir da característica do composto que irá atuar nas ligações cruzadas, podendo ser usado em diversas condições de temperatura, pH e solventes (TAO et al., 2016).

Figura 3. 1 – Esquema da formação de hidrogel químico.



Fonte: Adaptado de KIRCHMAJER; GORKIN; PANHUIS, 2015.

Figura 3. 2 – Esquema representativo de hidrogel físico.



Fonte: Adaptado de AOUADA et al., 2009.

Os hidrogéis possuem a característica de absorver grandes quantidades de água, devido à porção hidrofílica do material, e resistência à total dissolução em solução aquosa, devido à porção hidrofóbica e à formação de rede tridimensional (BATISTA et al., 2019). As propriedades físicas e químicas dos hidrogéis dependem da concentração dos polímeros e do reticulante, densidade e característica química do reticulante (BALASUBRAMANIAN; KIM; LEE, 2018).

A partir das propriedades físicas e químicas dos hidrogéis são determinadas as possíveis aplicações. Há estudos do seu uso em cicatrização de feridas (YUE et al., 2015), encapsulamento de drogas e liberação controlada de compostos bioativos (NING et al., 2018), produtos de higiene pessoal, como superabsorventes em fraldas (IRIZATO; SUKEGAWA, 2000), matrizes poliméricas para liberação de água em plantas (LEE; HUANG, 2001) e filme de hidrogel aplicado como embalagem para legumes frescos (WANG; RHIM, 2015). O filme de hidrogel pode evitar a deterioração de alimentos prontos, como vegetais, e o amolecimento de produtos crocantes secos, como biscoitos (DE AZEREDO, 2013).

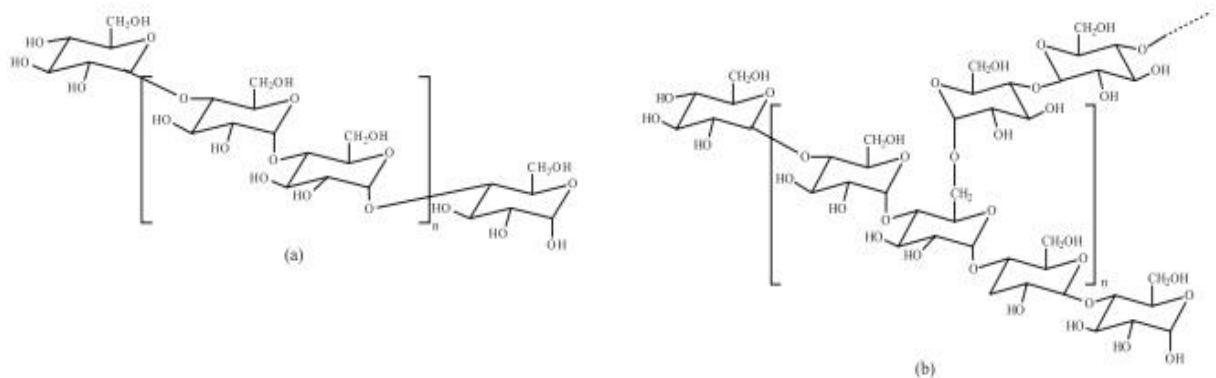
Materiais sintéticos, poliacrilamida e polimetacrilatos, são usados como matéria-prima para a confecção de hidrogéis, devido às excelentes propriedades de barreira ao vapor de água, propriedades mecânicas e alta durabilidade (LAWAL et al., 2009). Entretanto, pesquisas recentes têm relatado o uso de polímeros naturais, como o amido, na produção de hidrogéis, devido ao baixo custo da matéria-prima, biodegradabilidade e biocompatibilidade (SU; XIAO; HU, 2018; ZAIN et al., 2018; WITONO et al., 2014). Também, diversas gomas, como: carboximetilcelulose, xantana, gelana, alginato e outras, apresentam interesse para produção de hidrogéis, principalmente pela característica de biocompatibilidade, embora o seu custo seja mais elevado (BALASUBRAMANIAN, KIM, LEE, 2018; THAKUR et al., 2018).

Conforme Ali e Ahmed (2018) o desenvolvimento de hidrogéis híbridos, principalmente a partir de amido e gomas, pode apresentar melhores propriedades mecânicas, melhor estabilidade, biodegradabilidade, maior controle da capacidade de intumescimento, além de semelhança estrutural e funcional com o tecido vivo e efeito sinérgico com o ambiente ao qual será aplicado.

3.2 AMIDO

O amido é um carboidrato abundante em tecidos vegetais. É formado por dois polímeros distintos: amilose e amilopectina. A amilose é constituída de unidades de anidroglicose, com ligações α -1,4, e apresenta-se quase linear, por isso possui excelente habilidade de formação de filme. Já, a amilopectina, é altamente ramificada e formada por cadeias com ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6 (MAHMOOD et al., 2017). As estruturas químicas da amilose e amilopectina estão representadas na Figura 3. 3:

Figura 3. 3 – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).



Fonte: CORRADINI et al., 2005.

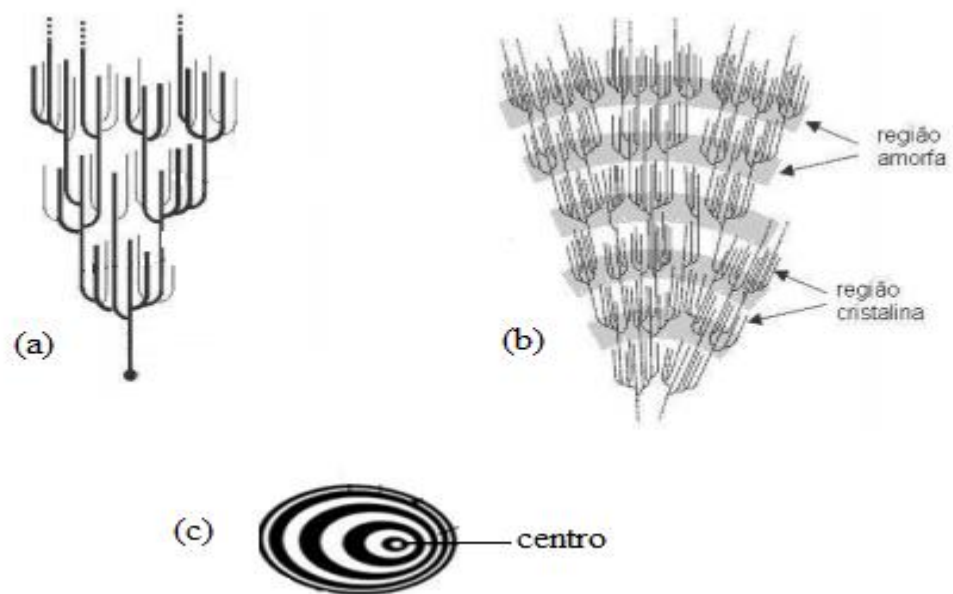
O grânulo de amido possui, geralmente, 20-25% de amilose e 75-80% de amilopectina (MAHMOOD et al., 2017). As proporções destes constituintes, que dependem da origem botânica e das condições edafoclimáticas, contribuem para a viscosidade, estabilidade térmica e outras propriedades.

Os amidos nativos são semicristalinos, apresentando zonas amorfas, formadas por cadeias de amilose e ramificações de amilopectina e, zonas cristalinas, com porções lineares de moléculas de amilopectina. Estas estão organizadas através de estruturas helicoidais duplas, que se mantêm por ligações de hidrogênio, formando três tipos de cristais (A, B e C), que

dependem da origem botânica. Os cristais do tipo A podem ser encontrados em grãos, como o milho. Os do tipo B, são característicos de tubérculos, como a batata e, as estruturas do tipo C, são um intermediário das formas A e B (JIMÉNEZ et al., 2012; ZULLO; IANNACE, 2009). Conforme Van Soest e Esser (1997) o amido de mandioca apresenta padrão de cristalinidade correspondente ao tipo C, possuindo 90% de cristalinidade do tipo A e 10% do tipo B.

As cadeias, no grânulo de amido, apresentam-se na forma de anéis de crescimento. A presença dos anéis sugere uma organização concêntrica, a primeira camada de crescimento está no centro, com terminais redutores, sendo menos organizada que as demais, que irradiam para a superfície (DENARDIN; SILVA, 2008), conforme indicado na Figura 3. 4.

Figura 3. 4 – Estrutura da amilopectina (a), estrutura da amilopectina com regiões amorfas e cristalinas (b) e estrutura interna do grânulo de amido com ênfase nos anéis de crescimento (c).



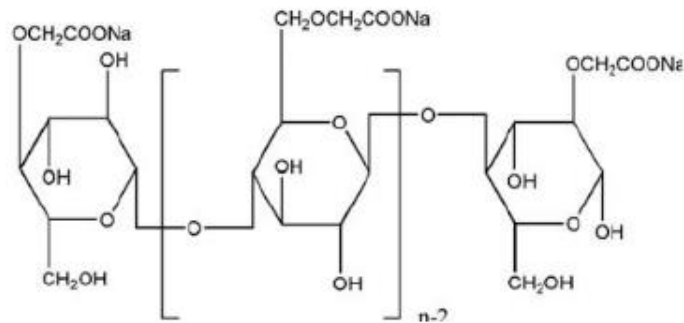
Fonte: CHAPLIN (2010), (a) e (b); e GALLANT, BOUCHET E BALDWIN (1997), (c).

3. 3 CARBOXIMETILCELULOSE

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero linear, com alto peso molecular, derivado da celulose. Apresenta características aniônicas, é solúvel em água e sensível à variação de pH. A CMC é geralmente produzida na forma de carboximetilcelulose de sódio ou de potássio. Possui alta viscosidade, é atóxica e não alergênica. A estrutura química, Figura 3.

5, exibe grupos hidroxila e carboxila, que possuem propriedade de ligação com a água e absorção de umidade (TONGDEESOONTORN et al., 2011).

Figura 3. 5 – Estrutura química da CMC.



Fonte: DEVI et al., 2017.

As propriedades da CMC estão relacionadas com o grau de substituição e de polimerização; em solução aquosa, possui comportamento pseudoplástico (ANITA; THATHEYUS; RAMYA, 2013; GREGOROVA et al., 2015), sendo solúvel em sistemas aquosos e sistemas orgânicos, em temperatura ambiente. A solubilidade é aumentada com a elevação da temperatura ou do grau de substituição molecular (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999). Apresenta capacidade de formação de filmes, géis e hidrogéis. Os filmes têm ampla aplicação na indústria farmacêutica, em processos de encapsulação e liberação de princípios ativos, na indústria alimentícia, em filmes comestíveis protetores, e na indústria de cosméticos (KULICKE et al., 1996).

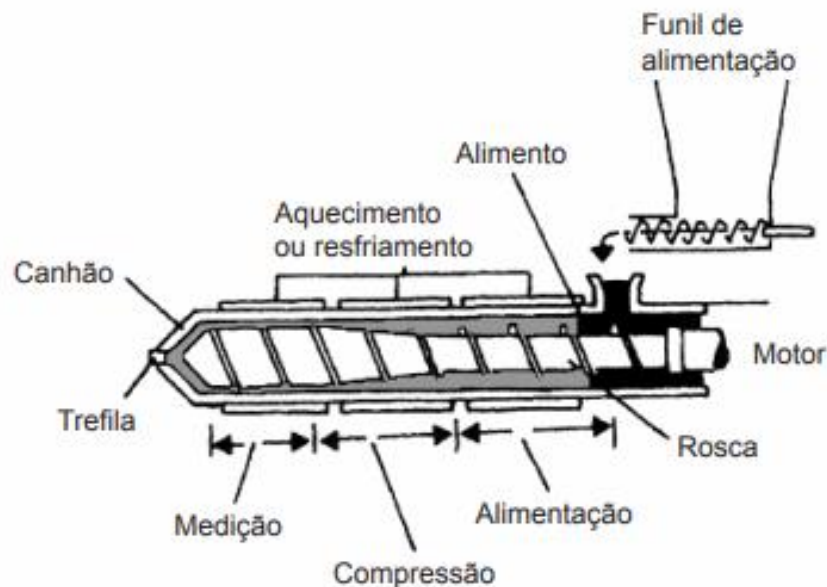
3. 4 OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS

Grande parte dos estudos relacionados com a produção de hidrogéis biodegradáveis tem sido feita empregando a técnica de *casting* (SHALVIRI, et al., 2010; FEKETE et al., 2017; FEKETE et al., 2014; DELVILLE et al., 2002). Neste processamento, os componentes do hidrogel são dispersos no solvente (geralmente água) juntamente com o agente plastificante. A solução é colocada em placas de petri, ou moldes, sendo, então, seca em estufa a baixa temperatura (entre 25 e 50°C) (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Quando o polímero utilizado é o amido, a suspensão passa por uma fase de aquecimento, para promover a sua gelatinização. Por outro lado, quando se empregam gomas, o aquecimento pode ser necessário para facilitar a dissolução.

A extrusão é uma das técnicas mais aplicadas para processar polímeros. Neste processo, os polímeros são submetidos a temperatura e pressão elevadas, enquanto são transportados por uma rosca sem fim (MANIRUZZAMAN et al., 2012).

As extrusoras podem conter um ou dois parafusos (roscas) e estes apresentam diferentes configurações, para possibilitar a obtenção de produtos com as características desejadas. No esquema de uma extrusora de parafuso único (Figura 3. 6), destaca-se o parafuso rotativo dentro de um barril estacionário. A ação do parafuso irá ocasionar tensão de cisalhamento e mistura intensa dos componentes (MANIRUZZAMAN et al., 2012), sendo responsável pela alimentação, fusão, mistura e bombeamento dos materiais processados (JANI; PATEL, 2015). O barril estacionário é aquecido a temperaturas elevadas, na ordem de 100 – 180°C, dependendo do material a ser extrusado (WAGNER JR; MONTE III; GILES JR, 2014). Devido à alta temperatura no produto, em torno de 150°C, o tempo de permanência é relativamente curto, para evitar alterações provocadas pelo calor, como mudança de coloração (LOPES-DA-SILVA et al., 2015).

Figura 3. 6 – Esquema representativo de uma extrusora de parafuso único.



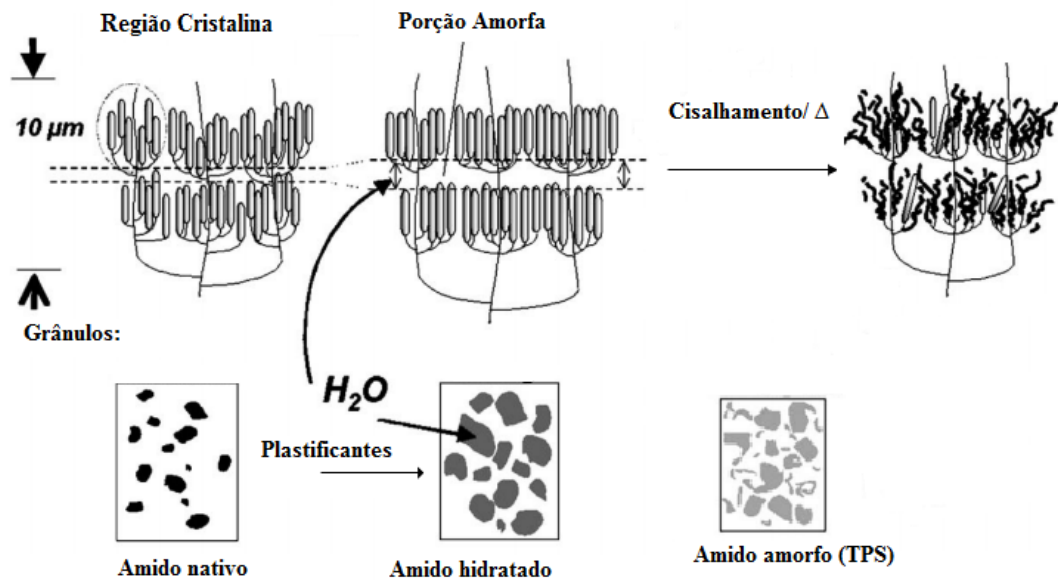
Fonte: LOPES-DA-SILVA et al. (2015).

Na saída da extrusora, é utilizada uma matriz, com a finalidade de conferir forma ao material processado. Assim, para obtenção de *pellets*, emprega-se matrizes circulares, enquanto filmes e lâminas são obtidos com matrizes planas. No caso de filmes tubulares, emprega-se uma matriz circular especial, com insuflação interna de ar, o que faz com que o material sofra

orientação molecular, tanto no sentido longitudinal (através do tracionamento do filme na bobinagem), como no transversal (estiramento pela pressão do ar) (RAQUÉZ et al., 2008).

O processamento do amido, em extrusoras, é realizado na presença de plastificantes ou de água (umidade em torno de 23%), resultando na desestruturação do grânulo e transformação do amido num material termoplástico (TPS). Por isso, os parâmetros do processo de extrusão (temperatura e cisalhamento) e a quantidade de plastificante usados são importantes (GILFILLAN et al., 2016). A extrusão ocasiona a gelatinização/fusão/ruptura dos grânulos de amido em etapas (XIE et al., 2006), possibilitando a mistura e interação com o plastificante e outros componentes das formulações, além de ocasionar mudanças na cristalinidade dos amidos (Figura 3. 7). As ligações de van der Waals e de hidrogênio são desfeitas, devido ao cisalhamento e ao aquecimento da extrusora, provocando a formação de amido amorfo (KNORR et al., 2006), que tende a sofrer recristalização induzida pelo arranjo das cadeias de amilose no material termoplástico (SHANKS; KONG, 2012).

Figura 3. 7 – Esquema representativo da transformação do amido nativo em amido termoplástico através da extrusão.



Fonte: Adaptada de KNORR et al. (2006).

Não se tem conhecimento de que algum estudo tenha sido feito com extrusão de CMC pura, para saber os efeitos que o processo causa sobre esse polímero. Por outro lado, há relato de misturas de amido e CMC processadas por extrusão, visando obter novos ingredientes

alimentares (VERONESE et al., 2018). Neste caso, concluiu-se que a CMC diminuiu o grau de gelatinização do amido e que ocorreu interação entre os polímeros, via ligações de hidrogênio.

3. 5 FILMES E HIDROGÉIS DE AMIDO E CMC

Misturas de amido e CMC foram empregadas na produção de filmes e hidrogéis, utilizando o método de *casting*. Li et al. (2008) e Ma, Chang e Yu (2008) analisaram as propriedades de filmes de amido de arroz com CMC e amido de ervilha com adição de CMC, respectivamente. Ambos estudos descreveram que houve a formação de uma única fase polimérica, ou seja, a CMC interagiu de forma homogênea com o amido, o que provocou melhoras nas propriedades mecânicas e de barreira à umidade dos filmes.

Filmes biodegradáveis foram obtidos por Tongdeesoontorn et al. (2011) a partir de blendas do amido de mandioca com CMC. A aplicação da goma contribuiu para aumento na resistência à tração e diminuição do alongamento. Houve interação entre os dois polímeros e uma fase homogênea foi observada. A adição de CMC contribuiu para diminuir a afinidade dos filmes com a água.

Blendas de amido de milho modificado com ácido cítrico e CMC foram estudadas por Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2010). A adição de CMC provocou aumento da resistência à tração e indicou modificação da coloração dos filmes, que ficaram menos amarelados e mais transparentes. Segundo os autores, o aumento da transparência pode indicar a formação de filmes mais homogêneos, quando a CMC foi adicionada.

Géis absorventes de amido com CMC e aplicação de radiação gama foram estudados por Fekete et al. (2017). Estes autores relataram que o teor de amido é de suma importância para aumento da fração gel e das propriedades de absorção de água; houve formação de gel heterogêneo, em que os grânulos de amido ficaram dispersos na matriz do CMC. A mistura de amido modificado por reação de oxidação e CMC indicou a formação de um hidrogel com estrutura homogênea e modificou a capacidade de intumescimento do material, se as pontes de acetal eram acrescentadas ao amido o hidrogel apresentava aumento no intumescimento, mas quando usado o ácido cítrico como reticulante houve queda no intumescimento, indicando a formação de ligações cruzadas no hidrogel (LEE et al., 2018).

A extrusão pode ser aplicada ao processo de fabricação de hidrogéis e pesquisas recentes têm relatado a eficácia deste método. Braihi et al. (2014) produziram materiais com alta absorção de água, por extrusão de blendas de amido/CMC, empregando sulfato de alumínio

octa hidratado como reticulante. Os autores comprovaram a ocorrência de ligações cruzadas e o efeito do teor de reticulante na capacidade de absorção de água.

Não se tem conhecimento de trabalhos em que a produção de filmes ou hidrogéis de amido/CMC tenha sido feita por extrusão.

3. 6 RETICULAÇÃO DOS HIDROGÉIS

Xie et al. (2019) relatam que a modificação química do amido pode ser empregada para aumentar a resistência mecânica do material. Nesse caso, há introdução de grupos funcionais nas moléculas de amido através de reações de reticulação, que são responsáveis por interações intramoleculares e intermoleculares, em posições aleatórias. As interações são provocadas por agentes reticulantes, como trimetafosfato de sódio (TMFS), que contribui para o aumento da afinidade dos polímeros de amido por adsorvatos. A reação de reticulação pode ocorrer no interior do grânulo de amido, quando não há o uso de extrusão, ou nas cadeias gelatinizadas do mesmo (Figura 3. 8).

Figura 3. 8 – Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido (A) e localização destas ligações no amido gelatinizado (B).

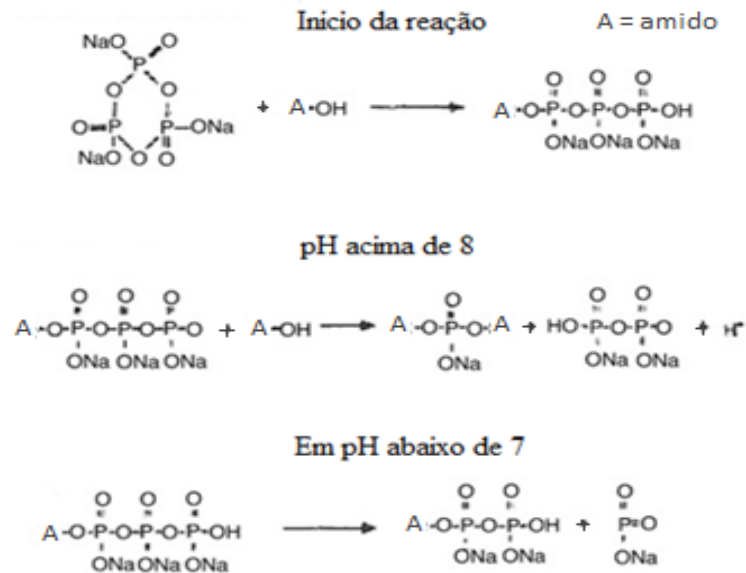


Fonte: CEREDA; VILPOUX; TAKAHASHI (2003).

A reação de fosfatação do amido pode ser realizada pelo processo hidrotérmico tradicional, em sistema de batelada, ou através de extrusão reativa. Segundo proposto por Seker e Hanna (2006), a ação reticulante do TMFS no amido ocorreria conforme descrito na Figura 3. 9. Inicialmente, após abertura do anel do TMFS, o radical é enxertado, formando o tripolifosfato de amido. Posteriormente, essa molécula pode reagir com outra molécula de amido, resultando numa ligação cruzada e fazendo uma reação em cadeia, em condições de pH acima de 8. Diferentemente, se o pH estiver abaixo de 7, irá ocorrer dissociação, formando difosfato de amido, de acordo com Lim e Seib (1993). A reação de fosforilação pode se tornar mais eficiente quando o amido é submetido a altas temperaturas (KERR; CLEVELAND, 1962)

e poderá ser acelerada com a adição de sulfato de sódio e/ou aumento de pH, acima de 10 (SINGH et al., 2012).

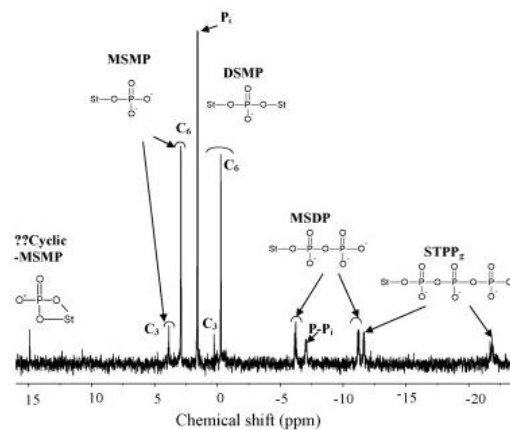
Figura 3. 9 – Esquema representativo da ação reticulante do TMFS no amido.



Fonte: Adaptada de SEKER; HANNA (2006).

A análise de ressonância magnética permite a visualização das diversas formas que o amido pode se ligar ao TMFS. A ligação pode ocorrer através de cinco diferentes ésteres de fosfato, incluindo o monoamido monofosfato (MSMP), monoamido difosfato (MSDP), monoamido monofosfato cíclico (MSMP cíclico), diamido monofosfato (DSMP) e tripolifosfato de amido enxertado (STPP) representados na Figura 3. 10 (MANOI & RIZVI, 2010).

Figura 3. 10 – ^{31}P RMN de amostras de amido reticulados com TMFS.



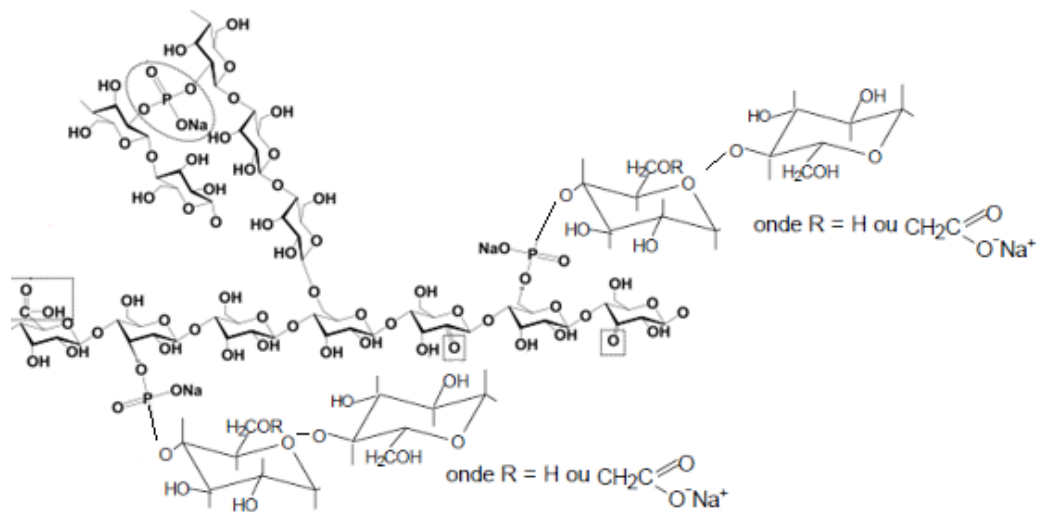
Fonte: MANOI; RIZVI, 2010.

Filmes de amido, empregando TMFS como reticulante, foram produzidos por extrusão. O agente reticulante modificou as propriedades de absorção de umidade, conforme o grau de reticulação, e aumentou a resistência do material (WANG; THOMPSON; LIU, 2012).

A reticulação de amido de milho com TMFS, por extrusão reativa, provocou queda no índice de absorção de água e na solubilidade em água (SEKER; HANNA, 2006). Resultados similares foram observados por Nabeshima e Grossmann (2001), na extrusão de amido de mandioca com TMFS. Xie et al. (2019) descreveram que o amido poroso de trigo apresentou maior estabilidade térmica, menor solubilidade e maior poder de intumescimento quando reticulado com TMFS.

Entretanto, no caso do presente trabalho, a ação reticulante do TMFS poderá ocorrer tanto nas cadeias de amido, como nas da CMC, resultando em ligações cruzadas entre as cadeias de todos os constituintes do material (Figura 3. 11). Foi relatado por Bejenariu et al. (2009), que o TMFS pode reagir com polissacarídeos, que poderá ter etapas de reação semelhante à relatada anteriormente para o amido (Figura 3. 12).

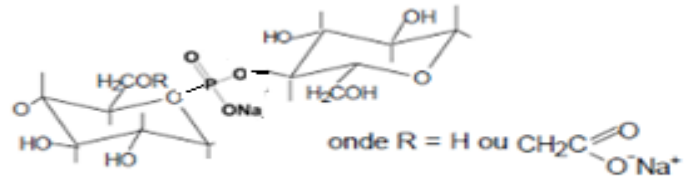
Figura 3. 11 – Esquema representativo da ação reticulante do TMFS com o amido e CMC.



Fonte: Adaptada de LIU et al (2014).

Conforme Costa Jr. (2008) agentes reticulantes são, frequentemente, moléculas de peso molecular menor que as moléculas que serão reticuladas. Portanto, a reticulação pode ocorrer também em materiais que contenham apenas amido e CMC. Neste caso, a goma poderá agir como um agente reticulante.

Figura 3. 12 – Esquema representativo da ação reticulante do TMFS com a CMC.



Fonte: o próprio autor.

Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho de produção de hidrogel de amido/CMC empregando TMFS como reticulante.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Os materiais foram produzidos com amido de mandioca (Indemil, Paranavai, Brasil), CMC sódica (Synth, Diadema, Brasil), glicerol (Dinâmica, Diadema, Brasil), trimetafosfato de sódio (TMFS) (Sigma Aldrich, Brasil), sulfato de sódio anidro (Anidrol, Diadema, Brasil) e hidróxido de sódio (Neon, Suzano, Brasil).

4.2 PRODUÇÃO DOS HIDROGÉIS

Os materiais foram produzidos nas formas de pellets e de filmes. Os pellets foram obtidos por extrusão reativa, empregando TMFS como reticulante. Formulações sem CMC e sem reticulante também foram processadas, como controles (Tabela 4. 1). As proporções de TMFS e de sulfato de sódio (catalisador) empregadas foram selecionadas a partir de dados da literatura (NABESHIMA; GROSSMANN, 2001). O teor de NaOH foi o requerido para que as misturas dos componentes tivessem pH igual a 9,5. O uso de NaOH é necessário para que a reação ocorra em meio alcalino (pH acima de 8) (BEJENARIU et al., 2009).

Tabela 4. 1 – Formulações das amostras (b.s).

| Formulação* | Amido g 100 g ⁻¹ | CMC g 100 g ⁻¹ | TMFS g 100 g ⁻¹ | NaOH g 100 g ⁻¹ | Na ₂ SO ₄ g 100 g ⁻¹ |
|-------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| A | 100 | 0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| A/T | 98,6 | 0 | 0,4 | 0,6 | 0,4 |
| A/C | 90 | 10 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| A/C/T | 88,6 | 10 | 0,4 | 0,6 | 0,4 |

*As letras nos códigos das amostras representam a composição: A= amido; C= CMC; T= TMFS.

Nos tratamentos que possuíam TMFS (A/T e A/C/T), o hidróxido de sódio foi dissolvido em água suficiente para condicionar a amostra para 23% de umidade e, posteriormente, foram adicionados o TMFS e o sulfato de sódio, sendo misturados até dissolução. Esta solução foi adicionada à mistura de amido e CMC, com homogeneização manual. Os tratamentos A e A/C foram preparados com a mistura manual dos componentes

com a água, até homogeneização. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos de polietileno e armazenados a $8 \pm 0,5$ °C por 12 h.

As misturas condicionadas até atingirem a temperatura ambiente antes de serem processadas. O processamento ocorreu em extrusora de laboratório (BGM, modelo EL-25, Taboão da Serra, Brasil), com rosca de diâmetro $D = 25$ mm e comprimento $L = 25D$, empregando matriz com dois orifícios de 2 mm de diâmetro. O perfil de temperatura, da zona de alimentação para a saída, foi de 90, 100, 100, 100°C e, a rotação do parafuso, de 100 rpm. Os perfis obtidos foram pelletizados e secos em estufa com circulação de ar, a 60°C por 3 h. Para caracterização dos hidrogéis em forma de pellets, foram selecionados os que foram retidos por peneira (Didática, São Paulo, Brasil) com abertura de 2 mm. Os de tamanho menor, foram moídos. Todos os materiais foram armazenados em sacos plásticos de polietileno.

Os pellets moídos foram empregados para a confecção dos filmes, por casting. Em um béquer, foram preparadas soluções filmogênicas com a adição de 1,25 g 100 g⁻¹ de glicerol à água (93,75 g 100 g⁻¹), sendo o sistema aquecido até 80°C e mantido sobre agitação constante. Posteriormente, foram adicionados, lentamente, os pellets moídos (5 g 100 g⁻¹) mantendo o sistema sob aquecimento e agitação, até a solubilização (aproximadamente 12 h). Com auxílio de uma proveta, foram medidos 60 mL da solução, que depois foram colocados em placa de petri (150 x 20 mm). Estas foram colocadas em estufa, com circulação de ar, à 40°C por 24 horas. Em seguida, os filmes foram retirados manualmente da placa, colocados entre folhas de papel manteiga e armazenados em sacos de polietileno. Filmes feitos somente com pellets de amido apresentaram deformidades e rachaduras durante a secagem e, por isso, não foram analisados.

4. 3 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS

4. 3. 1 Expansão radial e porosidade

A expansão radial dos pellets foi calculada pela razão entre o seu diâmetro e o diâmetro da matriz, como média de 10 medidas. A análise foi realizada no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX). Os pellets foram analisados via tomografia computadorizada de raios-X, em equipamento Skyscan (modelo 1172 MCT, Kontich, Bélgica) para o cálculo da porosidade e tamanho dos poros. A análise foi realizada em triplicata e digitalizada com uma energia de 50 kV e intensidade de 80 IA para reconstruir adequadamente os macroporos. Um longo tempo de integração (300 ms) foi utilizado, para melhorar a relação sinal-ruído.

4. 3. 2 Teor de fósforo e grau de substituição

O teor de fósforo (%) foi analisado nas amostras em formato de pellets (triplicatas) por colorimetria, a 660 nm (espectrofotômetro AJX 1600, Micronal, São Paulo, Brasil), conforme descrito em MAPA (2014).

O grau de substituição (DS) foi calculado por meio da equação 1.

$$DS = \frac{162 * P}{(3100 - 96 * P)} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que: P é o teor de fósforo (%); 162 é o peso molecular da unidade monomérica do amido e da CMC; 3100 é o peso atômico do fósforo multiplicado por 100; 96 é a massa do grupo fosfato.

4. 3. 3 Avaliação visual do intumescimento

Quatro pellets de cada formulação foram dispostos em placas de petri (150 x 20 mm) e cobertos com água destilada (proporção 1:10) em temperatura ambiente (30°C). O sistema foi fotografado, a cada duas horas, até 12 horas de intumescimento.

Uma amostra de cada filme (20 x 20 mm) foi disposta em placa de petri (150 x 20 mm) e coberta com água destilada (proporção 1:10) em temperatura ambiente (30°C). Fotografias foram feitas, a cada duas horas, até 24 horas de intumescimento.

4. 3. 4 Grau de intumescimento e fração gel

O grau de intumescimento (GI) e a fração gel (FG) foram determinados conforme descrito por Delville et al. (2002) e Lee et al. (2018), com adaptações, considerando a porção insolúvel da amostra, após imersão em solução de HCl (pH 2), água destilada (pH 7) e solução de NaOH (pH 13). Foram pesados, aproximadamente, 1,5 g de pellets ou 0,5 g de filme (em formato quadrado – 20 x 20 mm) (M_I), previamente condicionados a 53% de UR (solução saturada de nitrato de magnésio). As amostras foram colocadas em saquinhos de chá de tãctel, com massa de 0,3127 g (M_C) e, então, imersas em 30 mL de cada solução descrita, a 25°C por 6 horas, para os pellets, e 12 horas, para os filmes. O excesso de solução das amostras, após a imersão, foi escorrido por ação gravitacional, em temperatura ambiente, por 30 min. Após, as amostras foram pesadas (M_{INT}). Posteriormente, foram secas a 60°C, durante 12 horas,

condicionadas em 53% de UR e pesadas (M_S). A massa do saquinho de chá intumescido (M_{CINT}), também foi determinada. As análises foram realizadas em triplicata.

A quantificação do grau de intumescimento foi dada pela equação (2):

$$GI = \frac{M_{INT} - M_{CINT} - M_I}{M_I} \quad \text{Equação (2)}$$

Para calcular a fração gel (FG) foi usada a equação (3):

$$FG = 100 * \frac{M_S \cdot M_C}{M_I} \quad \text{Equação (3)}$$

Foi determinada a cinética de intumescimento para as amostras em formato de pellets, fazendo registros do GI de 30 em 30 minutos, até duas horas de análise e, posteriormente, de duas em duas horas, até obtenção do equilíbrio, conforme descrito por Kipcak et al. (2014). Para o cálculo dos parâmetros cinéticos, n (exponencial de difusão do solvente nos hidrogéis) e k (constante de intumescimento que varia conforme o material e estrutura da rede do hidrogel) foi utilizada a lei de Fick, que considera o intumescimento do material em determinado tempo (I_t) e o intumescimento no equilíbrio (I_e), descrito pela equação 4:

$$F = \frac{I_t}{I_e} = k * t^n \quad \text{Equação (4)}$$

A exponencial de difusão foi obtida através da plotagem de dados de $\ln F - \ln I_t$ em região em que o grau de intumescimento ainda não atingiu o equilíbrio (KIPCAK et al., 2014).

4.3.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Em um tubo acrescentou-se 0,50 g de pellets ou filmes e 10 mL de solução de KCl 1 M. Em outro tubo acrescentou-se 0,50 g de pellets ou filmes e o mesmo volume de água destilada. Os procedimentos foram realizados em triplicata e as soluções permaneceram em repouso por 24 h. Posteriormente, foram feitas medidas de pH e calculou-se o PCZ utilizando a equação 5 (BENITES; MENDONÇA, 1998):

$$PCZ = 2 \text{ pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O} \quad \text{Equação (5)}$$

4. 3. 6 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

As amostras pelletizadas foram previamente condicionadas em umidade relativa de 0% (cloreto de cálcio), por 48 horas a 25°C. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier, atingindo número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução espectral de 4 cm^{-1} , com auxílio do espectrofotômetro FT-IR 8300 da marca Shimadzu (Kyoto, Japão). Foram realizadas 200 varreduras em cada amostra. A análise foi realizada no departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

4. 3. 7 Propriedades mecânicas de tração

As amostras dos filmes foram cortadas, em dimensões de 100 mm x 25 mm, acondicionadas em ambiente com umidade relativa de 53% (solução saturada de nitrato de magnésio), por 48 horas a 25°C. Posteriormente, estas foram ajustadas às garras pneumáticas do texturômetro modelo TA TX2i (Stable Micro Systems, Surrey, Inglaterra) e o teste foi realizado conforme o método da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-00, 2001). A distância entre as garras era de 50 mm e a velocidade de tração de 50 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Foi determinada a força máxima (MPa), o alongamento na ruptura (%) e o módulo de Young (MPa). As análises foram realizadas em quintuplicatas. A análise foi desenvolvida no Laboratório de Análise de Alimentos do Departamento de Ciências de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina.

4. 3. 8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada, em amostras de filmes, para determinação da microestrutura e comparação entre os tratamentos. Primeiramente, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido (para congelamento rápido) e, depois, fraturadas com auxílio de pinças de aço inoxidável, sendo depois mantidas em dessecador com cloreto de cálcio (~0% URE), para secagem, por 48 horas. Posteriormente, as amostras foram revestidas com ouro, com um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050 e observadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI Quanta 200 (Thermo Fischer Scientific, Oregon, EEUU) para obtenção de micrografias de superfície, com resolução de 800x e de fratura, com resolução de

1600x. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina.

4.3.9 Isotermas de sorção

Os filmes foram cortados em formato circular (aproximadamente 0,7 g) e, após condicionamento em dessecador com cloreto de cálcio (UR ~ 0%) por 48 h, foram colocadas no equipamento Aqua Sorp Isotherm Generator (Decagon Devices – EUA). O conteúdo de umidade das amostras em equilíbrio foi calculado através da secagem em estufa, com circulação de ar, à 100°C por 24 horas, sendo expresso em g de água por g de massa seca. A análise foi realizada em triplicata e as curvas de adsorção foram ajustadas ao modelo de Guggenheim, Anderson e De Bôer (GAB), equação 6, e plotadas em umidade no equilíbrio (X_e) x atividade de água (A_w).

$$X_e = \frac{C * K * X_m * A_w}{[(1 - K * A_w) * (1 - K * A_w + C * K * A_w)]} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde: X_m é o teor de água na monocamada e C e K são constantes de adsorção relacionadas as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subsequentes.

4.3.10 Análises estatísticas

As análises foram estudadas a partir do teste de Tukey ao nível de significância de 0,05 com auxílio do software Origin® 9.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos pellets

5.1.1 Porosidade, expansão e tamanho dos poros

A expansão radial dos pellets não variou significativamente entre as amostras, enquanto a porosidade da amostra A/C/T diferiu de todas as demais. Também houve diferença estatística de porosidade entre as amostras A/T e A/C, podendo-se inferir que o uso de CMC provoca alterações na porosidade do material (Tabela 5. 1). Segundo Karathanos e Saravacos (1993), a extrusão tem influência sobre a porosidade de materiais amiláceos, sendo extremamente sensível ao aumento da velocidade da rosca, temperatura do tambor e diminuição do teor de umidade.

Tabela 5. 1 – Expansão radial, porosidade, poros abertos e poros fechados dos pellets de hidrogéis.

| Tratamento | Expansão radial | Porosidade (%) | Poros abertos (%) | Poros fechados (%) |
|-------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|
| A | 3,71 ± 0,51 a | 7,89 ± 1,41 ab | 5,53 ± 1,35 a | 2,38 ± 1,56 a |
| A/T | 3,92 ± 0,34 a | 7,12 ± 1,54 a | 6,43 ± 1,67 a | 0,69 ± 1,64 a |
| A/C | 3,93 ± 0,42 a | 9,34 ± 1,71 b | 7,85 ± 1,12 b | 1,49 ± 1,86 b |
| A/C/T | 3,96 ± 0,40 a | 11,72 ± 1,34 c | 9,73 ± 0,98 c | 1,99 ± 1,14 b |

Resultados expressos em média ± desvio padrão.

^{a,b} Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$), de acordo com teste de Tukey.

Contudo, as amostras foram processadas nas mesmas condições, portanto, os componentes das formulações tiveram suma importância diante da porosidade (BABIN et al., 2007). Tanto a expansão, como a porosidade, são consequência da evaporação da água após a saída do material da matriz e dependem da resistência do material à força exercida pelo vapor de água. Os valores de porosidade foram baixos, se comparados aos relatados por Chanvrier et al. (2015), que determinaram porosidade acima de 85% em amostras extrusadas de amido de arroz. Estas diferenças podem ser resultado das diferenças nas matérias-primas e condições de processamento.

As amostras de A e A/T, semelhantes entre si, foram diferentes estatisticamente das amostras A/C e A/C/T em relação a proporção de poros abertos. Considerando a proporção de poros fechados as amostras que apresentavam CMC em sua composição foram diferentes das

demais amostras analisadas. Os poros podem ser classificados a partir da sua acessibilidade ao fluido externo. Poros fechados são poros inacessíveis ao fluido externo e isolados de outros poros, já poros abertos possuem um canal de comunicação com a superfície externa do sólido. Os poros fechados são responsáveis por afetar a densidade, elasticidade e resistência mecânica do material. Os poros abertos são relevantes no estudo de processos com transporte de fluidos e adsorção de gases (AUGUSTO; PACIORNIK, 2018).

A proporção de poros abertos da amostra A/C/T indica que, possivelmente, haverá maior transporte de fluidos neste material, em relação as demais amostras analisadas, o que pode ser interessante para seu uso como adsorvente de exsudado de feridas em processos de cicatrização, pois o hidrogel poderia manter a ferida seca enquanto faria o transporte de fluidos e de gases, auxiliando na em uma cura mais rápida (KAMOUN; KENAWY; CHEN, 2017). Hidrogéis com estruturas porosas são interessantes para diferentes aplicações (MARTINS et al., 2015), pelos impactos que os poros têm na adsorção e liberação de moléculas e em outras propriedades, mas não foram encontrados estudos com materiais a base de amido de mandioca ou CMC.

Observa-se que a maior proporção de poros fechados foi visualizada nos pellets A contribuindo para confirmar que estas amostras tinham a maior densidade conforme pode ser visualizado na Figura 5. 1. Pode-se visualizar que nos pellets A/C/T há a presença de poros abertos e estrutura com menor densidade. Também é possível verificar que as amostras com reticulante TMFS apresentaram pontos mais densos, que podem ser resultados da presença de ligações cruzadas.

A distribuição do tamanho dos poros nos pellets indicou que a amostra A apresentou maior proporção de poros com tamanhos menores que 0,10 mm, sendo que 46% dos poros tinham tamanho de 0,089 mm (Figura 5. 2). As amostras A/T e A/C apresentaram melhor distribuição do tamanho dos poros na estrutura do material. Contudo, A/T apresentou, aproximadamente, 5% de poros maiores que 0,7 mm, e A/C não apresentou poros maiores que 0,6 mm em sua estrutura. A maior proporção de poros nos pellets A/C/T foi visualizada em tamanhos de 0,25 e 0,40 mm, tendo a menor proporção de poros menores que 0,01 mm se comparado com as demais amostras.

Segundo Yacob e Hashim (2014) os hidrogéis com estrutura mais densa e mais apertadas, como o caso do hidrogel de A deste trabalho, apresentam maior proporção de poros de tamanho menor, pois a rigidez do material dificulta a mobilidade das cadeias poliméricas e poderá minimizar sua capacidade de adsorção de água.

Figura 5.1 - Representação da imagem 3 D da porosidade dos pellets de hidrogéis.

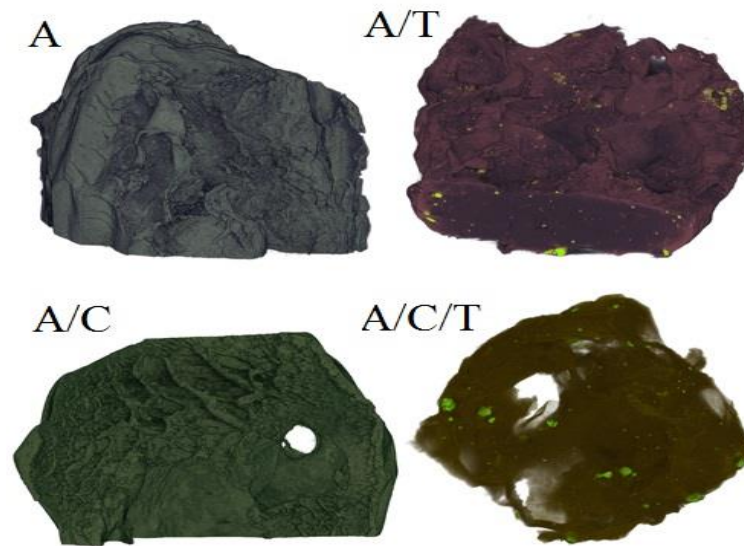
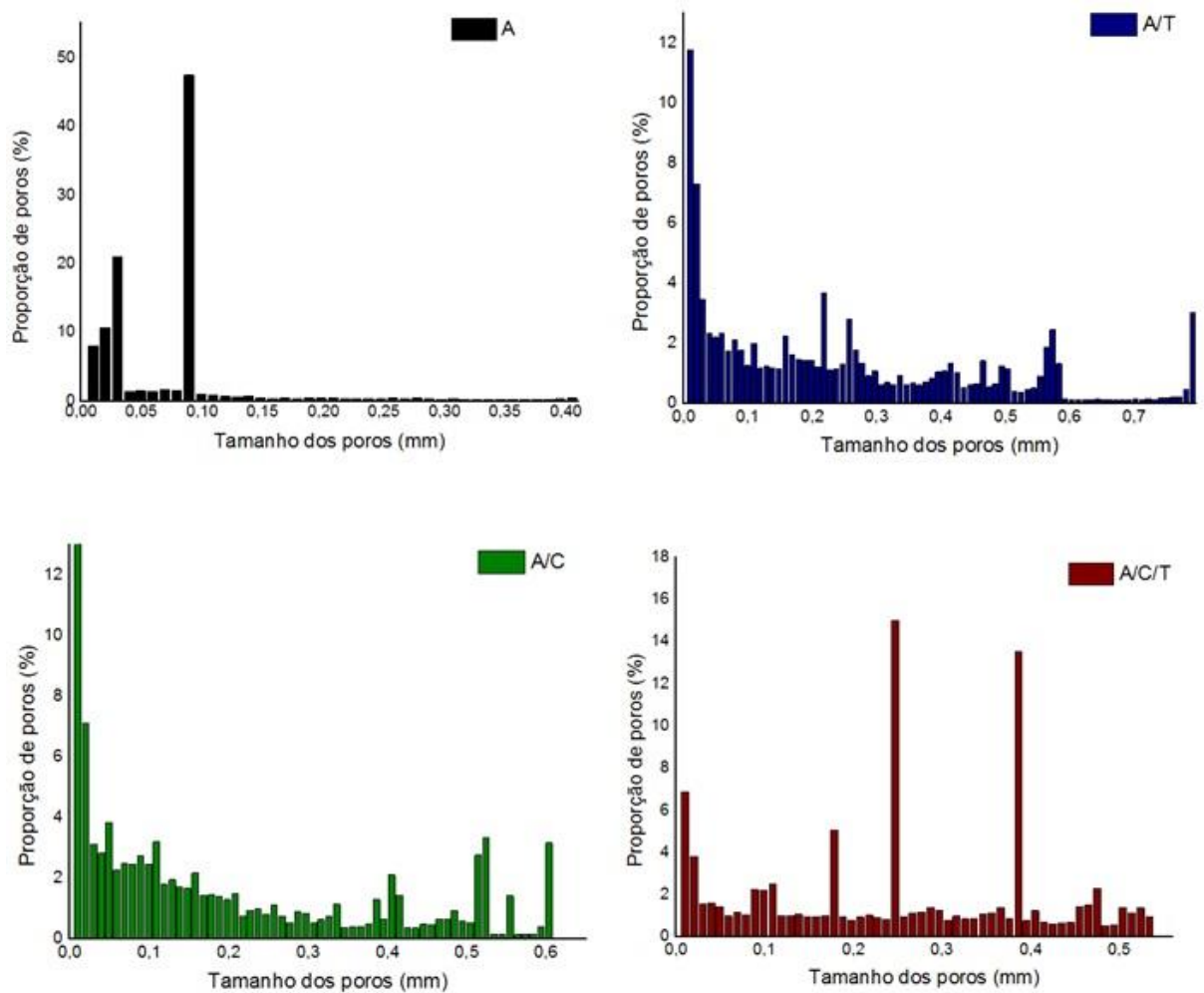


Figura 5.2 – Relação da proporção de poros (%) e tamanho dos poros (mm) nas estruturas dos pellets.



5. 1. 2 Teor de fósforo e grau de substituição

O teor de fósforo e o grau de substituição dos pellets indicaram que, como era esperado, os hidrogéis A/T e A/C/T apresentaram maior teor de fósforo e valores superiores de grau de substituição, quando comparados aos tratamentos A e A/C (Tabela 5. 2). Os teores de fósforo de A e A/C não diferiram significativamente, o mesmo acontecendo com os de A/T e A/C/T. Neste último caso, significa que a presença de CMC não afetou o grau de fosfatação.

Tabela 5. 2 – Teor de fósforo e grau de substituição (DS) dos pellets.

| Tratamentos | Teor de Fósforo (%) | DS |
|--------------|---------------------|-----------------|
| A | 0,024 ± 0,00 a | - |
| A/T | 0,940 ± 0,02 b | 0,050 ± 0,001 a |
| A/C | 0,027 ± 0,00 a | - |
| A/C/T | 0,930 ± 0,02 b | 0,050 ± 0,001 a |

Resultados expressos em média ± desvio padrão.

^{a,b} Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$), de acordo com teste de Tukey.

O teor de fósforo e o grau de substituição são dependentes da concentração de NaOH, pH e da temperatura em que a reação de fosforilação ocorre (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010). O grau de substituição é importante por ser indicativo do grau de reticulação no hidrogel, ou seja, quanto maior este valor, maior a ocorrência de ligações cruzadas a partir do enxerto de grupos fosfatos na cadeia do amido (MANOI; RIZVI, 2010). Segundo Sang et al. (2010), a formação de ligações cruzadas amido-fosfato-amido acontece, em maior proporção, em meios com o pH entre 9 e 12, como é o caso do presente estudo.

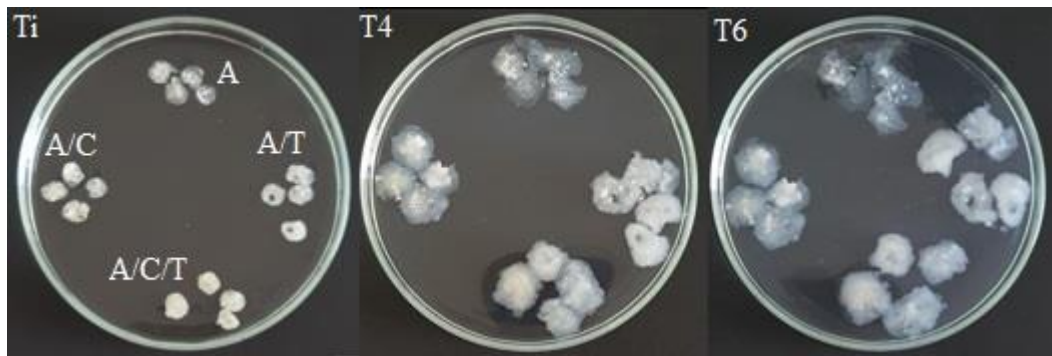
Os teores de fósforo e DS apresentados pelos hidrogéis A/T e A/C/T mostraram que o processo de extrusão reativa foi eficiente para promover a modificação dos polímeros. Manoi e Rizvi (2010) obtiveram teor de fósforo e DS similares (0,92% e 0,05, respectivamente) na extrusão de amido de trigo com pH de aproximadamente 11, porém, empregando teor de TMFS mais elevado (9% em relação ao amido). Nabeshima e Grossmann (2001) determinaram valor de DS menor ($5,26 \times 10^{-4}$) em amido de mandioca extrusado com 0,075% de TMFS, enquanto Seker e Hanna (2006), também empregando extrusão reativa, obtiveram teor de fósforo de 0,5% com o uso de 15% de TMFS.

Não se tem conhecimento de estudos de reticulação de misturas de amido e CMC empregando TMFS e extrusão reativa.

5. 1. 3 Grau de intumescimento (GI) e fração de gel (FG)

O tempo para análise do grau de intumescimento dos pellets foi determinado através da observação visual das amostras submersas em água destilada. Assim, 6 h foram consideradas como tempo limite para que o material permanecesse estruturado. Os pellets A, que continham apenas amido, foram os que primeiro começaram a se desestruturar, enquanto que as outras amostras mantiveram a forma (Figura 5. 3). Hirsch e Kokini (2002) reportaram que o amido reticulado torna-se mais rígido, mantendo a estrutura mesmo durante o intumescimento, assim como, De Miguel, Rieumajou e Betbeder (1999) observaram que alta taxa de reticulação pode facilitar o intumescimento devido ao aumento na rigidez do material.

Figura 5. 3 – Aparência dos pellets no tempo inicial (Ti), após quatro horas (T4) e após seis horas (T6) de contato com a água destilada.



O GI dos pellets apresentou diferenças estatísticas entre as amostras e, para a mesma amostra, entre os diferentes pHs (Tabela 5. 3). Os hidrogéis sensíveis a mudanças de pH e temperatura têm sido estudados devido ao emprego de materiais inteligentes em tratamento de água e efluentes industriais, liberação controlada de drogas e membranas de separação (RUBIRA et al., 2009). Liang et al. (2019) descreveram que a resposta do hidrogel em pH próximo ao encontrado em tecidos normais e na corrente sanguínea (pH = 7,4) é de suma importância para uso deste material em sistema de liberação de medicamentos e curativos.

Em pH 7, todos os tratamentos diferiram entre si. Observa-se, que a inclusão de CMC, em A/C, ocasionou um aumento no GI em comparação com A, indicando que, de alguma maneira, a goma reforçou a estrutura dos pellets. Já o efeito da reticulação, promovida pela adição de TMFS, foi diferente em amostras que continham ou não CMC. Comparando A/T com A, verifica-se que o GI foi maior em A/T, o que pode ser atribuído à reticulação, aumentando a capacidade de intumescimento do material. Por outro lado, comparando A/C/T com A/C, o efeito foi contrário, indicando que o reforço da estrutura, via reticulação, ocasionou diminuição

do GI. Esses dois efeitos contrários são possíveis e dependem do grau de reticulação e da matriz polimérica.

Tabela 5. 3 – Grau de intumescimento e ponto de carga zero (PCZ) dos pellets em diferentes pHs com 6 horas de intumescimento.

| Tratamentos | Grau de intumescimento | | | pH - PCZ |
|--------------|------------------------|----------------|----------------|----------|
| | pH 2 | pH 7 | pH 13 | |
| A | 2,59 ± 0,13 aA | 2,62 ± 0,12 aA | 3,59 ± 0,23 aB | 9,91 |
| A/T | 3,01 ± 0,11 abA | 3,16 ± 0,24 bA | 5,43 ± 0,16 bB | 9,65 |
| A/C | 2,93 ± 0,24 abA | 4,42 ± 0,13 dB | 4,02 ± 0,47 aB | 2,90 |
| A/C/T | 3,26 ± 0,24 bA | 3,68 ± 0,13 cA | 6,24 ± 0,45 bB | 3,20 |

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p \leq 0,05$), de acordo com o teste de Tukey. Letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferenças significativas entre os pHs.

O aumento do grau de intumescimento na amostra A/T em relação à amostra A, deve-se à reação do amido com trimetafosfato de sódio (TMFS), abrindo a estrutura do anel de TMFS e promovendo a reticulação com outra molécula de amido (LIM; SEIB, 1993) e, conseqüentemente, introduzindo grupos fosfatos carregados negativamente o que diminuiu as ligações de hidrogênio entre moléculas adjacentes e contribuiu para aumentar a proporção de ligação cruzada e a resistência do material à ruptura (O'BRIEN; WANG, 2009; ZHANG et al., 2015). Sendo assim, pode haver aumento do intumescimento devido a penetração de moléculas de água que permaneceram sorvidas sem que haja mudança estrutural (SEKER; HANNA, 2006). Já no caso da diminuição do GI em A/C/T em relação a A/C, em pH 7, pode ter ocorrido um grau maior de interação, dificultando o intumescimento.

Para o pH 2, houve diferença apenas entre os tratamentos A e A/C/T. Em pH 13, os tratamentos A e A/C foram semelhantes, mas distintos dos tratamentos A/T e A/C/T, que foram semelhantes entre si.

A análise do mesmo tratamento, nos diferentes pHs, indicou que houve aumento no intumescimento dos pellets A, A/T e A/C/T apenas quando utilizado o meio com pH 13. Já a amostra A/C apresentou menor GI, quando analisada em pH 2.

Um dos fatores que podem influenciar o processo de sorção é o pH do ponto de carga zero (pH PCZ) do material, devido a ser possível estimar a carga da superfície do adsorvente em função do pH. No pH PCZ o material apresenta concentrações negativas e positivas iguais na superfície do material, portanto, não ocorrem processos de atração e repulsão entre as cargas do material e da solução adsorvente. Contudo, se o pH da solução for maior que o pH PCZ a

carga na superfície do hidrogel será positiva. Caso o pH da solução seja menor do que o pH PCZ a superfície do material apresentará carga negativa (FAGNANI et al., 2017).

O comportamento semelhante de intumescimento na amostra A/T e A, em pH 2 e pH 7, pode ser explicado devido à presença de cargas positivas em sua superfície, que provoca repulsão e diminui o intumescimento, se comparado ao intumescimento em meio básico pois, neste caso, para a amostra A/T, os grupos fosfato tornam-se ionizados e as forças repulsivas eletrostáticas causam um aumento no intumescimento, enquanto que a superfície da amostra A torna-se negativa que pode atrair prótons da solução (BEJENARIU et al., 2009). Estes autores relataram resultados semelhantes, quando observado o intumescimento em amostras de goma xantana reticulada com TMFS.

A amostra A/C apresentou redução no intumescimento em pH 2, o que pode ser explicado em função de que, nesse pH, as carboxilas da CMC encontram-se protonadas, neutralizando a repulsão que ocorre em pHs mais altos. Zhang et al. (2015) descreveram que, em pH abaixo de 5, houve menor intumescimento, em microgéis de carboximetilamido, devido à formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, dificultando a entrada da solução. Com o aumento do pH, pode ocorrer a ionização dos grupos carboxílicos, que passam a atuar na estrutura através de repulsão eletrostática forte, aumentando o relaxamento da rede polimérica e, conseqüentemente, aumentando o intumescimento.

Os hidrogéis A/C/T apresentaram pH PCZ semelhante aos hidrogéis A/C, indicando que a CMC atuou fortemente nas cargas do material em soluções com diferentes pHs. O aumento do intumescimento em pH 13 para esta amostra deve-se a desprotonação dos grupos carboxílicos que provocam repulsão entre as cadeias poliméricas e contribuem para o intumescimento do hidrogel.

O maior intumescimento dos materiais que possuem CMC pode ser resultado, também, da maior proporção de poros abertos determinados para estas amostras o que permite a conexão dos poros com o fluido adsorvente. Observa-se que a maior densidade da amostra A contribuiu para o menor intumescimento deste material se comparado aos demais. Yacob e Hashim (2014) descreveram que os poros do hidrogel podem sofrer alterações conforme o pH do meio como resultado de forças atrativas e repulsivas das cadeias poliméricas. Este fato pode afetar o intumescimento dos materiais porosos em soluções em que o material se encontra protonado ou desprotonado.

Segundo Tao et al. (2016) as propriedades de intumescimento e difusão nos hidrogéis são extremamente importantes devido à influência no comportamento de liberação controlada de drogas e ingredientes alimentares

Os resultados de fração de gel foram superiores a 90% (Tabela 5. 4), demonstrando que houve pouca dissolução dos materiais. Segundo Nieuwenhove et al. (2016) uma fração de gel maior que 85% indica que houve reticulação eficiente no material.

Tabela 5. 4 – Fração de gel dos pellets em diferentes pHs.

| Tratamentos | Fração de Gel (%) | | |
|-------------|-------------------|------------------|-----------------|
| | pH 2 | pH 7 | pH 13 |
| A | 95,75 ± 2,08 aA | 94,70 ± 1,98 abA | 95,29 ± 1,22 aA |
| A/T | 96,20 ± 2,27 aB | 93,02 ± 0,32 aAB | 91,06 ± 1,38 aA |
| A/C | 98,86 ± 3,14 aA | 98,53 ± 2,07 bA | 93,18 ± 4,27 aA |
| A/C/T | 100,12 ± 0,82 aC | 95,66 ± 1,77 abB | 91,26 ± 1,65 aA |

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p \leq 0,05$), de acordo com o teste de Tukey. Letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferenças significativas entre os pHs.

Em pH 7, a fração de gel foi diferente apenas entre os tratamentos A/T e A/C. Enquanto, em pHs 2 e 13, não houve diferenças entre as amostras. Por outro lado, analisando o efeito do pH, a fração de gel de A/T foi menor em pH 13, em comparação com a de pH 2 e, a de A/C/T, diminuiu com o aumento do pH (Tabela 5. 4).

Pode ser observado que, nestas amostras, houve aumento do intumescimento em pH básico (Tabela 5. 4), que foi atribuído à repulsão entre os grupos fosfato carregados negativamente nesta condição. Essa repulsão diminuiu a interação entre as cadeias poliméricas, facilitando a dissolução e, conseqüentemente, diminuindo a fração de gel.

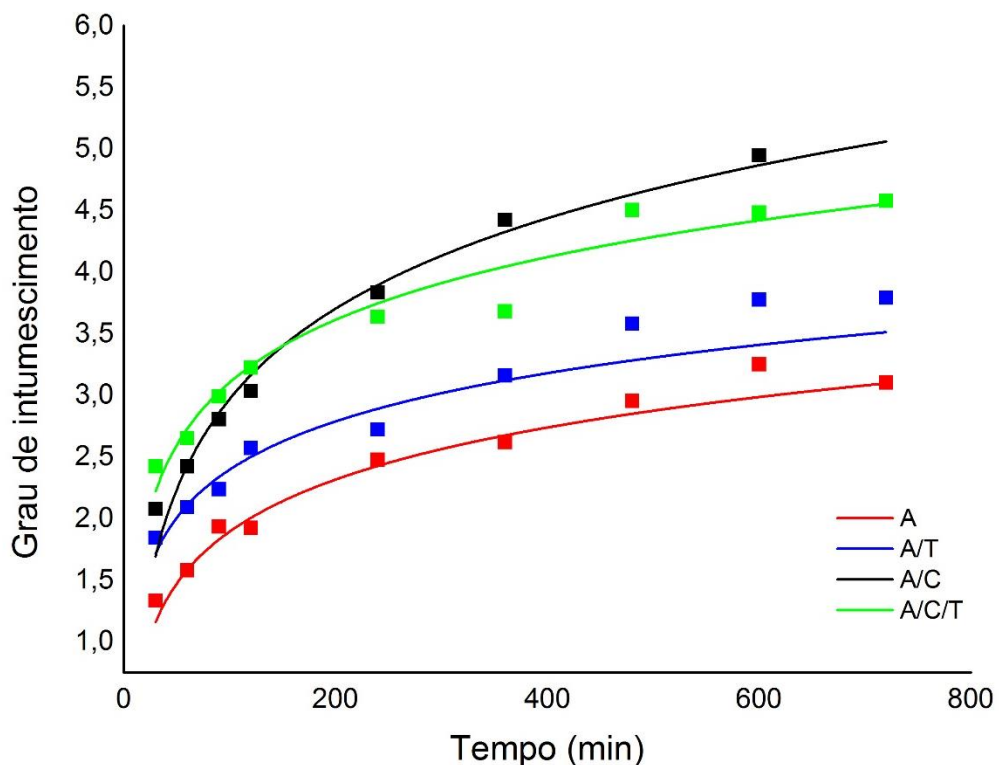
5. 1. 4 Cinética de intumescimento

O grau de intumescimento dos pellets demonstrou rápido aumento, até 400 min de análise, posteriormente, aumentando, gradativamente, até entrar em equilíbrio, em torno de 720 min após a imersão do material em água destilada (Figura 5. 4). Os pellets A e A/T apresentaram menor grau de intumescimento, quando comparados aos pellets A/C e A/C/T, durante toda a cinética, sendo que o tratamento A/C apresentou aumento do intumescimento, a partir de aproximadamente 180 min, superando todos os demais.

O intumescimento de um hidrogel ocorre através de forças físicas e químicas que induzem a entrada de líquido na matriz polimérica. No princípio, o processo é governado por forças de difusão, sendo a água sorvida por grupos hidrofílicos. Dessa forma, o tipo e a proporção de reticulação do material é de suma importância, para determinar como será feito o processo de difusão. No início, há rápida sorção de água, devido ao grande espaço livre entre

as cadeias reticuladas. Após, a taxa de sorção diminui, porque as moléculas não podem se ligar nos pontos de reticulação, que funcionam como barreiras, levando o material ao equilíbrio (FLORY, 1953; ZHENG et al., 2007). O tempo necessário para o hidrogel entrar em equilíbrio depende da densidade de reticulação e, também, da composição química, que determina características como hidrofobicidade, carga e interações intermoleculares (KIRSCHNER; ANSETH, 2013).

Figura 5. 4 – Cinética de intumescimento dos pellets em pH 7.



Na Figura 5. 4 observa-se que o pellet sem reticulação, A, foi o que apresentou a menor taxa de intumescimento durante o processo. Isso pode estar relacionado com uma estrutura aparentemente mais vítrea e compacta (Figura 5. 1). Ao contrário, os hidrogéis A/C e A/C/T apresentaram maior taxa de intumescimento, devido à estabilidade e integridade da estrutura que mantém a água no material, sendo interessantes para aplicação em engenharia tecidual, cicatrização de feridas e liberação de fármacos, conforme ressaltado por Gulrez, Al-Assaf e Phillips (2011) e Gao et al. (2014).

O grau de intumescimento é um processo de difusão, podendo ser seguido por processo de relaxamento, ou seja, primeiramente, a água difunde-se pela estrutura do hidrogel, fator dependente da temperatura, densidade de reticulação e extensão de porosidade. Posteriormente, as cadeias poliméricas podem relaxar, diminuindo a taxa de intumescimento do material

(OTTENBRITE; PARK; OKANO, 2010). O tipo de difusão é analisado através da relação $\ln F$ x $\ln t$ (Figura 5. 5), em que se obtém o valor de n (expoente difusional) e k (constante de difusão) (Tabela 5. 5).

Figura 5. 5 – Curvas de $\ln F$ vs $\ln t$ para os pellets em pH 7.

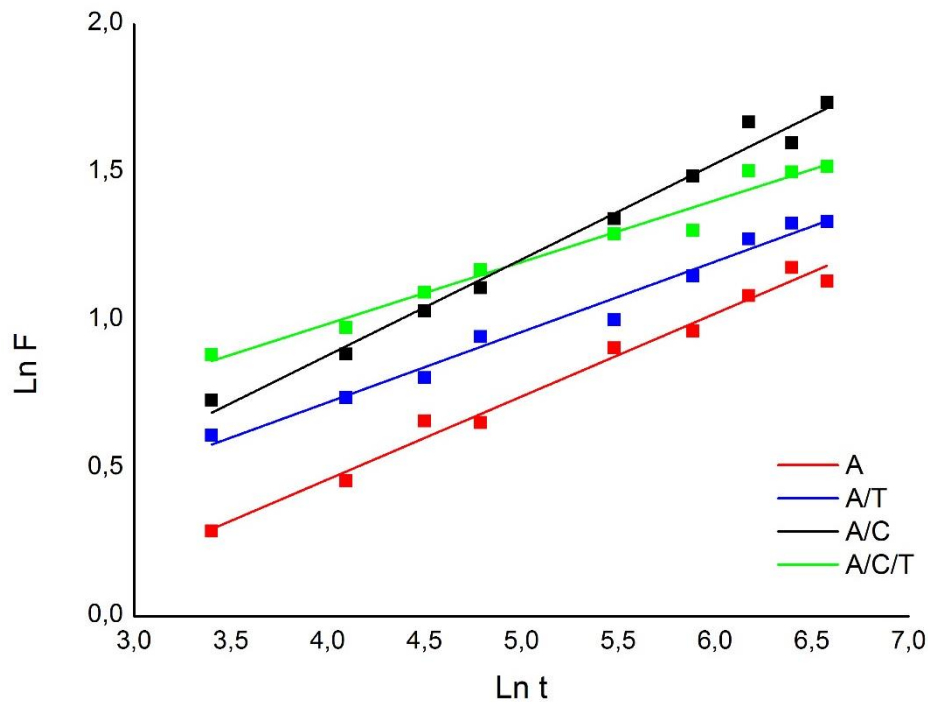


Tabela 5. 5 – Expoente difusional (n), constante de difusão (k) e coeficiente de determinação (R^2) obtidos da cinética de intumescimento dos pellets.

| Coeficientes | A | A/T | A/C | A/C/T |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| n | $0,280 \pm 0,01$ | $0,238 \pm 0,01$ | $0,324 \pm 0,01$ | $0,209 \pm 0,01$ |
| k | $-0,658 \pm 0,07$ | $-0,229 \pm 0,07$ | $-0,413 \pm 0,07$ | $0,153 \pm 0,07$ |
| R² | 0,983 | 0,976 | 0,984 | 0,969 |

Durante o intumescimento dos hidrogéis, são descritos três tipos de difusão distintas: quando $n = 0,5$ indica mecanismo de difusão Fickiana (Caso I), no qual a taxa de difusão é muito menor que a taxa de relaxamento do material. Se $n = 1$ há o Caso II, no qual o processo de difusão é mais rápido que o processo de relaxamento. Caso n esteja entre 0,5 e 1,0 o processo é classificado como não Fickiano, no qual a difusão e o relaxamento apresentam velocidades semelhantes (KHARE; PEPPAS, 1995; LIN; YU; YANG, 2005; CRANK, 1975). Em alguns casos, podem ser determinados valores n menores que 0,5, como ocorreu neste trabalho, para todos os tratamentos. Nestas condições, a taxa de penetração da água é muito lenta se

comparada com a taxa de relaxamento da cadeia de polímeros, sendo classificada como difusão Fickiana e comportamento “quasi Fickiano” (WANG; WU; LIN, 2008; GANJI; VASHEGHANI-FARAHANI; VASHEGHANI-FARAHANI, 2010).

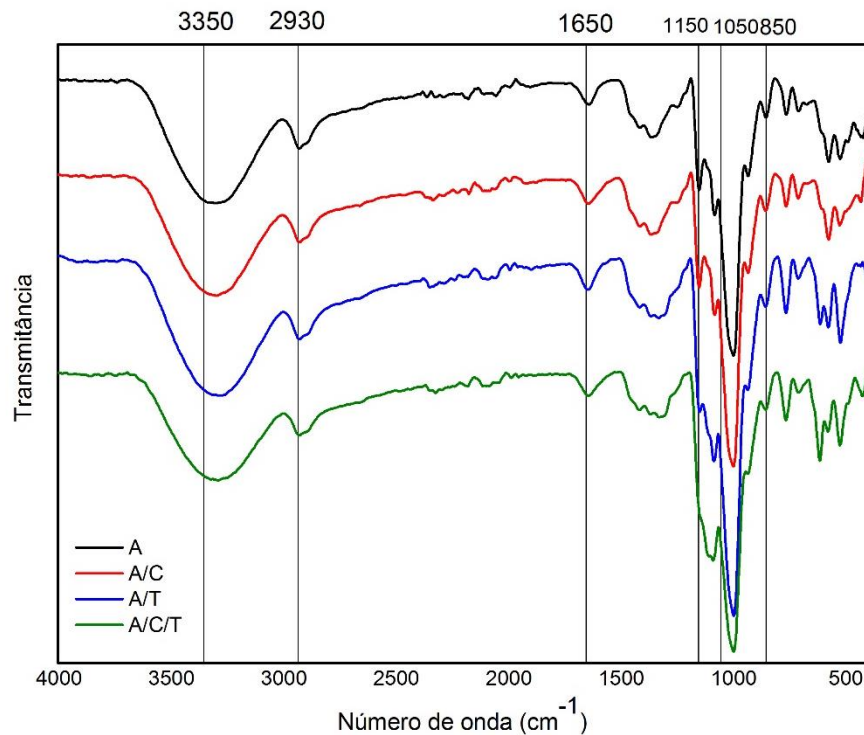
Khare e Peppas (1995) descrevem que o comportamento do hidrogel durante o intumescimento é afetado pela ionização de grupos funcionais presentes na composição do material. No presente estudo, o TMFS pode provocar ligações cruzadas e, também, repulsão das cadeias e expansão do hidrogel, auxiliando na lenta difusão das moléculas de água e no relaxamento da estrutura, o que influencia no menor valor de n para os tratamentos A/T e A/C/T comparado aos demais. Hidrogéis de goma dextrana reticulada com epicloridrina e N, N-metilenobisacrilamida apresentaram valores de n menores que 0,5 e os autores concluíram que a presença de íons no solvente pode ter afetado o processo de difusão (DENIZLI et al., 2004).

O valor de k é obtido a partir do coeficiente linear da reta, portanto não leva em consideração o tipo de mecanismo de difusão. A equação 4 é responsável por descrever os estágios iniciais, até 60% da curva cinética do grau de intumescimento, sendo imprescindível, para esta descrição, o valor do coeficiente de determinação (AOUADA et al., 2009) que, neste trabalho, variou de 0,969 até 0,984.

5. 1. 5 FTIR

A análise de FTIR indica as bandas relativas à estrutura molecular dos hidrogéis, sendo de suma importância para identificar ligações cruzadas (FALSAFI et al., 2019). Os espectros de FTIR da amostra de amido extrusado e amido extrusado com CMC e TMFS estão representados na Figura 5. 6. Observa-se bandas, em todas as amostras, em número de onda ao redor de 3350 cm^{-1} atribuídas à vibração de alongamento de OH comum na estrutura do amido e da CMC. Na amostra A/C/T, a redução da intensidade desta banda pode indicar a reação com grupos fosfato. A banda próxima a 2900 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico do C-H de grupos metilas, muito presente em amostras de amido. A banda característica do estiramento assimétrico do grupo COO^- fica próxima a 1620 cm^{-1} e pode ser ocultada pela banda de água, em 1650 cm^{-1} , portanto, na amostra A e A/T esta banda indica a água presente na composição molecular, e nas amostras A/C e A/C/T pode indicar a presença do grupo carboxílico. Foi possível verificar a banda do alongamento de ligações C-O e C-C do anel de glicose, em 1150 cm^{-1} (SECHI; MARQUES, 2017; FALSAFI et al., 2019).

Figura 5. 6 – Espectros de FTIR dos pellets.



A banda encontrada entre 1050 e 1020 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento de COH representativo de álcoois, e pode indicar a deformação axial de COC de éteres, podendo representar a ligação entre as cadeias moleculares durante a extrusão (DETDUANGCHAN; SRIDACH; WITTAYA, 2014). Na região de 850 cm^{-1} observa-se a banda característica da deformação angular de C-H.

As bandas específicas de grupos fosfatos não foram perceptíveis no espectro das amostras A/T e A/C/T, provavelmente devido ao número reduzido de fosfatos substituintes nas cadeias carbônicas. Sechi e Marques (2017), Li et al. (2009) e Gao et al. (2014) também relataram a não presença destas bandas, considerando a baixa proporção de fosfato usados para interligação. Essas bandas características, como a de alongamento de P=O, encontrada em 1214 cm^{-1} ; a de estiramento simétrico e assimétrico do grupo PO_2 , em 1129 cm^{-1} ; e a de ligação PO, em 889 cm^{-1} , (SHI; SHI; LI, 2014; DAI et al., 2011), podem estar encobertas por outras bandas, devido à semelhança de número de onda. Shalviri et al. (2010), estudando misturas de amido e xantana reticuladas com TMFS, relataram o aparecimento de uma nova banda em 1244-1266 cm^{-1} , que foi atribuída à ligação P=O em polissacarídeos com ligações cruzadas.

Também não foi observada banda próxima a 1750 cm^{-1} , relativa ao estiramento de C=O de carbonila de éster, que indicaria a ocorrência de ligação cruzada entre amido e CMC.

Isto pode, também, ser devido à ocorrência dessas ligações em baixa proporção, como já comentado por outros autores (VERONEZE et al., 2018).

5.2 Caracterização dos filmes

5.2.1 Grau de intumescimento (GI) e fração de gel (FG)

A análise visual dos filmes demonstrou que o material permanece intacto em até 12 horas de intumescimento (Figura 5.7). Percebe-se que, nas primeiras horas de intumescimento, há rápida sorção de água no material, visualizada pela diferença no tamanho dos filmes, o que, segundo Zheng et al. (2007) se deve ao espaço livre entre as cadeias dos componentes, que pode ser maior quanto maior a reticulação. Após este período, visualmente, não há diferenças no intumescimento.

Figura 5.7 – Aparência dos filmes no tempo inicial (Ti), após seis horas (T6) e doze horas (T12) de contato com a água destilada.



Em pH 7, o GI de A/C/T foi, aproximadamente, 50% superior ao de A/T (Tabela 5.6), reforçando a vantagem da matriz polimérica mista na reticulação com TMFS, que já havia sido verificada nos hidrogéis em forma de pellets. A capacidade de intumescimento dos filmes A/T foi menor se comparada aos filmes A/C e A/C/T, que apresentaram valores semelhantes para este parâmetro, em meio ácido. Em meio básico, não houve diferenças.

Os GI dos filmes não apresentaram diferenças significativas nos meios com pH 2 e pH 7. Entretanto, os filmes apresentaram aumento da capacidade de intumescimento no meio básico, de modo similar ao observado para os pellets.

Tabela 5. 6 – Grau de intumescimento e ponto de carga zero dos filmes em diferentes pHs com 12 horas de intumescimento.

| Tratamentos | Grau de intumescimento | | | pH - PCZ |
|-------------|------------------------|-----------------|-----------------|----------|
| | pH 2 | pH 7 | pH 13 | |
| A/T | 4,99 ± 0,03 aA | 4,71 ± 0,19 aA | 10,21 ± 1,46 aB | 4,02 |
| A/C | 5,71 ± 0,01 bA | 5,95 ± 0,46 abA | 12,53 ± 0,75 aB | 5,50 |
| A/C/T | 6,10 ± 0,31 bA | 6,81 ± 0,76 bA | 11,13 ± 0,44 aB | 4,50 |

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p \leq 0,05$), de acordo com o teste de Tukey. Letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferenças significativas entre os pHs.

O aumento do intumescimento em meio básico, nos tratamentos A/T e A/C/T, deve-se à ionização dos grupos fosfato introduzidos nas cadeias poliméricas, gerando forças eletrostáticas repulsivas que causam um aumento no intumescimento, conforme já explicado. No caso de A/C, a explicação do aumento do GI é similar, mas, neste caso, devido à ionização dos grupos carboxila da CMC.

Comparando o GI e o pH PCZ dos filmes com os dos pellets, verifica-se tendências similares quanto ao efeito dos tratamentos e do pH. Entretanto, os valores foram, geralmente, maiores no caso dos filmes. Vários fatores podem explicar essas diferenças: o tempo maior de hidratação (12 h para os filmes e 6 h para os pellets); possíveis diferenças na microestrutura, causadas pela moagem dos pellets, dissolução e secagem para a produção dos filmes; possível aumento de ligações cruzadas, durante a dissolução dos pellets, por reação com o TMFS residual.

A fração de gel não apresentou diferenças estatísticas, com exceção do estudo em pH 2, no qual a amostra A/T teve menor FG que as amostras A/C e A/C/T (Tabela 5. 7). A exposição do filme A/T a pH ácido, durante um tempo longo (12 h), ocasionou uma solubilização maior que a ocorrida nos outros tratamentos, indicando uma estrutura mais suscetível. Esse resultado de menor FG explica, em parte, o menor GI desta amostra, nesse pH (Tabela 5. 6).

Tabela 5. 7 – Fração de gel dos filmes em diferentes pHs.

| Tratamentos | Fração de Gel (%) | | |
|-------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| | pH 2 | pH 7 | pH 13 |
| A/T | 73,85 ± 2,72 aAB | 68,80 ± 4,96 aA | 81,65 ± 3,87 aB |
| A/C | 80,53 ± 2,36 bA | 73,85 ± 9,60 aA | 84,76 ± 2,81 aA |
| A/C/T | 80,81 ± 1,95 bA | 80,04 ± 5,59 aA | 90,84 ± 6,77 aA |

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p \leq 0,05$), de acordo com o teste de Tukey. Letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, indicam diferenças significativas entre os pHs.

No mesmo tratamento, o efeito do pH apresentou diferença significativa apenas para a amostra A/T, com aumento da FG em pH 13, em comparação ao pH 7 (Tabela 5. 7). Ou seja, num meio em que os grupos fosfato adicionados ao amido encontram-se ionizados negativamente, houve menor solubilização.

Comparando a FG dos filmes com a dos pellets verifica-se que, de um modo geral, a dos filmes foi menor, o que pode ser explicado pelos mesmos fatores que afetaram o GI.

5. 2. 2 Propriedades Mecânicas

Os filmes apresentaram diferenças significativas para os parâmetros mecânicos de tração (Tabela 5. 8). A maior tensão foi a do filme A/C e, a menor, a de A/T. Os filmes com a presença de CMC apresentaram-se mais resistentes devido à ocorrência de reticulação via interações (ligações de hidrogênio) entre as cadeias poliméricas. A ocorrência dessas interações entre o amido e a goma guar e CMC, durante a extrusão, já foram relatadas por Borries-Medrano et al. (2016) e Veronese et al. (2018), respectivamente. Também é possível que tenham ocorrido ligações cruzadas entre carboxilas da CMC e hidroxilas do amido, embora estas não tenham sido detectadas por FTIR.

Tabela 5. 8 – Tensão máxima, alongamento e módulo de Young dos filmes.

| Tratamento | Tensão Máxima (MPa) | Alongamento (%) | Módulo de Young (MPa) |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| A/T | 0,80 ± 0,05 a | 246,87 ± 21,52 c | 7,93 ± 1,37 a |
| A/C | 2,64 ± 0,49 c | 127,51 ± 13,74 a | 5,57 ± 1,06 a |
| A/C/T | 1,80 ± 0,40 b | 165,10 ± 14,30 b | 41,48 ± 4,21 b |

Os filmes A/C/T e A/T apresentaram menores valores de tensão máxima que o filme A/C talvez porque a densidade de reticulação não tenha sido suficiente para alcançar os mesmos efeitos. Detduangchan, Sridach e Wittaya (2014) observaram que filmes de amido de arroz reticulados com TMFS apresentaram valor maior de tensão máxima que filmes de arroz nativo. Também comentaram que, em altas concentrações de reticulantes, a limitação da mobilidade das cadeias de amido e espaços livres contribuem para diminuir a força e flexibilidade do material.

Bertuzzi, Gottifredi e Armada (2012) explicaram que o processo de secagem da solução filmogênica pode afetar as propriedades mecânicas, devido à lenta evaporação da água e estabilização das ligações cruzadas entre o amido e o reticulante. Esse fator pode ter

influenciado na menor tensão do filme com dois reticulantes (A/C/T), quando comparado ao filme A/C.

O alongamento auxilia no conhecimento da flexibilidade dos filmes e indica a extensibilidade do material (DETDUANGCHAN; SRIDACH; WITTAYA, 2014). O maior alongamento foi determinado para o filme A/T e, o menor, para o filme A/C, indicando que este tratamento apresentou maior proporção de ligações (interações) cruzadas, o que diminui a elasticidade do material. Wang, Liu e Wang (2016) relataram resultados semelhantes em amidos reticulados com TMFS e descreveram que a tensão máxima foi inversamente proporcional ao alongamento dos filmes.

O módulo de Young representa a relação entre a resistência à tração e a porcentagem de alongamento, sendo responsável por indicar a rigidez do filme (OLIVEIRA, 1996). O tratamento A/C/T foi o mais rígido e o A/C o menos rígido.

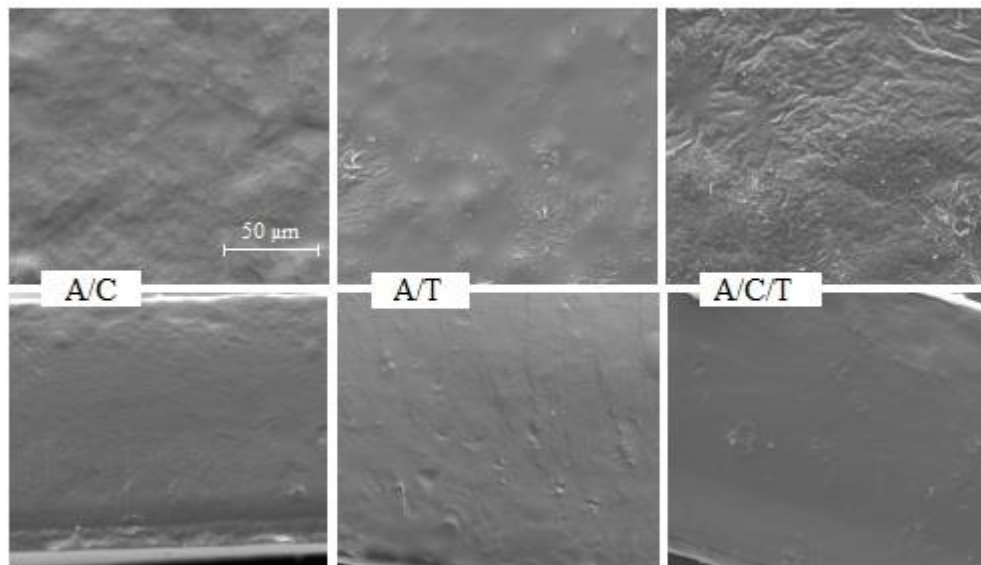
A exigência quanto às propriedades mecânicas de filmes depende das aplicações às quais se destinam. Conforme Gontard et al. (1993) uma alta resistência à tração pode ser característica desejada em filmes biodegradáveis, já, a elongação dependerá da aplicação do material. Se usado como hidrogel, visando a absorção e liberação de substâncias, as propriedades mecânicas caracterizadas neste trabalho ficam em segundo plano, pois o mais importante é a capacidade de intumescimento diante da reticulação utilizada.

5. 2. 3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície dos filmes apresentou-se irregular e com rugosidades, imagens superiores, sendo estas mais pronunciadas no tratamento A/C/T (Figura 5. 8). Os filmes A/T e A/C apresentaram pequenas rachaduras, imagens inferiores, que podem ser resultado do processo de secagem, durante a confecção do material.

Heinemann et al. (2017) também observaram rugosidade superficial em filmes de amido e CMC e justificaram que esta estrutura pode ser devida à retrogradação/cristalização parcial do amido durante a confecção dos filmes. Contudo, assim como relatado neste trabalho, estes autores obtiveram filmes de amido e CMC com uma única fase, indicando que há compatibilidade entre os constituintes. Os filmes de amido de mandioca e CMC produzidos por Tongdeesoontorn et al. (2011) apresentaram superfícies de fraturas homogêneas, semelhantes às observadas neste trabalho.

Figura 5. 8 – Micrografias de superfície (parte superior) e de fratura (parte inferior) dos filmes.

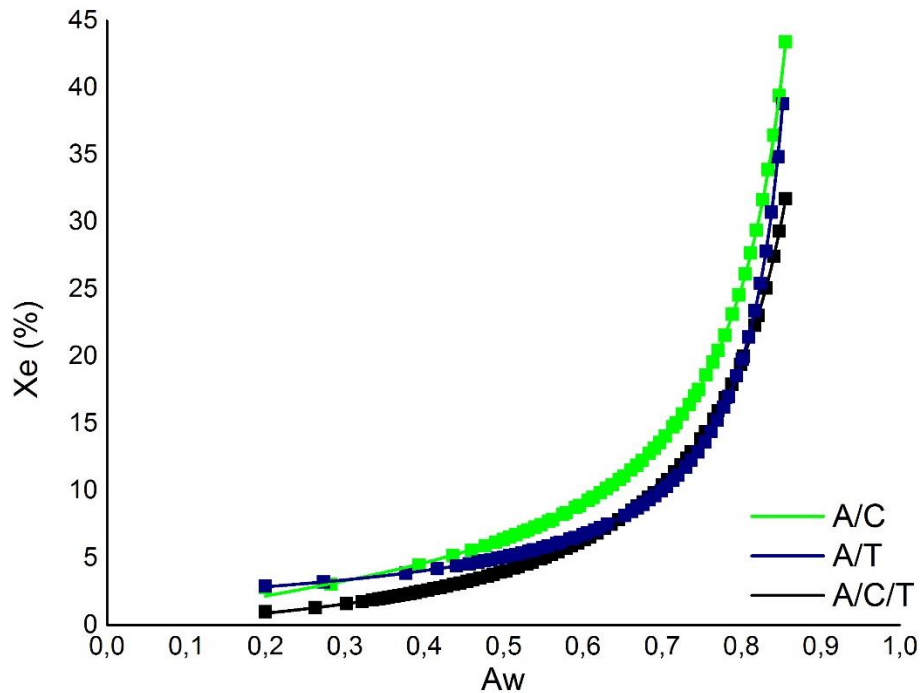


5. 2. 4 Isothermas

As curvas das isothermas dos filmes estão representadas na Figura 5. 9. O comportamento das curvas dos diferentes filmes foi semelhante, principalmente quando observadas as dos filmes A/T e A/C/T. Isothermas com comportamento semelhante foram relatadas por Enyinnaya Chinma et al. (2013) e Saberi et al. (2016) em filmes de amido e Aguirre-Loredo, Rodriguez-Hernandez e Velasquez (2017) em filmes de quitosana. Em A_w maior que 0,6 há um acentuado aumento na umidade do material. Conforme descrito por Saberi et al. (2016), em umidade relativa baixa, a água presente na estrutura é aquela fortemente adsorvida e, em umidades maiores, o inchaço na rede contribui para o aumento da umidade, resultado da característica hidrofílica do filme.

As isothermas são divididas em regiões, que descrevem o comportamento do material. Em A_w menor que 0,2, a adsorção de água ocorre na região da monocamada; na região de A_w entre 0,2 e 0,7, a adição de água ao material ocorre em camadas adicionais de adsorção e, em A_w superior a 0,7, há condensação da água nos poros do material podendo provocar posterior dissolução da estrutura (GHAYAL et al., 2013).

Figura 5.9 – Curvas de isotermas dos filmes ajustadas ao modelo GAB à 25°C.



Conforme Moreira et al. (2013) as isotermas de sorção são de suma importância para predição da vida útil de um material ou produto. A predição é realizada com a modelagem da curva de isotermas a partir de equações matemáticas. O modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e De Boer) possui três parâmetros e é considerado versátil para uma gama de produtos e materiais, podendo descrever a umidade relativa em atividades de água entre 0,10 e 0,90 (PENG et al., 2007).

As isotermas apresentaram bom ajuste à equação GAB, tendo valores de R^2 maiores que 0,99. Os valores de X_m , teor de umidade da monocamada, analisados por extrapolação, variaram de 2,27 a 4,47 (Tabela 5.9). Determinar este parâmetro é interessante, pois indica a quantidade de água fortemente adsorvida nos sítios das estruturas moleculares (GABAS et al., 2009). O maior valor de X_m foi determinado para o filme A/C. Essa característica pode ser resultado da higroscopicidade do amido e da CMC, que possuem hidroxilas e grupos carboxilas, respectivamente, nos quais podem ocorrer ligações de hidrogênio com a água (TONGDEESOONTORN et al., 2011; LEE et al., 2018).

Para o filme A/T, foi determinado o menor valor de umidade na monocamada, provavelmente devido à reticulação entre o amido e o TMFS. Para o material reticulado com TMFS e CMC, A/C/T, o valor de monocamada foi intermediário.

Tabela 5. 9 –Parâmetros de ajuste dos resultados ao modelo de GAB.

| Parâmetro | A/C | A/T | A/C/T |
|----------------------|------------|------------|--------------|
| Xm | 4,47 | 2,27 | 3,29 |
| C | 0,72 | 110,2 | 2,96 |
| K | 1,03 | 1,10 | 1,08 |
| R² | 0,999 | 0,998 | 0,996 |

A constante C está relacionada com a energia de adsorção na monocamada. Conseqüentemente, um valor mais baixo de C sugere que as moléculas de água estão ligadas de modo mais fraco aos sítios ativos da matriz polimérica, ou que há menos sítios disponíveis (ENRIONE; HILL; MITCHEL, 2007). Portanto, pode-se inferir que a amostra A/C apresenta a ligação com a água de forma mais fraca, provavelmente devido às interações de hidrogênio entre amido e CMC, diminuindo os sítios ativos disponíveis para interação com a água. O contrário ocorre para o filme A/T em que a ligação com água é mais forte podendo ser resultado de interação iônica entre os constituintes da matriz.

O valor K permaneceu semelhante para todos os hidrogéis. Este valor indica as propriedades da multicamada do material (ASCHERI et al., 2009). Houve bom ajuste dos dados a equação de GAB, confirmado pelos valores do coeficiente de determinação (R²) que foram superiores a 0,99.

6. CONCLUSÃO

O processo de extrusão reativa foi eficiente para produzir hidrogéis de amido e de amido/CMC, reticulados por TMFS, em forma de pellets e, posteriormente, em forma de filmes.

Apesar de apresentarem os mesmos teores de fósforo e grau de substituição, os pellets e filmes A/C/T tiveram, em pH 7, grau de intumescimento maior que os de A/T, demonstrando a vantagem da matriz polimérica mista. Este resultado, no caso dos pellets, pode ter sido favorecido, também, pela maior porosidade de A/C/T. Os graus de intumescimento dos pellets e dos filmes foram suscetíveis a mudanças de pH, principalmente pH básico, no qual os hidrogéis seriam aniônicos. O grau de intumescimento foi maior nos filmes, enquanto a fração de gel foi maior nos pellets, demonstrando a influência do tempo de hidratação e do processo de produção nesses parâmetros.

A vantagem da matriz polimérica mista também foi observada em relação às propriedades mecânicas, com a maior resistência do filme A/C/T, comparado a A/T.

A adição de CMC ao amido, sem o reticulante TMFS, resultou no maior grau de intumescimento dos pellets e na maior resistência dos filmes A/C, comparados aos das outras amostras, indicando uma possível interação através de ligações de hidrogênio e/ou ligações éster.

7. REFERÊNCIAS

AGUIRRE-LOREDO, R. Y.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, A. I.; VELAZQUEZ, G. Modelling the effect of temperature on the water sorption isotherms of chitosan films. **Food Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 112 – 118, 2017.

ALI, A.; AHMED, S. Recent advances in edible polymer based hydrogels as a sustainable alternative to conventional polymers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, p. 6940 – 6967, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). Standart terminology of environmental labeling of packaging materials and packages. D5488-94d, Philadelphia: ASTM, 2001.

ANITA, B. B.; THATHEYUS, A. J.; RAMYA, D. Biodegradation of carboxymethy cellulose using *Aspergillus flavus*. **Science International**, v. 1, n. 4, p. 92 – 97, 2013.

AOUADA, F. A. et al. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1482-1490, 2009.

ASCHERI, D. P. R. et al. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 454-462, 2009.

AUGUSTO, K. S.; PACIORNIK, S. Porosity Characterization of Iron Ore Pellets by X-Ray Microtomography. **Pesquisa de Materiais**, v. 21, n. 2, e20170621, 2018.

BABIN, P. et al. X-ray tomography study of the cellular structure of extruded starches and its relations with expansion phenomenon and foam mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 329 – 340, 2007.

BALASUBRAMANIAN, R.; KIM, S. S.; LEE, J. Novel synergistic transparente k-carrageenan/xanthan gum/gellan gum hydrogel film: mechanical, thermal and water barrier

properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, Part A, p. 561 – 568, 2018.

BATISTA, R. A.; et al. Hydrogel as alternative structure for food packaging systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 205, n. 1, p. 106 – 116, 2019.

BEJENARIU, A.; et al. Trisodium trimetaphosphate crosslinked xanthan networks: synthesis, swelling, loading and releasing behaviour. **Polymer Bulletin**, v. 62, n. 4, p. 525 -538, 2009.

BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 215 -221, 1998.

BERTUZZI, M. A.; GOTTIFREDI, J. C.; ARMADA, M. Mechanical properties of a high amylose content corn starch based film, gelatinized at low temperature. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 219 – 227, 2012.

BIDUSKI, B. et al. Starch hydrogels: the influence of the amylose content and gelatinization method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 443 - 449, 2018.

BORRIES-MEDRANO, E. et al. Starch-guar gum extrusates: microstructure, physicochemical properties and in-vitro digestion. **Food Chemistry**, v. 194, p. 891 - 899– 2016.

BRAIHI, A. J. et al. Proposed cross-linking model for carboxymethyl cellulose/starch superabsorbent polymer blend. **International Journal of Materials Science and Applications**, v. 3, p. 363-369, 2014.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA, S. P. F. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa. **Polímeros**, v. 9, n. 2, p. 70-77, 1999.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; TAKAHASHI, M. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas. Latino Americanas. Editora Fundação Cargil, v. 3, cap. 3, 2003.

CHANVRIER, H. et al. Impact of extrusion parameters on the properties of rice products: a physicochemical and X-ray tomography study. **Food Structure**, v. 6, p. 29 -40, 2015.

CHAPLIN, M. **Polysaccharide Hydratation**. 2010. Disponível em: <<http://www.Isbu.ac.uk/water/hysta.html>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Clarendon Press, Oxford, 1975.

DAI, L. et al. Inorganic-Organic Nanocomposite Assembly Using Collagen as a Template and Sodium Tripolyphosphate as a Biomimetic Analog of Matrix Phosphoprotein. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 8, p. 3504 – 3511, 2011.

DE AZEREDO, H. M. C. Antimicrobial nanostructures in food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 56 – 69, 2013.

DE MIGUEL, I.; RIEUMAJOU, V.; BETBEDER, D. New methods to determine the extent of reaction of epichlorohydrin with maltodextrins. **Carbohydrate Research**, v. 319, n. 1 – 4, p. 17 – 23, 1999.

DELVILLE, J. et al. Solid state photocrosslinked starch based films: a new family of homogeneous modified starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 71-81, 2002.

DENARDIN, C. C; SILVA, L P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p. 945-954, 2009.

DENIZLI, B. K. et al. Preparation conditions and swelling equilibria of dextran hydrogels prepared by some crosslinking agents. **Polymer**, v. 45, p. 6431 – 6435, 2004.

DETDUANGCHAN, N.; SRIDACH, W.; WITTAYA, T. Enhancement of the properties of biodegradable rice starch films by using chemical crosslinking agents. **International Food Research Journal**, v. 21, n. 3, p. 1225 – 1235, 2014.

DEVI, N. et al. Encapsulation of active ingredients in polysaccharide-protein complex coacervates. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 239, p. 136-145, 2017.

ENRIONE, J. I.; HILL, S. E.; MITCHELL, J. R. Sorption behavior of mixtures of glycerol and starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 2956-2963, 2007.

ENYINNAYA CHINMA C. et al. Sorção de umidade e propriedades termodinâmicas de amido de mandioca e filmes comestíveis à base de concentrado de proteína de soja. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, p. 2400 – 2407, 2013.

FAGNANI, H. et al. Identificação dos mecanismos de sorção em zeólita NaY e sílica gel. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, e11861, 2017.

FALSAFI, S. R. et al. Physicochemical and morphological properties of resistant starch type 4 prepared under ultrasound and conventional conditions and their in-vitro and in-vivo digestibilities. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 53, p. 110 – 119, 2019.

FEKETE, T. et al. Synthesis of carboxymethylcellulose/starch superabsorbent hydrogels by gamma-irradiation. **Chemistry Central Journal**, 2017.

FEKETE, T. et al. Synthesis of cellulose derivative based superabsorbent hydrogels by radiation induced crosslinking. **Cellulose**, v. 21, p. 4157-4165, 2014.

FLORY, P. J. Phase equilibria in polymer systems: swelling of network structures. In: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, NY, 1953.

GABAS, A. L. et al. Propiedades termodinámicas de sorción de agua de la pulpa de lulo en polvo con encapsulantes. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 911-918, 2009.

GALLANT, D.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, n. 3-4, p. 177-191, 1997.

GANJI, F.; VASHEGHANI-FARAHANI, S.; VASHEGHANI-FARAHANI, E. Theoretical

description of hydrogel swelling: A review. **Iranian Polymer Journal**, v. 19, p. 375 - 398, 2010.

GAO, F. et al. Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. **Carbohydrate polymers**, v. 103, p. 310– 318, 2014.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 4, p. 697 – 702, 2010.

GHAYAL, G. et al. Moisture sorption isotherms of dietetic Rabri at different storage temperatures. **International Journal of Dairy Technology**, v. 66, n. 4, p. 587 - 594, 2013.

GILFILLAN, W. N. et al. Thermal extrusion of starch film with alcohol. **Journal of Food Engineering**, v. 170, n. 1, p. 92-99, 2016.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

GREGOROVA, A. et al. Hydrothermal effect and mechanical stress properties of carboxymethylcellulose based hydrogel food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 559 – 568, 2015.

GULREZ, S. K. H.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O. In Progress in Molecular and Environmental Bioengineering – From Analysis and Modeling to Technology Applications, (Edt); p. 117 – 151, 2011.

HIRSCH, J. B.; KOKINI, J. L. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl₃, STMP, and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 102–107, 2002.

IRIZATO, Y.; SUKEGAWA, M. Production process of cross-linked polyaspartic acid resin. US Patente 6072024, 2000.

JANI, R.; PATEL, D. Hot melt extrusion: an industrially feasible approach for casting orodispersible film. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 10, n. 4, p. 292 – 305, 2015.

JIMÉNEZ, A; et al. Edible and biodegradable starch films: a review. **Food Bioprocess Technology**, v. 5, p. 2058 – 2076, 2012.

KAMOUN, E. A.; KENAWY, E. S.; CHEN, X. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. **Journal of Advanced Research**, v. 8, n. 3, p. 217 – 233, 2017.

KARATHANOS, V. T.; SARAVACOS, G. D. Porosity and pore size distribution of starch materials. **Journal of Food Engineering**, v. 18, n. 3, p. 259 – 280, 1993.

KERR, R.W.; CLEVELAND, F.C. Thickening agent and method of making the same. U.S. Patent 3, 021, 222, 1962.

KHARE, A. R.; PEPPAS, N. A. Swelling/deswelling of anionic copolymer gels. **Biomaterials**, v. 16, n. 7, p. 559-567, 1995.

KIPCAK, A. S. et al. Modeling and investigation of the swelling kinetics of acrylamide-sodium acrylate hydrogel. **Journal of Chemistry**, v. 2014, p. 1 – 8, 2014.

KIRCHMAJER, D. M.; GORKIN, R.; PANHUIS, M. An overview of the suitability of hydrogel- forming polymers for extrusion – based 3D-printing. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 20, 2015.

KIRSCHNER, C. M.; ANSETH, K. S. Hydrogels in healthcare: from static to dynamic material microenvironments. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 931 – 944, 2013.

KNORR, D.; HEINZ, V.; BUCKOW, R. High pressure application for food biopolymers. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1764, p. 619 – 631, 2006.

KULICKE, W. M.; et al. Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behavior. **Polymer**, v.37, p. 2723–2731, 1996.

LAWAL, O. S. et al. Hydrogels based on carboxymethyl cassava starch cross-linked with di- or polyfunctional carboxylic acids: synthesis, water absorbent behavior and rheological characterizations. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 3399 – 3408, 2009.

LEE, J. et al. Preparation and characterization of superabsorbent polymers based on starch aldehydes and carboxymethyl cellulose. **Polymers**, v. 10, p. 2 – 16, 2018.

LEE, W. F.; HUANG, Y. L. Superabsorbent polymeric materials X: effect of degree of neutralization on swelling behavior of crosslinked poly (sodium acrylate) in aqueous salt solutions. **Journal of Polymers Research**, v. 8, n. 1, p. 9 – 15, 2001.

LI, B. et al. Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 3, p. 255–260, 2009.

LI, Y. et al. Paste viscosity of rice starches of different amylose content and carboxymethylcellulose formed by dry heating and the physical properties of their films. **Food Chemistry**, v. 109, p. 616–623, 2008.

LIANG, Y. et al. pH-responsive injectable hydrogels with mucosal adhesiveness based on chitosan-grafted-dihydrocaffeic acid and oxidized pullulan for localized drug delivery. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 536, p. 224-234, 2019.

LIM, S.; SEIB, P. A. Preparation and Pasting Properties of Wheat and Corn Starch Phosphates. **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 2, p. 137-144, 1993.

LIN, W. C.; YU, D. G.; YANG, M. C. pH-sensitive polyelectrolyte complex gel microspheres composed of chitosan/sodium tripolyphosphate/dextran sulfate: swelling kinetics and drug delivery properties. **Colloids Surf**, v. 44, p. 143-151, 2005.

LIU J. et al. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 45–52, 2014.

LOPES-DA-SILVA, M. de F.; SANTOS, L.; CHOUPINA, A. A extrusão em tecnologia alimentar: tipos, vantagens e equipamentos. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 38, n. 1, p. 3 – 10, 2015.

MA, X; CHANG, P. R; YU, J. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 369–375, 2008.

MAHMOOD, K. et al. A review: interaction of starch/non-starch hydrocolloid blending and the recent food applications. **Food Bioscience**, v. 19, p. 110 – 120, 2017.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137 – 156, 2010.

MANIRUZZAMAN, M. et al. review of hot-melt extrusion: process technology to pharmaceutical products. **ISRN Pharmaceutics**, v. 2012, p. 1 – 9, 2012.

MANOI, K.; RIZVI, S. S. H. Physicochemical characteristics of phosphorylated cross-linked starch produced by reactive supercritical fluid extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 687 – 694, 2010.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Determinação colorimétrica de fósforo total em produtos de origem animal. Código: MET POA/SLAV/31/02/01. 2014.

MARTINS, M. et al. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 106, p. 152 – 159, 2015.

MOREIRA, T. B. et al. Comportamento das isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 10, p. 1093 – 1098, 2013.

NABESHIMA, E. H.; GROSSMANN, M. V. E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 4, p. 347 – 353, 2001.

NIEUWENHOVE, I. V. et al. Gelatin- and starch-based hydrogels. Part A: Hydrogel development, characterization and coating. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 129 – 139, 2016.

NING, P. et al. High encapsulation and localized delivery of curcumin from an injectable hydrogel. **Materials Science and Engineering: C**, v. 83, p. 121 – 129, 2018.

O'BRIEN, S.; WANG, Y. Effects of shear and pH on starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 464 – 471, 2009.

OLIVEIRA, L. M. Ensaios para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem, CETEA, p. 219, 1996.

OTTENBRITE, R. M.; PARK, K.; OKANO, T. Biomedical Applications of Hydrogels Handbook. Springer, p. 06, 2010.

PENG, G. et al. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 2, p. 562-567, 2007.

RAQUÉZ, J. M. et al. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 159-169, 2008.

RUBIRA, A. F. et al. Morfologia de hidrogéis-ípn termo-sensíveis e pH-responsivos para aplicação como biomaterial na cultura de células. **Polímeros**, v. 19, n. 2, p. 105-110, 2009.

SABERI, B. et al. Water sorption isotherm of pea starch edible films and prediction models. **Foods**, v. 5, n. 1, 2016.

SANG, Y. et al. Effects of alkaline treatment on the structure of phosphorylated wheat starch and its digestibility. **Food Chemistry**, v. 118, p. 323 – 327, 2010.

SECHI, N. da. S. M.; MARQUES, P. T. Preparation and physicochemical, structural and morphological characterization of phosphorylated starch. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 174 -180, 2017.

SEKER, M.; HANNA, M. A. Sodium hydroxide and trimetaphosphate levels affect properties of starch extrudates. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 3, p. 249 – 255, 2006.

SHALVIRI, A; LIU, Q; ABDEKHODAIE, M. J; WU, X. Y. Novel modified starch-xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 898–907, 2010.

SHANKS, R.; KONG, I. **Thermoplastic elastomers**. Mansoura: InTech, 2012.

SHI, F.; SHI, J.; LI, Y. Mechanochemical Phosphorylation and Solubilisation of β -D-Glucan from Yeast *Saccharomyces cerevisiae* and Its Biological Activities. **PLoS ONE**, v. 9, n. 7, p. 1–9, 2014.

SINGH, H. et al. Influence of amylopectin structure on rheological and retrogradation properties of waxy rice starches. **Journal of Cereal Science**, v. 56, n.2, p. 367 – 373, 2012.

SU, X.; XIAO, C.; HU, C. Facile preparation and dual responsive behaviors of starch-based hydrogel containing azo and carboxylic groups. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, n. 1, p. 1189 – 1193, 2018.

TAO, Y. 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, S. et al. Recent approaches in guar gum hydrogel synthesis for water purification. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 23, n. 7, p. 621 – 632, 2018.

TONGDEESOONTORN, W. et al. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central Journal**, v. 5, n. 6, 2011.

VAN SOEST, J. J. G.; ESSER, P. Influence of amylose-amylopectin ration on properties of extruded starch plastic sheets. **Pure and Applied Chemistry**, v. 34, n. 9, p. 1665- 1689, 1997.

VEDADGHAVAMI, A. et al. Manufacturing of hydrogel biomaterials with controlled mechanical properties for tissue engineering applications. **Acta Biomaterialia**, v. 62, p. 42 – 63, 2017.

VERONESE, A. F.; et al. Starch-Carboxymethyl cellulose (CMC) mixtures processed by extrusion. **Starch**, v. 70, p. 1 – 6, 2018.

WAGNER JR, J. R.; MONTE III, E. M.; GILES JR, H. F. **Extrusion - Chapter 3 – Single Screw Extruder: Equipment**. *Plastics Design Library*, 2 ed., p. 17 -46, 2014.

WANG, G.; THOMPSON, M. R.; LIU, Q. Controlling the moisture absorption capacity in a fiber-reinforced thermoplastic starch using sodium trimetaphosphate. **Industrial Crops and Products**, v. 36, n. 1, p. 299 – 303, 2012.

WANG, J.; WU, W.; LIN, Z. Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 5, p. 3018 – 3023, 2008.

WANG, L.; LIU, X.; WANG, J. Structural properties of chemically modified Chinese yam starches and their films. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 6, p. 1239 -1250, 2016.

WANG, L; RHIM, J. Preparation and application of agar/alginate/collagen ternary blend functional food packaging films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 460-468, 2015.

WITONO, J. R. et al. Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 325 – 332, 2014.

XIE, F.; et al. Starch gelatinization under shearless and shear conditions. **International Journal of Food Engineering**, v. 2, n. 5, Article 6, 2006.

XIE, Y. et al. Effects of cross-linking with sodium trimetaphosphate on structural and adsorptive properties of porous wheat starches. **Food Chemistry**, v. 289, p. 187 – 194, 2019.

YACOB, N.; HASHIM, K. Morphological effect on swelling behavior of hydrogel. **Advancing Nuclear Research and Energy Development**, v. 1584, n. 1, p. 153-159, 2014.

YUE, K. et al. Synthesis properties and biomedical applications of gelatin methacryloyl (GelMA) hydrogels. **Biomaterials**, v. 73, p. 254 – 271, 2015.

ZAIN, G. et al. Superabsorbent hydrogel based on sulfonated-starch for improving water and saline absorbency. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 61 – 68, 2018.

ZHANG, B. et al. Preparation and characterization of carboxymethyl starch microgel with different crosslinking densities. **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 245 – 253, 2015.

ZHENG, Y. et al. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 5, p. 1691 – 1698, 2007.

ZULLO, R; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 376-383, 2009.