



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**LEONARDO HENRIQUE FURLAN E SILVA**

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA EM  
BLENDAS DE HIDROCOLOIDE DA CHIA/PECTINA DE  
MAÇÃ**

**UBERLÂNDIA - MG  
DEZEMBRO/2018**

LEONARDO HENRIQUE FURLAN E SILVA

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA EM  
BLENDAS DE HIDROCOLOIDE DA CHIA/PECTINA DE  
MAÇÃ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Área de Concentração: Físico-Química de Macromoléculas e Colóides.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Harumi Otaguro

UBERLÂNDIA - MG  
DEZEMBRO/2018

LEONARDO HENRIQUE FURLAN E SILVA

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA EM  
BLENDAS DE HIDROCOLOIDE DA CHIA/PECTINA DE  
MAÇÃ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela banca examinadora formada por:



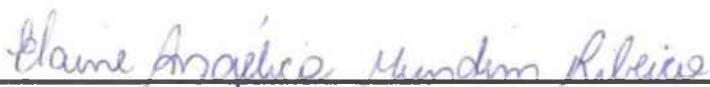
Prof.<sup>a</sup> Dra. Harumi Otaguro

Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Daniel Pasquini

Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia



Prof.<sup>a</sup> Dra. Elaine Angélica Mundim Ribeiro

Escola Técnica de Saúde – Universidade Federal de Uberlândia

Uberlândia, 05 de dezembro de 2018

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, Criador e Consumador da minha fé, dono de toda a Ciência e Saber, porque tudo vem Dele e tudo é para Ele, pela minha vida e pela força em permanecer até o fim.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dra. Harumi Otaguro, por ter aceitado prontamente a minha entrada em seu grupo de pesquisa, pela orientação, pela paciência e atenção em me atender e auxiliar neste período.

Aos meus pais, Liane e Jurandir, que ofereceram apoio e amor incondicional em todos os momentos da minha graduação, incentivando-me e investindo em mim e na minha formação profissional todos estes anos. Sem vocês, eu não chegaria até aqui.

À minha querida irmã, Laís, pelo amor, carinho, brincadeiras e competições em nossas escolhas acadêmicas.

À minha noiva, Isabely, pelo seu companheirismo, amor, apoio e paciência nos momentos bons e ruins, nas alegrias e nas frustrações que vivi durante esses anos.

Aos amigos que fiz durante a graduação, em especial ao David, Diego Godina, Diego Alves, Yuri, William, Jhonathan, Thaís Karine, Karoline, Ana Clara, Yasmin, Luíza e Fred. Sem vocês lá para compartilharmos pensamentos, risadas e conhecimento (principalmente poucos instantes antes das provas) certamente eu não chegaria nem a metade deste curso.

Aos irmãos, líderes e pastores do Ministério Comunidade Vida pelas orações, aconselhamentos e apoio ao longo destes anos.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa e Reciclagem de Polímeros (LABREPOL) por me receberem no grupo, pela boa vontade e disposição em me ajudar e me instruir em minhas dificuldades.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química pela oportunidade de realizar este curso.

Aos Professores, Técnicos e demais funcionários do Instituto de Química da UFU por suas aulas, instruções e disposição em compartilhar seus conhecimentos. Em especial ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, Prof. Dr. Carlos Alberto de Oliveira, Prof. Dr. João Marcos Maduro e ao Hugo Henrique Salgado da Rocha.

Ao técnico Roni Marcos pelas análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Regina Paula Garcia Santos pela disponibilidade do microscópio óptico.

Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) e Rede Mineira de Química pelo uso do espectrômetro.

Ao Prof. Dr. Pablo Antonio Salvador Vásquez do Centro de Tecnologia de Radiações (CTR/IPEN) e à Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria José Alves de Oliveira do Laboratório de Biomateriais do CQMA-IPEN por terem submetido as amostras à radiação.

Aos Professores Dr. Daniel Pasquini, Dra. Elaine Angélica Mundim Ribeiro e a Ms. Ingrid Souza Vieira da Silva por aceitarem compor a banca examinadora.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar quais os efeitos provocados por diferentes doses de radiação  $\gamma$  nas propriedades térmicas e morfológicas de blendas poliméricas obtidas de pectina de maçã e hidrocolóide de chia (*Salvia hispânica L*), rica em carboidratos, proteínas, lipídios e com grande capacidade antioxidante, com a inclusão de glicerol e glutaraldeído como aditivos com o intuito de observar a formação de hidrogel para essas misturas. Foram selecionadas quatro formulações que apresentaram resultados satisfatórios em testes preliminares, com respeito às respostas mecânicas de módulo e tenacidade. A formulação das blendas estudadas apresentou a seguinte composição em massa (pectina/hidrocolóide/glicerol/glutaraldeído): (I) 34/21/25/20; (II) 41/29/25/5; (III) 41/14/25/20 e (IV) 35/35/25/5, respectivamente. Essas blendas em suspensão foram submetidas a doses de radiação de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy. A produção das blendas foi realizada através da metodologia casting. Os resultados mostraram que as blendas I e III sofreram maior degradação observada pelos resultados obtidos com análise de FTIR/ATR e DSC. Os espectros de FTIR/ATR apresentaram variações nas bandas associadas à deformação de grupos  $-OH$  e  $C-O-C$ , aumentando a intensidade de absorção dos grupos hidroxila e diminuindo as intensidades de ligações de éter conforme eleva-se a dose de radiação, observando o aumento da razão das intensidades de absorção  $-OH$  e  $C-O-C$  nas blendas I, II e III. Os resultados de análise térmica (DSC) das blendas demonstraram um evento endotérmico principal atribuído à saída de água em torno de  $100^{\circ}C$ , o qual não foi observado na segunda varredura para todas as amostras. Também foi observada a formação de aglomerados na forma de bastões observados nas imagens de microscopia óptica. Estes resultados indicaram que a radiação atuou na degradação das estruturas poliméricas e não no aumento da reticulação como era o esperado, levando à conclusão de que as formulações selecionadas para fazer as blendas não são adequadas para a obtenção de hidrogéis.

**PALAVRAS CHAVES:** Pectina de maçã, hidrocolóide de sementes de chia, blendas poliméricas, glutaraldeído, radiação gama.

## ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the effects of different doses of  $\gamma$  radiation on the thermal and morphological properties of polymer blends obtained from apple pectin and chia hydrocolloid (*Salvia hispanica L*), rich in carbohydrates, proteins, lipids and with great capacity antioxidant, with the inclusion of glycerol and glutaraldehyde as additives in order to observe the formation of hydrogels for such blends. Four formulations that presented satisfactory results in preliminary tests, with respect to the mechanical responses of modulus and tenacity, were selected. The formulation of the blends studied had the following mass composition (pectin/hydrocolloid/glycerol/glutaraldehyde): (I) 34/21/25/20; (II) 41/29/25/5; (III) 41/14/25/20 and (IV) 35/35/25/5, respectively. These suspension blends were subjected to radiation doses of 2.5, 5.0, 7.5 and 15.0 kGy. The production of the blends was carried out through the casting methodology. The results showed that blends I and III suffered greater degradation observed by the results obtained with FTIR/ATR and DSC analysis. The FTIR / ATR spectra presented variations in bands associated with the deformation of  $-\text{OH}$  and  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  groups, increasing the absorption intensity of the hydroxyl groups and decreasing the ether bond strengths as the radiation dose increases, observing the increase of the absorption intensities ratio  $-\text{OH}$  and  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  in blends I, II and III. The thermal analysis results (DSC) of the blends showed a main endothermic event attributed to the water outlet around 100 °C, which was not observed in the second scan for all samples. The formation of agglomerates in the form of sticks observed under an optical microscope was also observed. These results indicated that the radiation was effective in the degradation of the polymeric structures and not in the increase of crosslinking as expected, leading to the conclusion that the formulations selected to make the blends are not suitable for obtaining hydrogels.

**KEY WORDS:** Apple pectin, hydrocolloid from chia seeds, polymeric blends, glutaraldehyde, gamma radiation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação da estrutura química da pectina. ....	13
<b>Figura 2:</b> Representação da ação do glutaraldeído como agente de reticulação. ....	16
<b>Figura 3:</b> (a) Representação do procedimento de obtenção do hidrocolóide da chia; (b) imagens das etapas de extração. ....	19
<b>Figura 4:</b> Esquema representativo de uma unidade de radiação gama por $^{60}\text{Co}$ . ....	21
<b>Figura 5:</b> Exemplo de solução submetida à radiação $\gamma$ . ....	21
<b>Figura 6:</b> Espectro de FTIR/ATR das amostras irradiadas das blendas I-IV sem radiação (a), blenda I (b), blenda II (c), blenda III (d) e blenda IV (e) irradiadas. ....	24
<b>Figura 7:</b> Curvas de DSC para pectina de maçã e hidrocolóide de chia sem aditivos. (a e c) primeira varredura, (b e d) segunda varredura, respectivamente. ....	30
<b>Figura 8:</b> Curva de DSC para as amostras de blendas poliméricas das formulações I-IV (a-c-e-g) e curvas da segunda varredura para as amostras (b-d-f-h), respectivamente. ....	31
<b>Figura 9:</b> Imagem de MO para as amostras da matriz de hidrocolóide de chia com doses de 5,0, 7,5 e 15,0 kGy com ampliação de 50 X (a, e e i), de 100 X (b, f e j) e de pectina de maçã com doses de 5,0, 7,5 e 15,0 kGy com ampliação de 50 X (c, g e k) e de 100 X (d, h e l), respectivamente. ....	34
<b>Figura 10:</b> Imagem de MO para as amostras com ampliação de 50 X da blenda I com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (a-d), blenda II com doses de 2,5, 5,0 e 7,5 kGy (e-g), blenda III com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (h-k) e blenda IV com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (l-o), respectivamente. ....	35
<b>Figura 11:</b> Imagem de MO para as amostras com ampliação de 100 X da blenda I com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (a-d), blenda II com doses de 2,5, 5,0 e 7,5 kGy (e-g), blenda III com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (h-k) e blenda IV com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (l-o), respectivamente. ....	36

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Formulações dos filmes poliméricos baseado no planejamento multivariado (SILVA, 2018). .....	20
<b>Tabela 2:</b> Razão entre as intensidades de absorção das bandas atribuídas à deformação de hidroxila (3340 cm <sup>-1</sup> ) e da deformação axial de C–O–C (1030 cm <sup>-1</sup> ).....	23
<b>Tabela 3:</b> Valores de temperatura máxima (T <sub>máx</sub> ) e de entalpias correspondentes para as amostras analisadas .....	32

## LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

kGy – Quilogray

$\gamma$  – Gama

m/v – Concentração massa/volume

FTIR/ATR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

MO – Microscopia ptica

$T_g$  – Transição vítrea

$T_{máx}$  – Temperatura máxima do pico

$\Delta H$  – Entalpia

IAEA – *International Atomic Energy Agency*

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA.....	11
1.2 BIOPOLÍMEROS .....	12
1.3 BLENDS POLIMÉRICAS .....	14
1.4 ADITIVOS.....	15
1.5 OBTENÇÃO DE HIDROGEL VIA RADIAÇÃO GAMA.....	17
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL .....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
3.1 MATERIAIS .....	19
3.2 OBTENÇÃO DO HIDROCOLÓIDE DA SEMENTE DA CHIA.....	19
3.3 PREPARO DAS SUSPENSÕES DE PECTINA DE MAÇÃ.....	20
3.4 FORMULAÇÃO DAS BLENDS POLIMÉRICOS .....	20
3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (FTIR/ATR).....	21
3.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	22
3.7 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	23
4.1 FTIR/ATR .....	23
4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	30
4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	34
5. CONCLUSÃO.....	38
6. TRABALHOS FUTUROS .....	40
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA

A história da civilização humana sempre esteve associada com a sua habilidade de adaptar-se ao ambiente em que está contida e criar meios com o objetivo de garantir sua sobrevivência. A maior parte das mudanças observadas até os dias de hoje são consequências dos materiais e conhecimentos disponíveis para transformar objetos pensados, imaginados ou sonhados em realidade (HAGE Jr, 1998).

O século XX foi marcado, entre outras coisas, pela “*revolução do plástico*” graças ao surgimento e desenvolvimento de materiais poliméricos, o desenvolvimento nas indústrias de eletroeletrônicos, automóveis, embalagens, têxtil e médica, por exemplo, foram impactadas pela evolução nos estudos e nas melhorias de produção de borrachas, plásticos e fibras sintéticas (HAGE Jr, 1998).

A indústria de polímeros tem início no século XIX com os estudos de polímeros de origem natural, como borrachas naturais, amido, celulose e proteínas. A partir de 1844, quando Charles Goodyear patenteia na França o processo de vulcanização, foi possível explorar ainda mais as propriedades elásticas da borracha e permitiu sua aplicação, já no início do século XX, em câmaras de ar e pneus (HAGE Jr, 1998; GOODYEAR, 1853).

Ainda em 1870, a celulose foi alvo de estudo dos irmãos Hyatt que registraram a patente do processo de plastificação do nitrato de celulose, abrindo espaço para a aplicação do plástico em bonecas, escovas de dente, dentaduras, pentes, etc. Em meados do século XX, desenvolveu-se a fibra de celulose regenerada, permitindo sua aplicação na indústria têxtil (HAGE Jr, 1998).

Em 1907, surge com Lord Baekeland a primeira metodologia para produção de um material polimérico essencialmente sintético, sendo registrada a patente da resina fenólica (fenol-formaldeído), comercializada como resina Bakelite, em homenagem ao seu nome conforme *Bakelite: The World's First Synthetic Plastic*, de 1993 (HAGE Jr, 1998). Desde então, os estudos na área passaram a se orientar ao desenvolvimento, síntese e elucidação das características estruturais e químicas de novos materiais poliméricos (DICKA *et al*, 2015; CHAICHI *et al*, 2017, CHIN *et al*, 2017).

Desde os anos 70, época de implantação das primeiras indústrias de polímeros no Brasil, o mercado e a tecnologia de produção de materiais poliméricos tem se desenvolvido principalmente devido a diversas crises econômicas e institucionais ao longo das décadas. Tais incertezas levaram à oscilação do investimento de capital estrangeiro no país, permitindo, no fim da década de 90, como efeitos de políticas internas e o início da era da globalização, uma retomada do investimento na indústria. (CORDEBELLO, 1999; HEMAIS, 2003).

Atualmente, destacam-se na indústria de polímeros os seguimentos de plásticos e embalagens (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM, 2015), automobilismo (HEMAIS, 2013), brinquedos (CORDEBELLO, 2003), tintas, corantes (WAN *et al*, 2001) e adesivos (PINTO *et al*, 2011).

Polímeros de origem fóssil são característicos por terem excelentes propriedades mecânicas e térmicas, além de serem de baixo custo de produção. Entretanto, nos últimos anos tem surgido uma demanda crescente no desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis e de fontes renováveis (SILVA, 2015; SANTANA *et al*, 2013; NISAR *et al*, 2018).

## 1.2 BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros tem ganhado destaque na comunidade científica e industrial justamente por serem de natureza renovável, mais facilmente biodegradável, não apresentarem toxicidade nem serem nocivos imunologicamente e, ainda, de baixo custo de produção. A demanda por estudos de biopolímeros visa à busca por materiais que possam se apresentar como alternativas viáveis aos materiais utilizados tradicionalmente (SILVA, 2015).

Esses materiais, entretanto, apresentam limitações para aplicação em embalagens de alimentos, por exemplo, que demanda uma alta quantidade de plásticos e gera diariamente grandes volumes de resíduos. Dentre essas limitações, podem-se destacar as propriedades mecânicas serem bem inferiores aos materiais tradicionais (FERRACIN *et al*, 2009), assim como as propriedades de barreira, além de serem solúveis (SILVA, 2015; CANTERI *et al*, 2012).

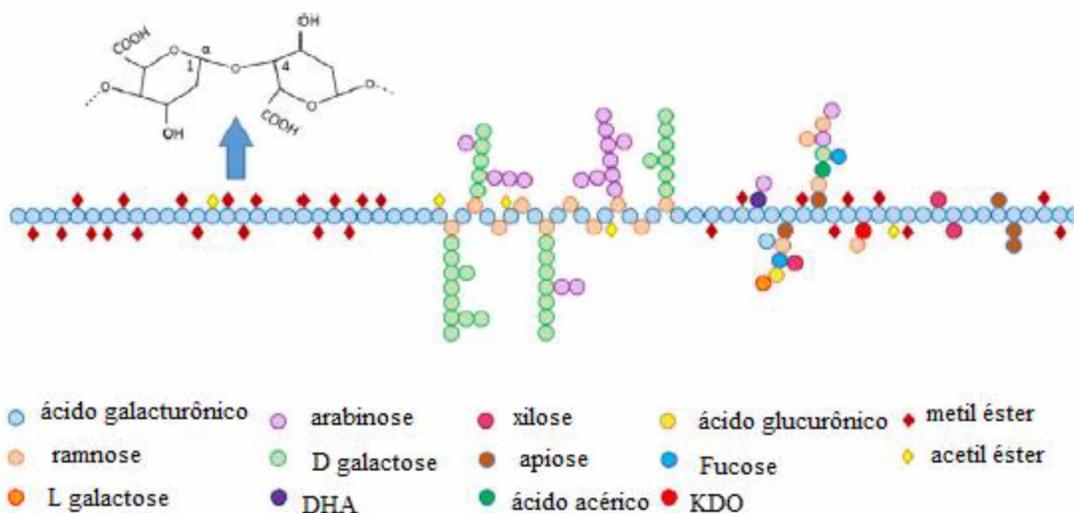
Para superar tais limitações, é possível a obtenção de blendas poliméricas que envolvam dois ou mais polímeros para, sem alterar as propriedades dos polímeros individuais, maximizar as características do produto final, permitindo a obtenção de filmes com boas propriedades mecânicas e de barreira (SILVA *et al*, 2018; NISAR *et al*, 2018). Para incrementar ou melhorar suas propriedades, podem ou não serem adicionados aditivos (plastificantes, agentes de ligações cruzadas, antioxidantes) na blenda. Podem ser usados como matriz para a síntese de biopolímeros polissacarídeos, proteínas, resinas, látex, etc. (SILVA, 2018). As blendas poliméricas que foram objeto de estudo neste trabalho foram obtidas de matrizes de pectina de maçã na forma em pó e do hidrocolóide extraído da e sementes de chia (*Salvia hispânica L*).

A pectina é um grupo de polímero formado por ácidos heteropolissacarídeos de alto peso molecular. Compõem sua cadeia principal o ácido D-galacturônico e alguns carboidratos nas ramificações, como ramnose, arabinose, xilose, entre outros, conforme ilustrado na figura 1. Ela é o

polissacarídeo mais complexo encontrado na parede celular de plantas, desempenhando um papel fundamental no crescimento e morfologia da planta. (CAFFALL, MOHNEN, 2009).

Devido à sua estrutura complexa e ainda não bem entendida a pectina pode ser definida como um heteropolissacarídeo, constituído majoritariamente de ácido galacturônico com grupos minoritários de hexoses, pentoses e metil-pentose (VORAGEN *et al.* 2009).

**Figura 1:** Representação da estrutura química da pectina.



Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2018.

Pectinas tem alta capacidade de formação de géis mesmo a baixas concentrações em solução aquosa, sendo empregadas principalmente na indústria alimentícia como agente de gelificação na formulação de geleias e doces (WANG *et al.*, 2018; NAQASH *et al.*, 2017), mas também apresentam aplicações farmacológicas devido ao seu comportamento distinto de acordo com as alterações de pH, principalmente na liberação controlada de fármacos. Em pH ácido há a formação de agregado macromolecular que tende a dissociar formando uma rede expandida em pH neutro. (UMA DEVI; THIRUGANESH; SURESH, 2010; MISHRA; BANTHIA; MAJEED, 2012; SUNDAR RAJ *et al.*, 2012).

De acordo com CIRIMINNA *et al.* (2016), as principais fontes comerciais de obtenção de pectinas para aplicação na indústria incluem frutas cítricas (85%), bagaço de maçã (15 a 20%) e em cana de açúcar (menos de 1%).

Hidrocolóide é o termo que tem sido utilizado pela comunidade em referência a substâncias que fornecem dispersões viscosas ou formam géis em presença de água (ABDUL KHALIL *et al.*, 2018; SAHA, BHATTACHARYA, 2010; SILVA *et al.*, 2018). As sementes de chia apresentam composição química bastante diversificada, sendo estimada em 15-24% de proteínas, 26-41% carboidratos, de 25-40% de lipídios (ORONA-TAMAYO, VALVERDE e PAREDES-LÓPEZ, 2017)

e aproximadamente 35% de fibras. SALGADO-CRUZ, *et al* (2013) destacou que, em contato com a água, a chia forma uma dispersão bem viscosa. SILVA (2018) denomina essa dispersão como hidrocolóide. Foi estimado que o hidrocolóide da semente de chia presente em sua composição certa variedade de monossacarídeos, destacando majoritariamente a presença de glicose, xilose, galactose e arabinose (TIMILSENA, 2015; GOH, 2016).

A semente da chia é uma fonte natural de ácidos graxos ômega-3, fibras e proteínas, além de outros componentes nutricionais importantes como os antioxidantes (DICK *et al.*, 2015). A goma de chia (hidrocolóide) é composta principalmente de xilose, glicose e ácido metil glucorônico, que formam um polissacarídeo ramificado de elevada massa molecular (DICK *et al.*, 2015). Devido à presença e quantidade de compostos com caráter antioxidante como a miricetina, quercetina, kaempfenol e ácido cafeico, sua oxidação é mínima quando comparada a outras fontes de ômega-3 como, por exemplo, a linhaça (COELLHO, SALAS-MELLADO, 2014).

Outro aspecto interessante da pectina e do hidrocolóide da chia é o elevado caráter hidrofílico, o qual pode ser reduzido incorporando diversas reticulações entre as macromoléculas. A adição de agentes reticulantes diminui a hidrofiliabilidade destes polímeros, mas torna seu filme muito quebradiço reduzindo a faixa de aplicações destas matrizes neste formato.

Diante do que foi mencionado e de acordo com a literatura consultada, ambas as matrizes (hidrocolóide da chia e pectina) apresentam propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico em diversas áreas, o que no âmbito de aplicabilidade é bastante válido. O uso da chia se deve preponderantemente ao caráter antioxidante apresentado, uma vez que o intuito de aplicação destes futuros materiais, os quais formam géis (hidrogéis) é como biomaterial.

### **1.3 BLENDS POLIMÉRICAS**

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros com o intuito de combinar as propriedades físicas de cada um dos componentes e obter, assim, materiais que apresentem características superiores às originais. A palavra blenda vem do inglês *blend*, que significa misturar. A principal vantagem desse tipo de técnica está principalmente relacionada ao seu baixo custo, não sendo necessário um alto investimento em tecnologia para aplicá-la (CANEVAROLO Jr, 2010; YU, DEAN e LI, 2005).

Para a preparação de blendas, deve-se analisar a compatibilidade entre os componentes da mistura (VELÁZQUEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2015), a metodologia de obtenção, pode ser pela simples mistura dos polímeros em um solvente comum seguida de evaporação para obtenção de filmes finos

(*casting*) ou por misturá-los no estado fundido (LUNA *et al.*, 2015), e o desempenho das blendas em relação à propriedade de interesse (SILVA, 2018).

#### 1.4 ADITIVOS

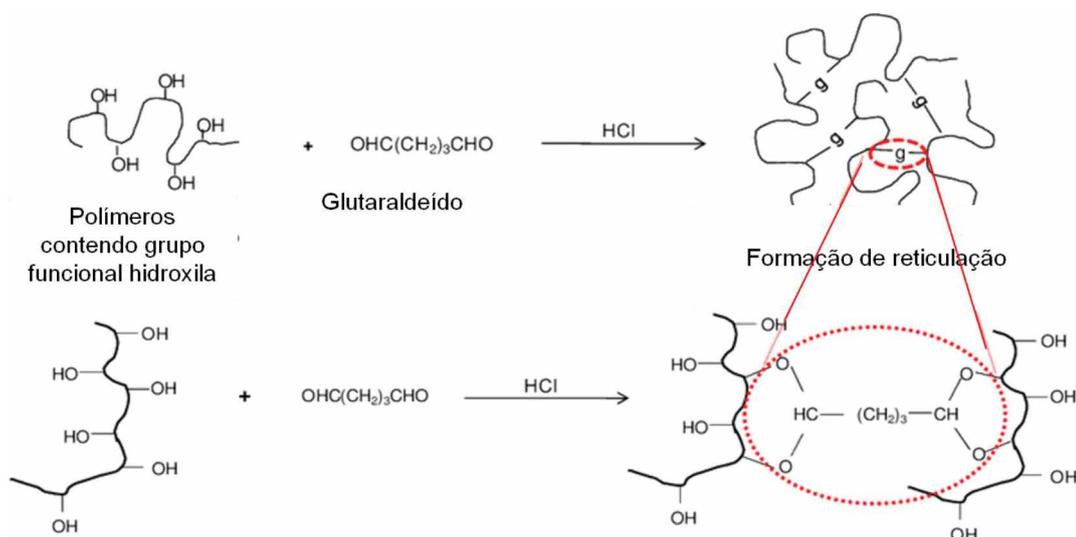
A inclusão de aditivos na formulação de blendas poliméricas serve para incrementar e ou adequar as propriedades desejadas no material resultante, bem como diminuir a incompatibilidade da mistura e estabilizar sua morfologia. Aditivos são materiais que são adicionados a polímeros visando uma aplicação específica permitindo melhorar suas capacidades físico-químicas e melhorar seu apelo visual. (CANEVAROLO Jr, 2012).

Dentre os tipos de aditivos existentes, podem-se destacar os plastificantes, cargas, estabilizantes, reticulantes, antioxidantes, antimicrobianos e pigmentos, cujas ações podem agir na dureza, flexibilidade, morfologia, lubrificação, entre outros (CANEVAROLO Jr, 2010; SILVA, 2018).

Plastificantes são substâncias de baixo peso molecular que atuam na redução da interação entre as cadeias poliméricas, aumentando a flexibilidade e distensibilidade, reduzindo a fragilidade e rigidez. Polióis são plastificantes muito utilizados principalmente por serem bastante solúveis em água, sendo o glicerol (propano-1,2,3-triol) o mais comumente usado (CANEVAROLO Jr, 2010; OTONI *et al.*, 2017).

Outra classe de aditivos bastante empregados em blendas são os agentes de reticulação, que são aditivos responsáveis por interconectar as cadeias poliméricas, ação conhecida também como “*crosslinking*”, favorecendo a melhora nas propriedades mecânicas e promovendo uma estabilidade térmica. Reticulantes promovem a diminuição de grupos funcionais disponíveis na matriz, alterando a solubilidade (REDDY, REDDY e JIANG, 2015). A figura 2 mostra uma representação da ação do glutaraldeído como agente de reticulação.

**Figura 2:** Representação da ação do glutaraldeído como agente de reticulação.



Fonte: Adaptado de Gulrez *et al*, 2011.

SILVA, (2018) e SILVA *et al*, (2018) avaliaram a incorporação dos aditivos glicerol e glutaraldeído na obtenção de blendas poliméricas de pectina de maçã e hidrocolóide de chia obtidas pelo método *casting*. Foi destacado que o uso desses aditivos contribuiu para que as amostras se tornassem menos rígidas e mais maleáveis. Os filmes apresentaram bons resultados em relação à tenacidade em comparação as matrizes puras, assim como de suas propriedades térmicas.

SILVA *et al*, (2018) obteve quatro formulações diferentes que apresentaram resultados satisfatórios em termos de suas propriedades térmicas e mecânicas. Foi observado que tanto as amostras das quatro formulações como as matrizes puras de pectina de maçã e hidrocolóide de chia apresentaram pequenos aglomerados visualizados nas imagens de microscopia óptica. Outro aspecto observado foi que moléculas de água livres afetam drasticamente o perfil, a intensidade, os valores de temperaturas máximas associadas aos eventos e entalpias correspondentes observadas por calorimetria exploratória diferencial. SILVA *et al* (2018) chega à conclusão de que o filme que contém em sua formulação 41,25 % de hidrocolóide de chia, 13,75 % de pectina de maçã, 25 % de glicerol e 20 % de glutaraldeído apresentou maior potencial para ser aplicada como embalagens de alimentos por apresentar melhores resultados em relação à deformação plástica, sendo mais resistente e menos rígido em relação aos demais filmes.

CHIERENTIN *et al* (2017) e INAMURA *et al* (2011) realizaram estudos com aplicação de radiação  $\gamma$  em sementes de chia e pectina, respectivamente, com o intuito de avaliar o comportamento dessas matrizes e destacaram que a pectina apresentou propriedades térmicas intensificadas em blendas de composições variadas e que a semente de chia sofreu pouca degradação quando submetida à radiação.

## 1.5 OBTENÇÃO DE HIDROGEL VIA RADIAÇÃO GAMA

Os polímeros podem formar redes tridimensionais de acordo com o meio em que se encontram e aos tipos de processamento, aos quais, são submetidos. As redes tridimensionais podem ser compostas por cadeias macromoleculares hidrofílicas reticuladas. Como consequência desta característica, estes materiais possuem um alto poder de absorção de água sem dissolver ou perder a sua integridade estrutural, esses são os hidrogéis (ROSIK, 1991). Com isso, torna-se possível utilizá-los e aplica-los em diversos campos, destacando-se, por exemplo, aplicações como biomateriais na forma de emulsões, pomadas e cremes.

O uso de hidrogéis obtidos por radiação de alta energia para aplicação tópica como curativos foi desenvolvido por ROSIAK (1991). Esses hidrogéis também podem ser aplicados na área médica em sistemas de liberação controlada de fármacos, implantes, sistemas injetáveis entre outros. Os polímeros mais comumente utilizados para produção destes hidrogéis como biomateriais são os biopolímeros tais como: gelatina, quitosana, amido, celulose, entre outros (GHAFARROKHI *et al*, 2015; BENBETTAIEB *et al*, 2016). Isto se deve à natureza hidrofílica de suas macromoléculas, as quais favorecem as interações inter e intramacromoleculares dos tipos: ligação de hidrogênio, van der Waals, reações via complexação de íons, entre outras.

A radiação ionizante de alta energia, principalmente a radiação  $\gamma$  é amplamente utilizada na modificação de polímeros. A interação da radiação com o polímero favorece a formação de espécies reativas (radicais) que reagem quimicamente com outras espécies estabilizando-se a diferentes velocidades de reação. Uma das vantagens desta técnica de modificação consiste em sua forma limpa sem a produção de resíduos sólidos durante o processamento. A radiação  $\gamma$  é a mais usada para modificação de polímeros, mas também existem à radiação via feixe de elétrons e íons que são também efetivos na síntese de biomateriais, assim como para sua esterilização.

O hidrocoloide da semente de Chia (*Salvia hispânica L*) e a pectina de maçã são polímeros naturais e potenciais para atuarem como biomateriais, assim como para o estudo de obtenção de hidrogéis por radiação  $\gamma$ , devido as suas características.

O estudo da blenda chia/pectina visa obter materiais com propriedades desejadas, sem o investimento na síntese de novos polímeros. As doses de irradiação são geralmente expressas em quilogray (kGy), que equivalem a  $1 \text{ kJ kg}^{-1}$ .

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar os efeitos da radiação  $\gamma$  em blendas poliméricas de hidrocolóide de sementes de chia e pectina de maçã na presença de aditivos com o intuito de estudar a formação de gel (hidrogel) destas blendas.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar soluções poliméricas conforme referencial teórico e submetê-los a radiação  $\gamma$ .
- Estudar a influência de diferentes doses de radiação  $\gamma$  nestas soluções.
- Relacionar as influências da radiação  $\gamma$  com as propriedades térmicas, estruturais e morfológicas nos filmes obtidos destas blendas poliméricas (soluções).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

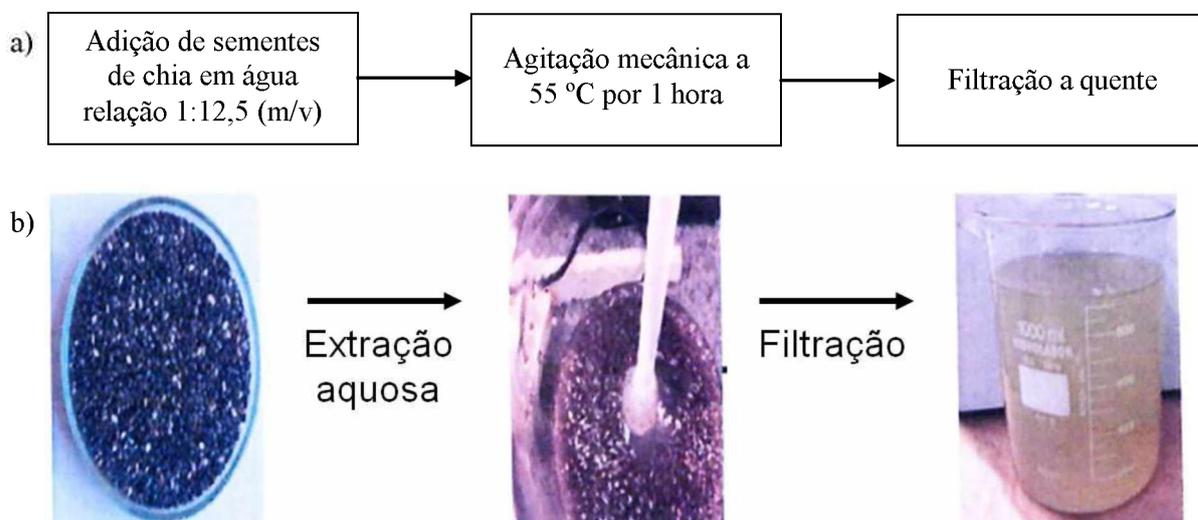
#### 3.1 MATERIAIS

As sementes de chia (*Salvia hispanica L*) foram adquiridas em um supermercado local em Uberlândia, MG, e armazenadas em sacos herméticos a 25 °C. A pectina de maçã (30.000 – 100.000 g mol<sup>-1</sup>, com grau de esterificação ≥ 70 – 75%) foi e a solução de glutaraldeído (5% em água) foram adquiridas na Sigma-Aldrich em São Paulo, SP. O glicerol foi adquirido na Synth em São Paulo, SP.

#### 3.2 OBTENÇÃO DO HIDROCOLÓIDE DA SEMENTE DA CHIA

O procedimento de obtenção do hidrocolóide da semente de chia foi estabelecido conforme descrito por SILVA (2018), que consiste numa extração aquosa. A relação entre a quantidade de sementes e água destilada selecionada para a extração foi de 1:12,5 (m/v). O solvente foi aquecido previamente a 55 °C e, em seguida, foi adicionada a quantidade de sementes e submetida a agitação mecânica constante por uma hora. Após esse tempo, a mistura foi submetida à filtração. Na figura 3 é possível visualizar as etapas do processo de extração.

**Figura 3:** (a) Representação do procedimento de obtenção do hidrocolóide da chia; (b) imagens das etapas de extração.



Fonte: O Autor.

### 3.3 PREPARO DAS SUSPENSÕES DE PECTINA DE MAÇÃ

Foi preparada a suspensão aquosa de pectina de maçã na concentração de 2% (m/v), equivalente a  $0,02 \text{ g mL}^{-1}$  com agitação magnética constante à temperatura de 25 °C durante 24 horas.

### 3.4 FORMULAÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS

Serão avaliadas neste trabalho quatro formulações que, segundo SILVA (2018), foram as que forneceram os melhores resultados de propriedades mecânicas, contendo diferentes porcentagens de pectina de maçã, hidrocolóide de chia, glicerol e glutaraldeído. Cada suspensão foi preparada usando um agitador magnético a 25 °C por duas horas, de acordo com as proporções da Tabela 1.

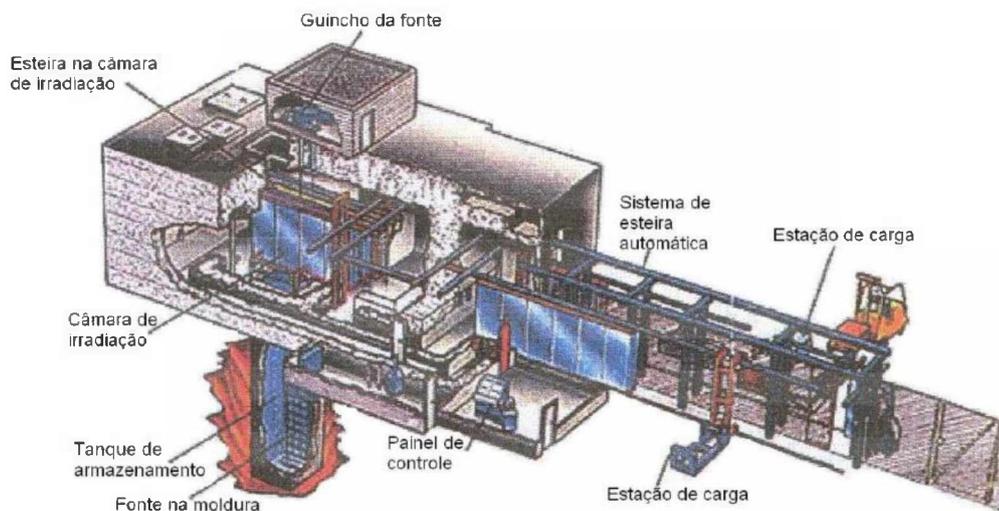
**Tabela 1:** Formulações dos filmes poliméricos baseado no planejamento multivariado (SILVA, 2018).

Formulação	Pectina de maçã % (m/m)	Hidrocolóide % (m/m)	Glicerol % (m/m)	Glutaraldeído % (m/m)
I	34,00	21,00	25,00	20,00
II	41,00	29,00	25,00	5,00
III	41,00	14,00	25,00	20,00
IV	35,00	35,00	25,00	5,00

Fonte: O Autor.

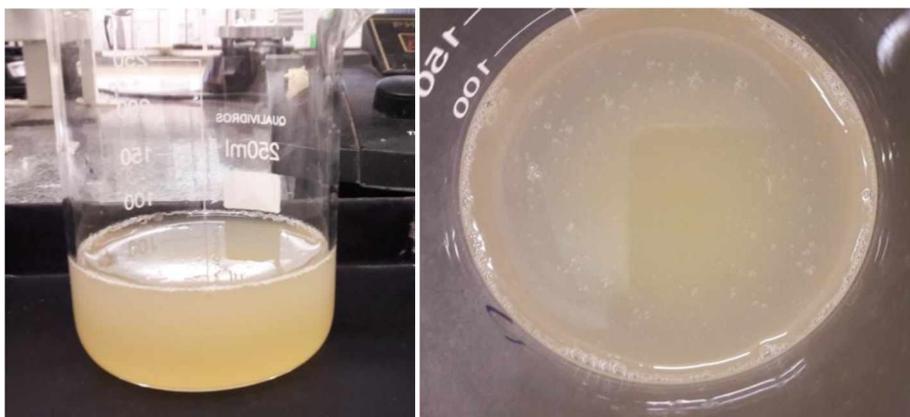
As matrizes aquosas de hidrocolóide de chia e de pectina de maçã puras foram submetidas à radiação  $\gamma$ , nas doses de 5,0, 7,5 e 15,0 kGy, sem a presença de aditivos, para cada amostra, respectivamente. Esta etapa teve como objetivo avaliar a respostas destas matrizes poliméricas frente à radiação de alta de energia. As blendas preparadas foram divididas em quatro amostras, e submetidas a diferentes doses de radiação  $\gamma$ : 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy. Optou-se por incluir a dose de irradiação de 2,5 kGy para as blendas devido à inclusão dos aditivos (glicerol e glutaraldeído), na expectativa de uma resposta de formação de gel para essas formulações. A radiação foi realizada em fonte de  $^{60}\text{Co}$ , conforme esquema geral de um reator que utiliza este tipo fonte, como representado na figura 4. As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em São Paulo, SP operando a  $5,0 \text{ kGy h}^{-1}$ . A figura 5 exibe a imagem de uma das soluções submetidas à radiação.

**Figura 4:** Esquema representativo de uma unidade de radiação gama por  $^{60}\text{Co}$ .



Fonte: IAEA (1992)

**Figura 5:** Imagem da solução de chia/pectina (blenda I) submetida à radiação  $\gamma$  de 2,5 kGy.



Fonte: O Autor.

Foram preparados os filmes das matrizes aquosas irradiadas para análise dos efeitos das diferentes doses de radiação com as técnicas de FTIR/ATR, DSC e MO da seguinte forma: as suspensões foram vertidas em placas de Petri (150 mm de diâmetro) para evaporação do solvente em estufa a 40 °C por 24 horas. As espessuras dos filmes obtidos variaram entre 0,05 e 0,22  $\pm$  0,05mm.

### **3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (FTIR/ATR)**

Foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer modelo FT-IR Frontier Single Range - MIR para a obtenção dos espectros de infravermelho, permitindo avaliar e identificar os principais grupos

funcionais das amostras. Os filmes poliméricos foram colocados no porta amostras, realizando os ensaios na faixa de comprimento de onda de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)**

A avaliação do comportamento térmico das amostras foi auferida em um equipamento da marca TA Instruments modelo Q20. Aproximadamente 5 mg ( $\pm 0,1$  mg) foi aquecido em porta amostras de alumínio do tipo padrão sob atmosfera de nitrogênio a vazão de 50  $\text{mL min}^{-1}$ . A faixa de temperatura de varredura foi de 20 – 220  $^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Após atingir a temperatura máxima programada, o equipamento foi resfriado e, de maneira análoga, foi realizada a segunda varredura das amostras.

### **3.7 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)**

Foi utilizado um microscópio óptico com luz refletida da marca Olympus modelo BX 51p com polarizador e mesa giratória para avaliar a morfologia dos filmes obtidos das amostras, tanto das matrizes puras quanto das respectivas blendas. A análise dos filmes foi realizada colocando os mesmo sobre lâminas de vidro e no suporte do instrumento. As imagens geradas foram obtidas com o auxílio de filtros polarizadores e nas ampliações de 50 X e 100 X.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 FTIR/ATR

Essa técnica foi utilizada para caracterização dos filmes e estimar eventuais mudanças na estrutura química das blendas irradiadas em relação às não irradiadas. Os espectros de FTIR das amostras irradiadas são exibidos nas figuras 6a, 6b, 6c e 6d, acompanhadas dos respectivos espectros das amostras originais.

Os espectros nas figuras 5a, 5b, 5c e 5d mostram que todas as amostras irradiadas mantiveram as bandas também observadas em suas respectivas blendas que não passaram pelo processo de irradiação, que consiste nas vibrações características de polissacarídeos, associadas ao estiramento das ligações do grupo hidroxila em  $3340\text{ cm}^{-1}$ , deformação axial de  $-\text{CH}$  dos grupos  $\text{CH}_2$  em  $2935\text{ cm}^{-1}$  e deformação axial de C-O-C de éter em  $1030\text{ cm}^{-1}$  (SILVA, 2018). As duas bandas características do hidrocolóide da chia em  $1639\text{ cm}^{-1}$  e  $1441\text{ cm}^{-1}$ , são referentes à deformação C=O de carbonila não metilada e deformação axial simétrica do grupo  $\text{COO}^-$ , respectivamente (YANG *et al.*, 2018; TIMILSENA *et al.*, 2016). Os espectros também apresentam a banda característica de deformação de C=O de éster em  $1744\text{ cm}^{-1}$  (SILVA, 2018; GHAFARI *et al.*, 2007).

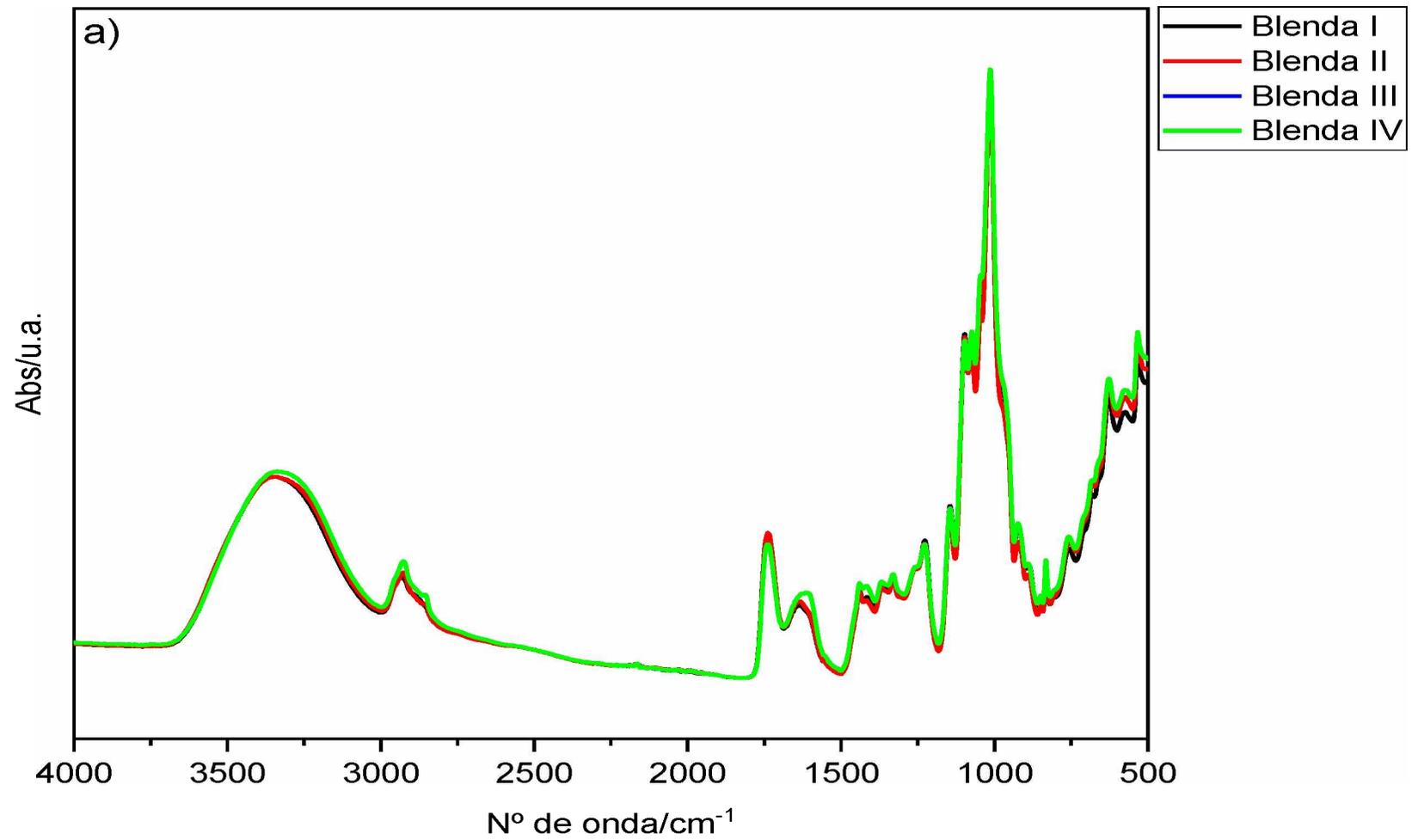
A tabela 2 apresenta uma análise das razões entre as intensidades das bandas referentes ao grupo hidroxila ( $3340\text{ cm}^{-1}$ ) e da deformação axial de C-O-C ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ) das blendas irradiadas.

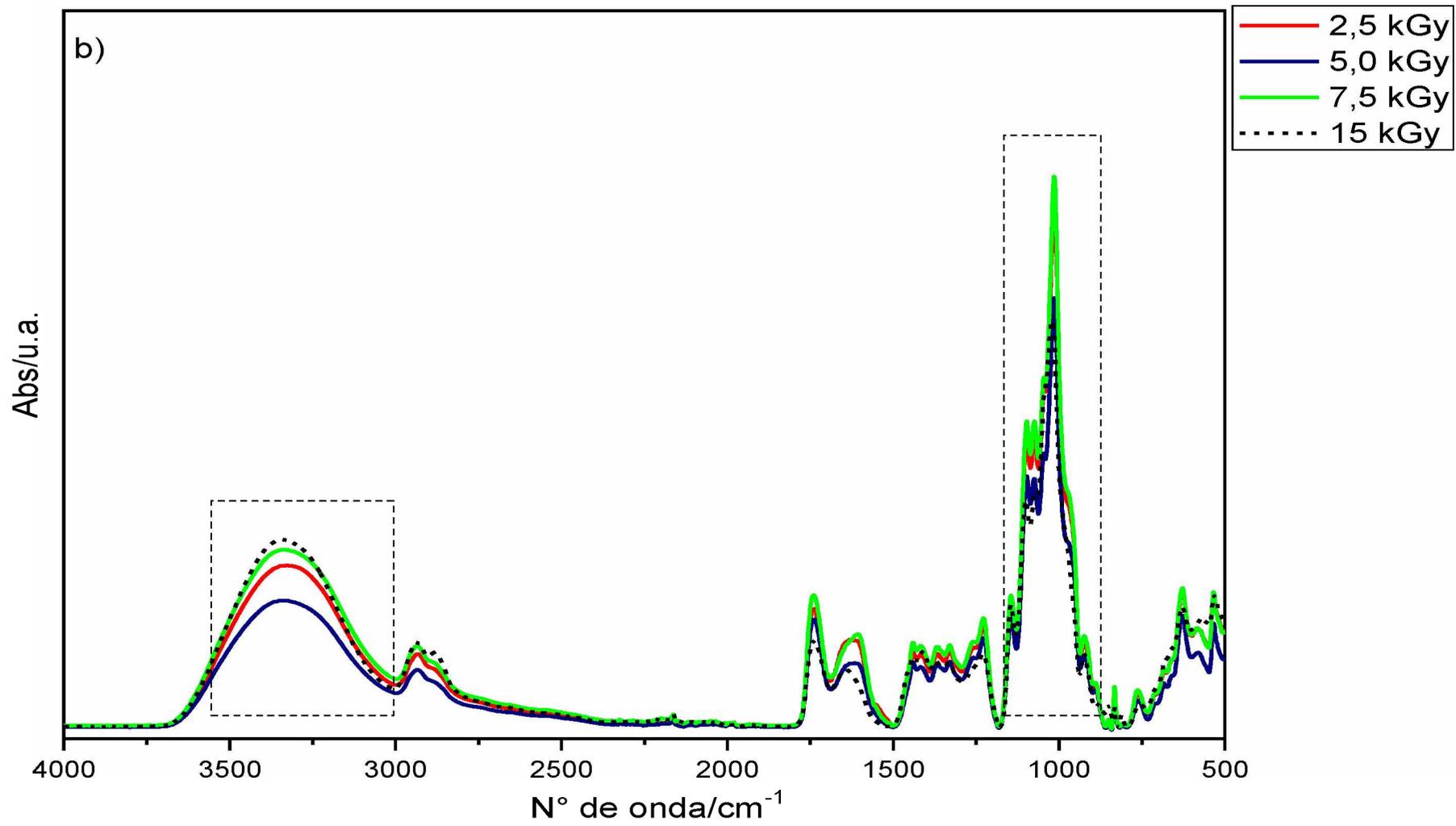
**Tabela 2:** Razão entre as intensidades de absorção das bandas atribuídas à deformação de hidroxila ( $3340\text{ cm}^{-1}$ ) e da deformação axial de C-O-C ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ).

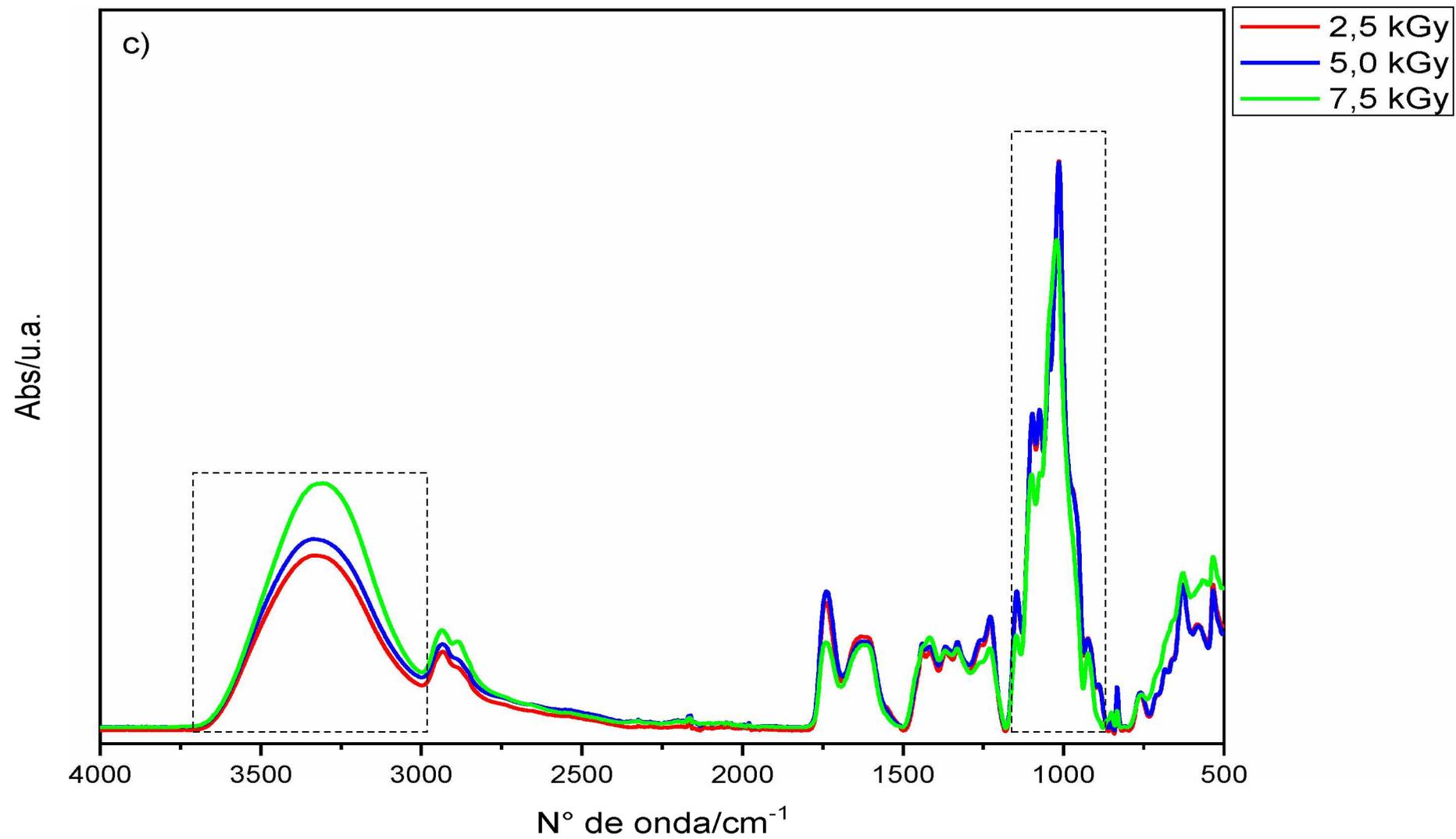
Formulação	2,5 kGy	5,0 kGy	7,5 kGy	15,0 kGy
I	0,32	0,31	0,33	0,47
II	0,32	0,35	0,52	-
III	0,38	0,36	0,46	0,43
IV	0,55	0,43	0,33	0,47

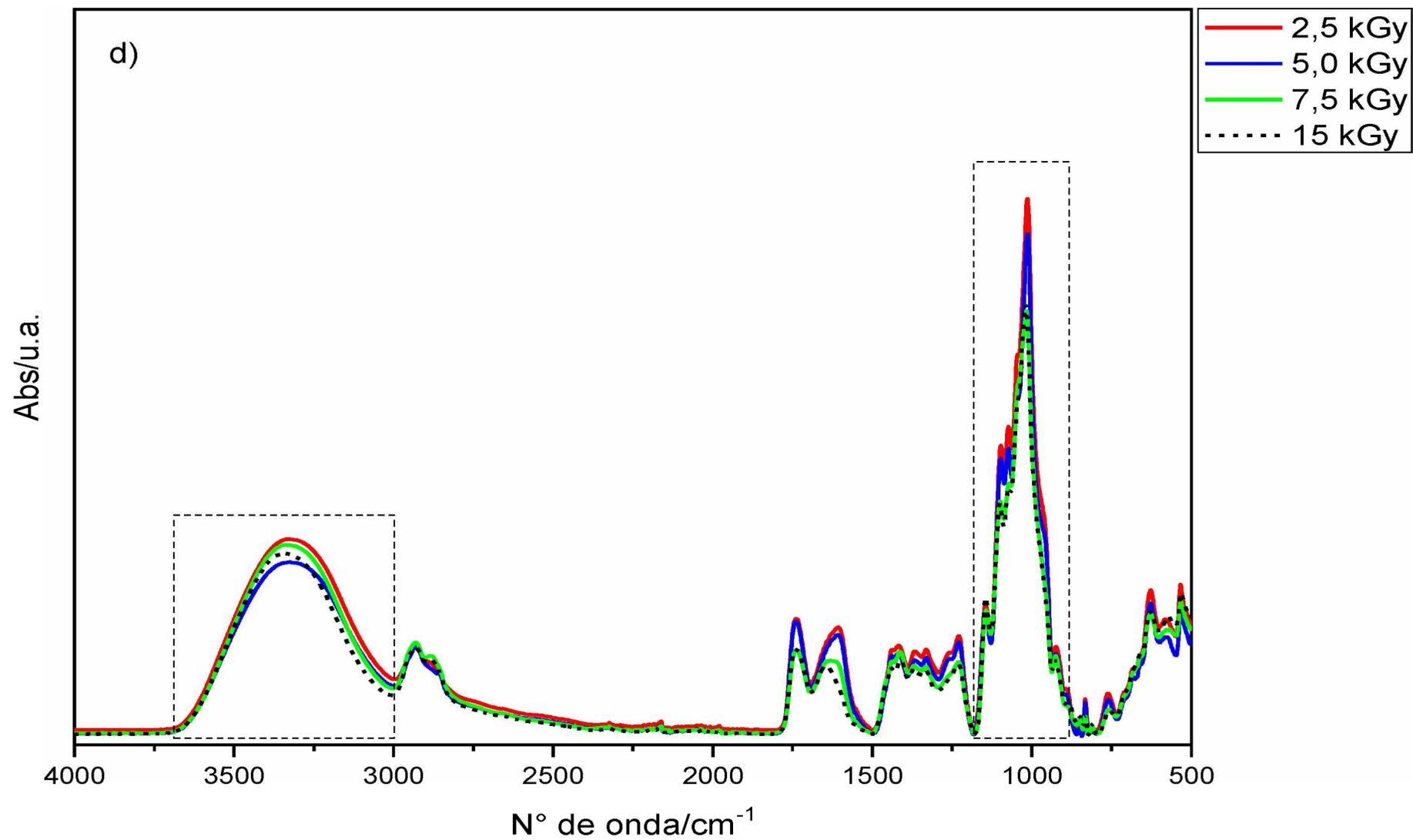
Fonte: O Autor.

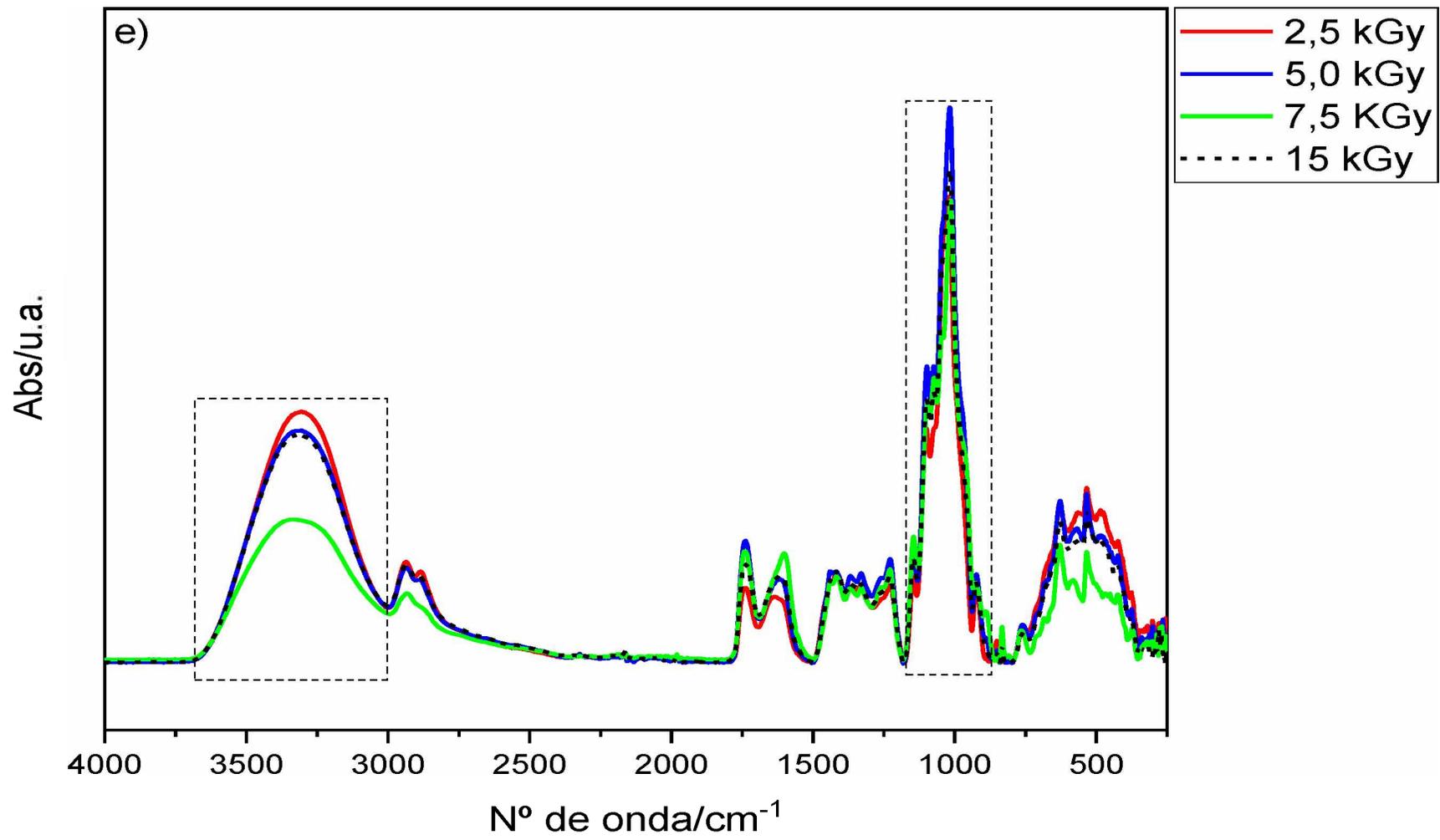
**Figura 6:** Espectro de FTIR/ATR das amostras irradiadas das blendas I-IV sem radiação (a), blenda I (b), blenda II (c), blenda III (d) e blenda IV (e) irradiadas.











Fonte: O autor.

O espectro das amostras irradiadas da blenda I (Figura 6b) revela que as bandas na região de  $3340\text{ cm}^{-1}$  e  $2935\text{ cm}^{-1}$  tiveram a intensidade incrementada conforme aumentava-se a dose de radiação absorvida, sendo que a amostra submetida à dose de  $15,0\text{ kGy}$  de radiação apresentou as bandas mais intensas nessa região. Enquanto que, na região entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  e  $750\text{ cm}^{-1}$ , essa mesma amostra apresentou valores de intensidade inferiores às demais para estas bandas, associadas à deformação de ligações C–O–C. A radiação ionizante favoreceu a degradação da blenda, rompendo as ligações do aditivo glutaraldeído com os oxigênios dos grupos hidroxila das matrizes, aumentando a disponibilidade dos grupos –OH livres e diminuindo a presença de ligações C–O, elevando a intensidade da banda em  $3340\text{ cm}^{-1}$ .

A amostra submetida à dose de  $7,5\text{ kGy}$  de radiação foi a que apresentou os maiores valores de intensidade na banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$ . A razão entre as intensidades absorvidas por grupos hidroxila e grupos C–O–C exibidos na tabela 2 apresenta indícios de que houve um início de reticulação para essa amostra já que não houve grande variação comparada com as razões apresentadas pelas blendas submetidas a doses inferiores. Entretanto, este aumento de intensidade da banda C–O–C veio acompanhado de um maior valor também na banda de  $3340\text{ cm}^{-1}$ , não sendo possível afirmar a formação de reticulação na blenda.

A figura 6c indica um comportamento análogo ao da blenda I, onde a amostra submetida a maiores doses de radiação evidenciam bandas mais intensas nas regiões mais energéticas e menos intensas na área mais à direita do espectro. Entretanto, a amostra submetida à dose de  $7,5\text{ kGy}$  de radiação apresentou uma razão de  $0,52$  entre as intensidades de absorção das bandas analisadas, indicando que mais da metade dos grupos hidroxila estariam disponíveis na estrutura. Essa dose de radiação, portanto, foi suficiente para degradar a blenda.

Assim como a blenda I, o espectro da blenda III (figura 6d) traz o mesmo perfil de comportamento para bandas nas regiões menos energéticas. Entretanto, para as regiões de maior energia, é observado que a banda em  $3340\text{ cm}^{-1}$ , a amostra com maior intensidade é justamente a que foi submetida à dose de  $2,5\text{ kGy}$ , enquanto em  $2935\text{ cm}^{-1}$ , a mais intensa é a submetida a  $7,5\text{ kGy}$ . A elevação das razões das intensidades de absorção colabora para apontar que houve degradação da blenda conforme aumentou-se a intensidade de radiação.

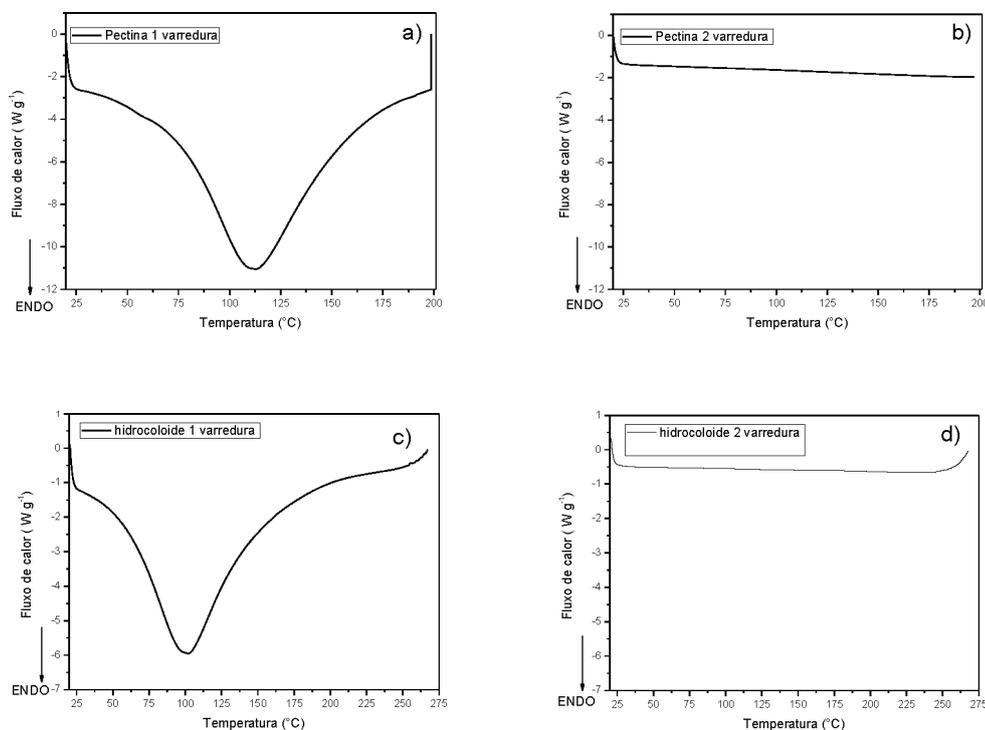
Já na figura 6e, as intensidades das bandas de absorção do espectro são, no geral, muito próximas. Tal perfil pode-se relacionar à formulação dessas blendas, que apresentam quantidades equivalentes de hidrocolóide de chia e pectina (35%) e a menor quantidade de glutaraldeído. Observaram-se variações nas intensidades das principais bandas analisadas, mas os valores das razões exibidos na tabela 2 permaneceram praticamente constantes.

A amostra submetida à 7,5 kGy de radiação apresentou uma aderência muito grande à placa de Petri, tendo que ser ressolubilizada e evaporado novamente o solvente para que fosse possível trabalhar com o filme. Este processo pode ter interferido nas intensidades das bandas, ocasionando um perfil diferente das demais amostras da mesma blenda. Tal comportamento é um indicativo de que essa formulação submetida a radiação de 7,5 kGy não seja a mais apropriada para a obtenção de hidrogel.

## 4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a caracterização da amostra pela técnica de análise térmica de DSC, contemplando as curvas de primeira e segunda varredura das matrizes de pectina e de hidrocolóide da chia puros e sem irradiação (Figura7) e das amostras irradiadas das blends I, II, III e IV, apresentados na figura 8.

**Figura 7:** Curvas de DSC para pectina de maçã e hidrocolóide de chia sem aditivos. (a e c) primeira varredura, (b e d) segunda varredura, respectivamente.

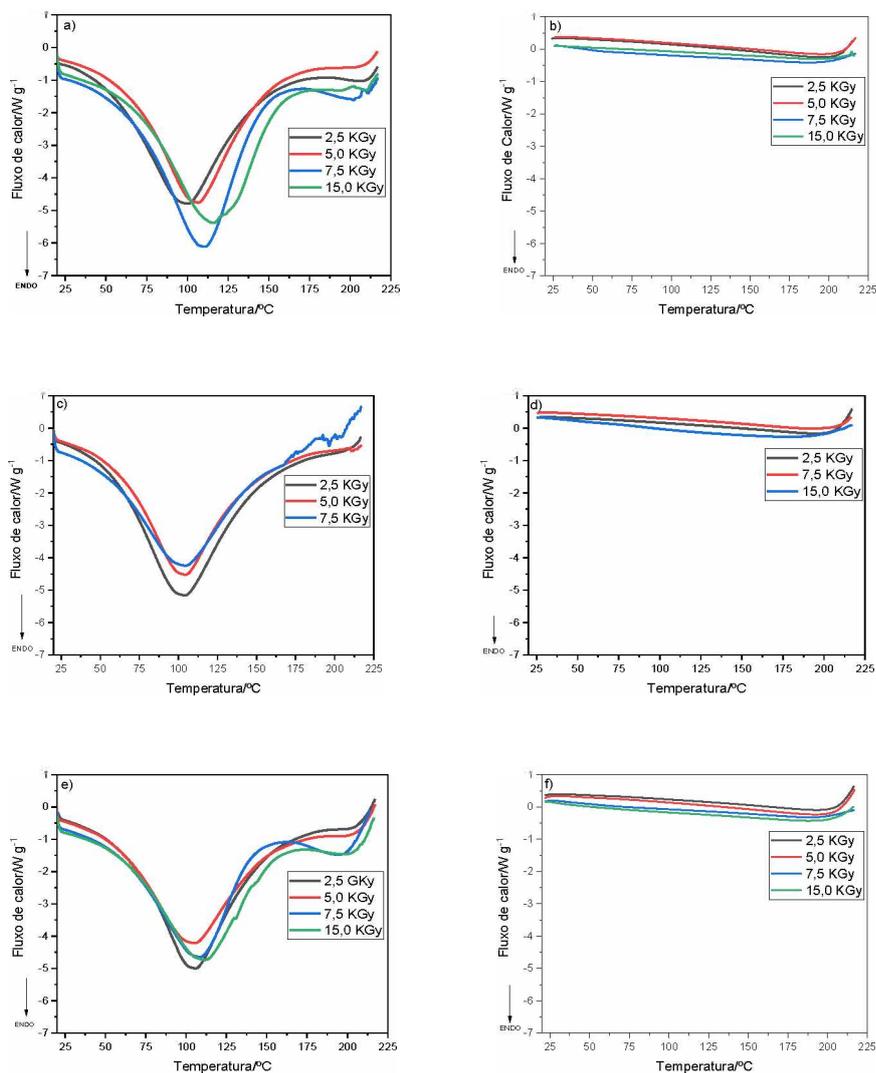


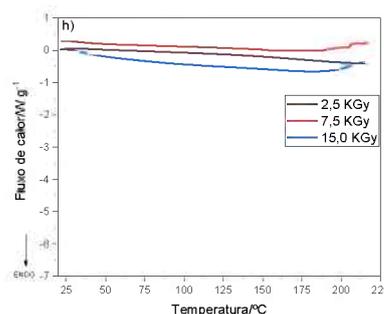
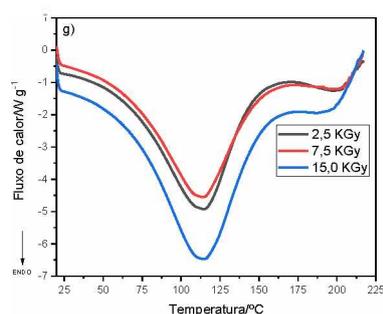
Fonte: SILVA (2018).

É possível observar que o perfil térmico das curvas de DSC das matrizes puras (figura 7a e 7c) apresenta um pico endotérmico bastante intenso que, segundo SILVA (2018), está associado à perda

da água. A estimativa das entalpias correspondentes às análises e das temperaturas máximas dos eventos observados foram obtidas utilizando o software do próprio equipamento, Universal Analysis 2000. A pectina de maçã apresentou um pico endotérmico centrado em torno de 112,8°C e entalpia correspondente a 374,2 J g<sup>-1</sup>. Já a amostra de hidrocoloide exibiu um evento endotérmico com máximo centrado em torno de 101,9°C e entalpia correspondente a 420,5 Jg<sup>-1</sup>.

**Figura 8:** Curva de DSC para as amostras de blendas poliméricas das formulações I-IV (a-c-e-g) e curvas da segunda varredura para as amostras (b-d-f-h), respectivamente.





Fonte: O Autor.

A semelhança do perfil das curvas das blendas irradiadas está associada aos perfis das matrizes puras de hidrocolóide de chia e pectina de maçã (SILVA, 2018), representados na figura 7.

A tabela 3 exibe as informações de temperatura máxima e entalpia estimada para cada amostra referente a este evento térmico. As curvas obtidas com a segunda varredura (Figura 8b, 8d, 8f e 8h) não exibiram nenhum evento, uma vez que os eventos observados na primeira varredura desapareceram, não sendo possível, assim, determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para as amostras irradiadas.

**Tabela 3:** Valores de temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) e de entalpias correspondentes para as amostras analisadas

Dose de Radiação (kGy)	Blenda I		Blenda II		Blenda III		Blenda IV	
	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )
2,5	99,9	251,9	103,8	294,7	105,6	262,9	114,4	219,5
5,0	106,6	246,0	104,4	241,3	104,9	227,2		
7,5	110,5	260,6	103,9	203,7	108,2	201,4	113,7	205,6
15,0	115,8	259,8	-	-	111,3	215,8	114,4	270,8

Fonte: O Autor.

Os resultados indicam que as amostras com as blendas I e III tiveram as temperaturas máximas dos picos deslocados de valores mais baixos para mais altos conforme aumentou-se a dosagem de radiação, indo de temperaturas mais próximas às do hidrocolóide para as da pectina de maçã (SILVA, 2018). Essas blendas apresentam maiores concentrações de glutaraldeído em sua composição. As blendas II e IV mantiveram  $T_{m\acute{a}x}$  em valores próximos para todas as dosagens, sendo que as amostras da blenda II permaneceram com temperaturas mais próximas às  $T_{m\acute{a}x}$  da do hidrocolóide da chia enquanto as da blenda IV mais próximas às da pectina de maçã.

Para a blenda I, as entalpias correspondentes seguiram a mesma tendência que as  $T_{m\acute{a}x}$ , entretanto, os valores obtidos foram todos superiores à entalpia correspondente ao filme sem

irradiação, que apresentou o valor de  $226,2 \text{ J g}^{-1}$  (SILVA, 2018). Para as demais amostras, as entalpias correspondentes foram todas inferiores às entalpias dos filmes sem irradiação. As amostras da blenda II apresentaram uma tendência oposta às com a blenda I, enquanto as blendas III e IV não correspondem a nenhuma tendência.

A diminuição dos valores de entalpia com o aumento da dose de radiação pode estar associada com o resultado observado por CHIERENTIN, TEIXEIRA e DEL MASTRO (2017), que indicaram que filmes produzidos com sementes de chia submetidos a radiação de  $10,0 \text{ kGy}$  apresentaram diminuição de 43 % de absorção de água. INAMURA e DEL MASTRO (2011) apontaram que o comportamento da pectina é predominante e determina o padrão de efeito em misturas com hidrogéis.

Nas amostras das blendas I e III submetidas a doses de  $7,5$  e  $15,0 \text{ kGy}$  também é possível observar outro pico endotérmico de menor intensidade. Os valores de temperatura máximos e entalpias correspondentes para as blendas I com doses de  $7,5$  e  $15,0 \text{ kGy}$  são  $202,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $202,0 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $6,0 \text{ J g}^{-1}$ ,  $5,9 \text{ J g}^{-1}$ , respectivamente. Para a blenda III, os valores encontrados foram de  $198,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $203,0 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $28,3 \text{ J g}^{-1}$ ,  $18,1 \text{ J g}^{-1}$ .

As blendas I e III contêm 20% de glutaraldeído, respectivamente, aditivo usado como agente reticulante frente a 5% nas blendas II e IV. É possível relacionar esses picos à ação de rompimento das ligações cruzadas feitas pelo glutaraldeído pelas dosagens de radiação absorvida pelas blendas, permitindo que o aditivo ficasse livre no meio e entrasse em ebulição ao atingir as temperaturas indicadas, sendo que o ponto de ebulição do glutaraldeído está entre  $125\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Filmes de pectina de maçã e de hidrocolóide puros se provaram bastante resistentes à radiação  $\gamma$  por não sofrerem degradação ou alterações em suas características físico-químicas (INAMURA, DEL MASTRO, 2011; DOGAN, KAYACIER e IC, 2006; CHIERENTIN, TEIXEIRA e DEL MASTRO, 2017). Logo, a presença do glutaraldeído nas blendas irradiadas promoveu a degradação das blendas, favorecendo uma maior interação das amostras submetidas a doses de radiação superior a  $7,5 \text{ kGy}$  interagirem mais com a água absorvida, elevando os valores de entalpia dessas amostras associadas ao evento de remoção de água.

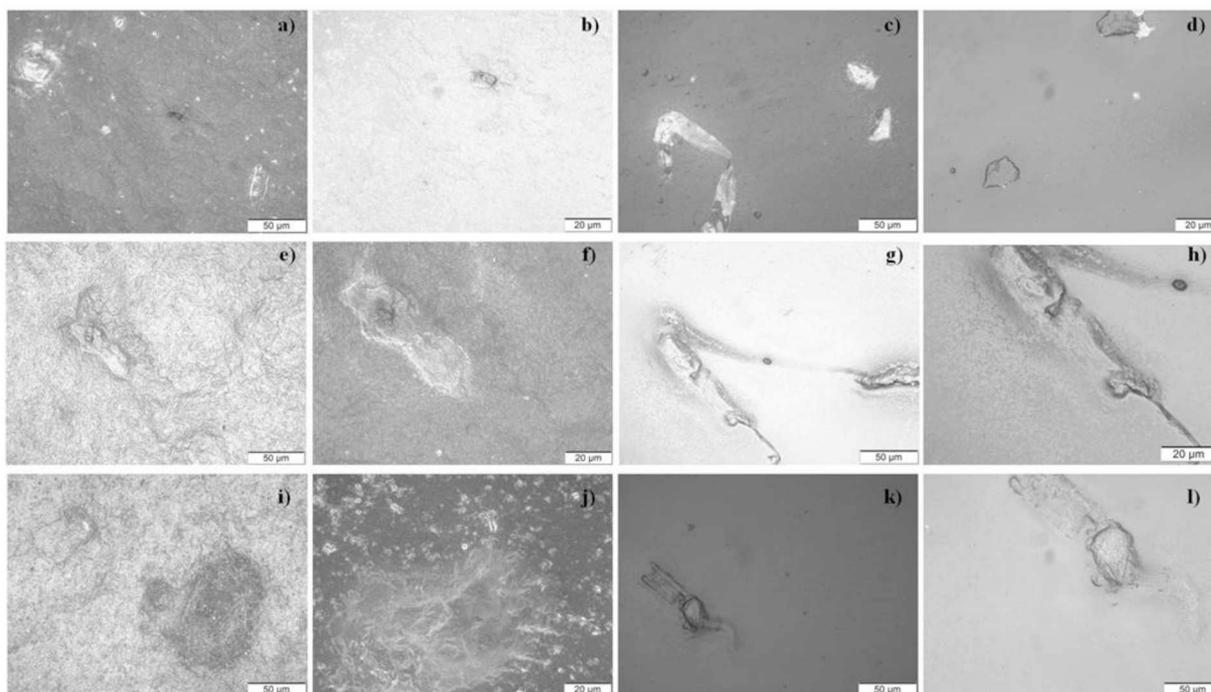
Conforme os valores de  $T_{\text{máx}}$  e entalpias respectivas dos eventos de remoção da água apresentados na tabela 3, foi possível constatar a predominância do perfil térmico atribuído à pectina de maçã, destacando que esta matriz interage mais fortemente com moléculas de água que o hidrocolóide, já que  $T_{\text{máx}}$  aumenta e  $\Delta H$  diminui com o aumento da dose de radiação para as blendas I e III.

Dessa forma, pode-se atribuir que as amostras submetidas a maiores doses de radiação sofreram maior degradação, permitindo o aumento do número de interações entre as matrizes poliméricas e moléculas de água.

### 4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para avaliar as características morfológicas dos filmes. Os filmes das matrizes puras de hidrocolóide de chia e pectina de maçã irradiadas são apresentadas na figura 9. As amostras submetidas à radiação com as formulações I, II, III e IV com ampliação de 50 X podem ser observadas na figura 9, enquanto as ampliações de 100 X na figura 10.

**Figura 9:** Imagem de MO para as amostras da matriz de hidrocolóide de chia com doses de 5,0, 7,5 e 15,0 kGy com ampliação de 50 X (a, e e i), de 100 X (b, f e j) e de pectina de maçã com doses de 5,0, 7,5 e 15,0 kGy com ampliação de 50 X (c, g e k) e de 100 X (d, h e l), respectivamente.



Fonte: O Autor.

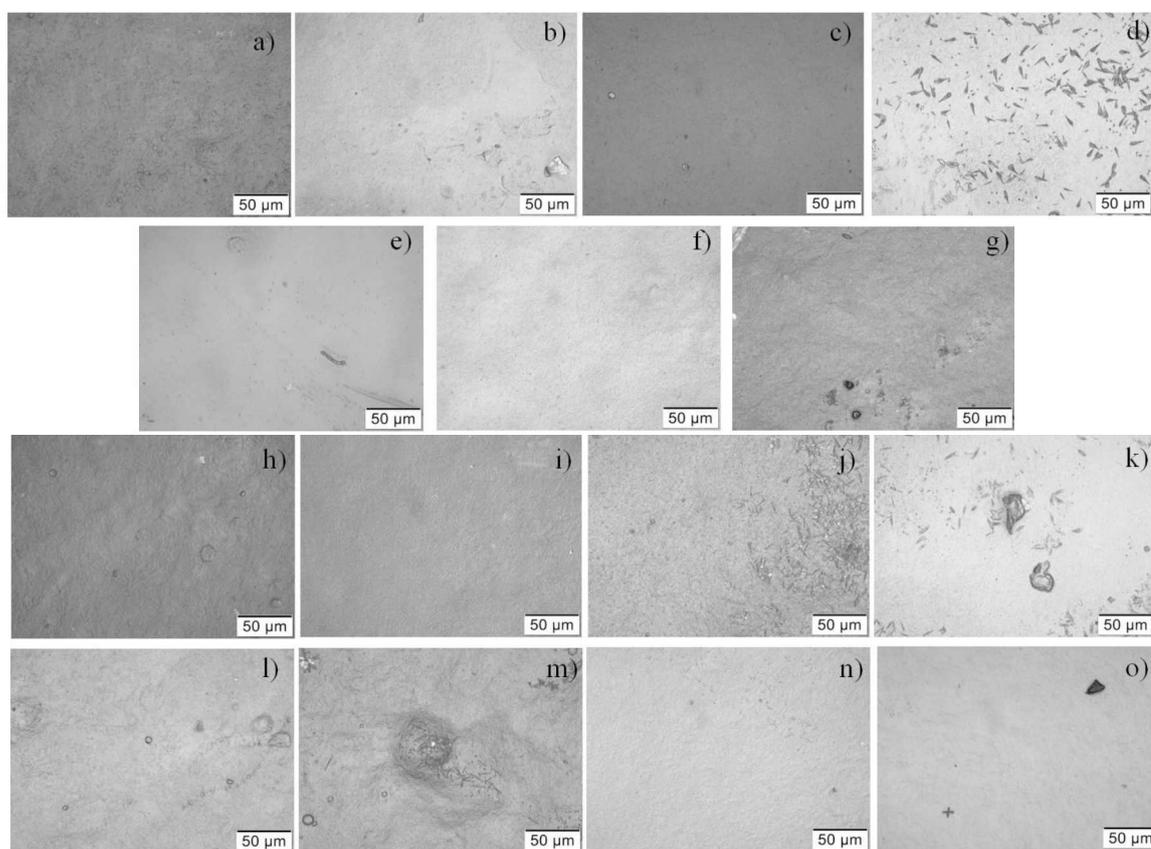
Para investigar a provável origem da formação destes aglomerados, também foi feita a irradiação das matrizes de hidrocolóide de chia e de pectina de maçã sem a presença de aditivos, considerando as mesmas dosagens em que ocorreu a apresentação desses aglomerados (Figura 9).

Foi possível observar que os filmes obtidos da pectina de maçã apresentaram aglomerados de forma indefinida para todas as dosagens de radiação, enquanto as amostras de filmes produzidos com o hidrocolóide de chia apresentaram a formação de grandes aglomerados, tendo suas dimensões

incrementadas conforme o aumento da dosagem de radiação a qual foram submetidos. Ao mesmo tempo, foi constatado também que estes filmes apresentaram mais aglomerados sem geometria definida com a mesma tendência.

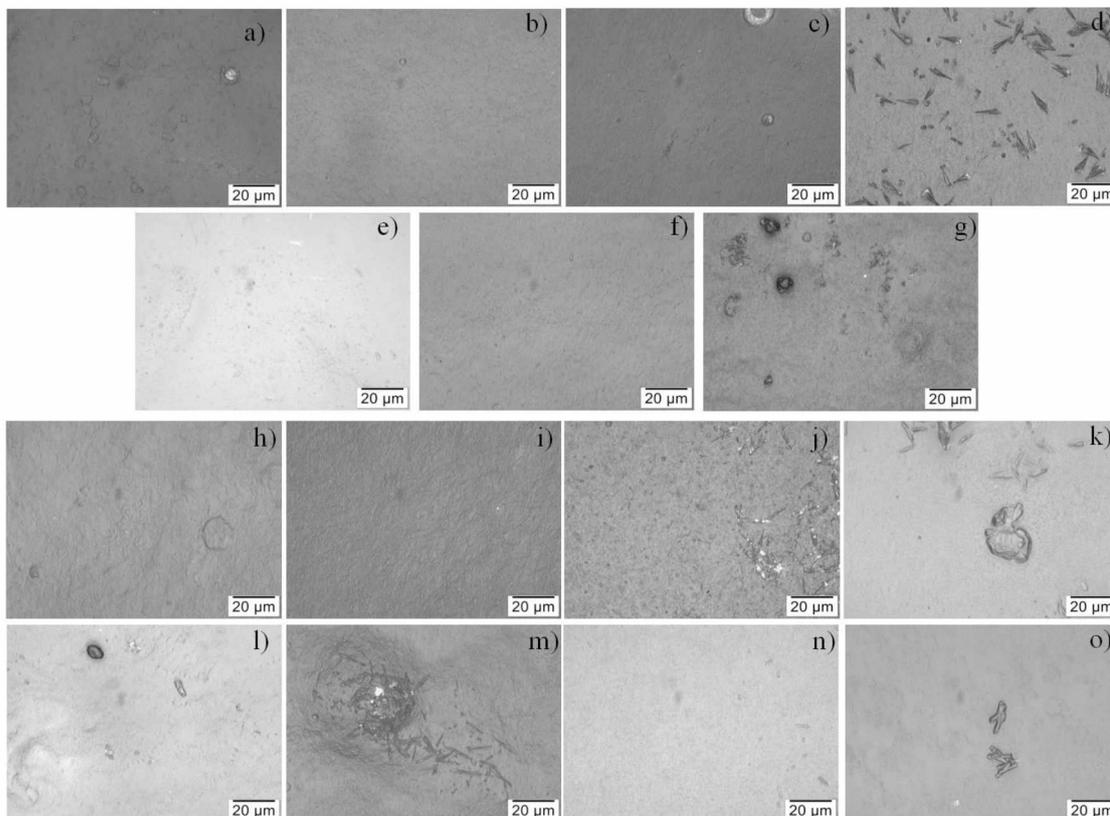
Entretanto, não foi observada a formação de aglomerados com as estruturas em forma de bastões, como observado nas amostras com as blendas, sendo assim, não sendo possível associar tais formações à formação dos aglomerados de hidrocolóide de chia ou de pectina de maçã.

**Figura 10:** Imagem de MO para as amostras com ampliação de 50 X da blenda I com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (a-d), blenda II com doses de 2,5, 5,0 e 7,5 kGy (e-g), blenda III com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (h-k) e blenda IV com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (l-o), respectivamente.



Fonte: O Autor.

**Figura 11:** Imagem de MO para as amostras com ampliação de 100 X da blenda I com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (a-d), blenda II com doses de 2,5, 5,0 e 7,5 kGy (e-g), blenda III com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (h-k) e blenda IV com doses de 2,5, 5,0, 7,5 e 15,0 kGy (l-o), respectivamente.



Fonte: O Autor.

De acordo com as figuras 10 e 11, foi possível observar que as imagens ficam mais claras quando realizado o aumento de 100 X, permitindo melhor observação da superfície dos filmes. Assim como observado por SILVA (2018), as amostras irradiadas também não apresentaram poros ou falhas estruturais, apresentando uma estrutura transversal densa nos filmes.

Observou-se ainda que as amostras da blenda II dose de 5,0 kGy e blenda III dose de 5,0 kGy não mostraram o aparecimento de aglomerados, apresentando, conforme as imagens 10f, 10i, 11f e 11i, filmes assim como observado nas matrizes de hidrocolóide de chia e pectina de maçã sem irradiação (SILVA, 2018). Nos demais filmes, foi possível constatar o aparecimento desses aglomerados de geometria indefinida como os das figuras 10g e 11g, sendo possível atribuí-los à matriz de pectina de maçã, enquanto os aglomerados com geometria circular, destacados principalmente nas figuras 10a, 10b, 10c, 10e, 10g, 10h, 10l e 10m e 11a, 11b, 11c, 11e, 11g, 11h e 11l, foram consideradas à matriz de hidrocolóide de chia.

O mais interessante, entretanto, foi o aparecimento de aglomerados com geometria de bastões nas amostras com blenda I dose 15,0 kGy (Figuras 10d e 11d), formulação III dose 7,5 e 15,0 kGy

(figuras 10j, 11j, 10k e 11k) e blenda IV dose 5,0 e 15,0 kGy (figuras 10m, 11m, 10o e 11o), respectivamente. Essas formações não são observadas nem nas matrizes de hidrocolóide de chia e pectina de maçã e nem nas amostras sem irradiação (SILVA, 2018).

## 5. CONCLUSÃO

A análise de FTIR indicou que as blendas das quatro formulações apresentam as mesmas bandas características dos filmes sem radiação. De forma geral, os filmes apresentaram um aumento de intensidade nas bandas atribuídas ao grupo funcional –OH conforme aumento da dose de radiação a qual a amostra foi submetida. Ao mesmo tempo, a intensidade das bandas atribuídas a ligações C–O–C diminuíram, indicando a degradação das estruturas poliméricas devido à irradiação.

Analisando a razão entre as intensidades de absorção dos grupos –OH e C–O–C, percebe-se um aumento significativo da presença dos grupos hidroxila, indicando a ausência de reticulação principalmente nas blendas I, II e III. A blenda IV apresentou razões praticamente constantes, podendo haver indícios de um início de reticulação para esta formulação.

As curvas de DSC dos filmes das blendas I e III apresentaram maiores deslocamentos das temperaturas máxima dos picos de eventos endotérmicos, bem como a variação dos valores de entalpia dos picos associados ao aumento da dose de radiação das amostras. Os filmes dessas formulações submetidos à dosagem de 7,5 kGy e 15,0 kGy apresentaram também outro pico endotérmico atribuído a evaporação do aditivo glutaraldeído, responsável pela reticulação dos filmes, devido à sua maior presença percentual nas formulações citadas. As blendas II e IV não apresentaram este segundo perfil por terem o aditivo em menor quantidade na formulação.

As imagens de MO revelam que as blendas I e III sofreram modificações em suas superfícies quando submetidas a doses superiores a 15,0 kGy e 7,5 kGy, respectivamente. As matrizes apresentaram aglomerados em forma de bastões, ausentes nas amostras que foram submetidas a dosagens inferiores, as blendas II e IV e nas matrizes de pectina de maçã e de hidrocolóide de chia puras também submetidas à radiação.

Sendo assim, é possível destacar que, independente da dose submetida, as amostras das blendas que contém baixas quantidades de agente reticulante em sua composição, ou seja, as amostras das blendas II e IV (5% de glutaraldeído), sofrem poucas alterações resultantes do processo de radiação em relação aos grupos funcionais encontrados na estrutura do filme, ao perfil térmico e no que diz respeito a sua estrutura superficial.

Já os filmes que contém altas quantidades de glutaraldeído em sua formulação tiveram uma diminuição no grau de reticulação comprovado pelos testes realizados, sendo que as amostras das blendas I e III apresentaram tais modificações a partir da dose de 7,5 kGy. A essa dose, o filme da blenda III já apresentou as evidências de menor reticulação de forma mais intensa, enquanto a amostra da blenda I foi a com a dose de 15,0 kGy.

Diante dos resultados, foi possível constatar que as formulações submetidas à radiação  $\gamma$  selecionadas não são adequadas para a obtenção de hidrogéis devido à degradação das blendas poliméricas, provocando a diminuição da reticulação dos filmes e levando as cadeias poliméricas a apresentarem menores valores de massa molar.

## **6. TRABALHOS FUTUROS**

Para etapas futuras, pretende-se trabalhar com filmes variando as concentrações na formulação, trabalhando com formulações com maiores concentrações de pectina de maçã e hidrocolóide de chia, variando também a quantidade de glicerol, estudar os efeitos da radiação em blendas de pectina de maçã e hidrocolóide sem a inclusão de aditivos e observar os efeitos da variação de pH das matrizes aquosas pura da pectina de maçã e hidrocolóide de chia na formação de géis mais compactos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL KHALIL, H. P. S., LAI, T. K., TYE, Y. Y., RIZAL, S., CHONG, E. W. N., YAP, S. W., HAMZAH, A. A., NURUL FAZITA, M. R., PARIDAH, M. T.. **A review of extractions of seaweed hydrocolloids: properties and applications**. Express Polymer Letters, v. 12, p. 296-317, 2018. DOI: <http://10.3144/expresspolymlett.2018.27>.

American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. **Bakelite: The World's First Synthetic Plastic**. 1993. Disponível em <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/bakelite.html>>. Acessado em 27/11/2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. Desenvolvido por: Associação Brasileira de Embalagem, 2015. Disponível em <http://www.abre.org.br/setor/apresentacao-do-setor/a-embalagem/funcoes-das-embalagens/>>. Aces- sado em 27/11/2018.

BENBETTAIEB, N; CHAMBIN, O; ASSIFAOU, A; AL-ASSAF, S; KARBOWIAK, T; DEBEAUFORT, F., **Release of coumarin incorporated into chitosan-gelatin irradiated films**. Food Hydrocolloids. Food Hydrocolloids, v. 56, p. 266-276, 2016. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.12.026.

CAFFALL, K. H., MOHNEN, D., **The structure, function and biosynthesis of plant cell wall pectin polysaccharides**. Carbohydrate Research, v. 34, p. 1879-1990, 2009. DOI: 10.1016/j.carres.2009.05.021.

CANEVAROLO Jr., S. V., **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed., São Paulo, Artliber, p. 28, 2010.

CANTERI, M. H. G., MORENO, L., WOSIACKI, G., SCHEER, A. P., **Pectina: da matéria-prima ao produto final**. Polímeros, v. 22, p.149-157, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000024>.

CHAICHI, M., HASHEMI, M., BADI, F., MOHAMMADI, A., **Preparation and characterization of a novel bionanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose**. Carbohydrate Polymers, v. 157, p. 167-175, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.062>.

CHIN, S. S., LYN, F. H., NUR HANANI, Z. A., **Effect of Aloe vera (Aloe barbadensis Miller) gel on physical and functional properties of fish gelatin films as active packaging**. Food Packaging and Shelf Life, v. 12, p. 128-134, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.04.008>.

CHIERENTIN, G. S., TEIXEIRA, B. S., DEL MASTRO, N. L., **The effect of gamma radiation on chia (*Salvia hispanica L*) edible film**. 2017 International Nuclear Atlantic Conference – INAC, 2017.

CIRIMINNA, R., FIDALGO, A., DELISI, R., ILHARCO, L.M., PAGLIARO, M., **Pectin production and global market**. *Agro Food Industry Hi-Tech*, v. 27, p. 17-20, 2016.

COELLHO, M. S; SALAS-MELLADO, M. M., **Revisão: Composição química, propriedades funcionais e aplicações tecnológicas da semente de chia (*Salvia hispanica L*) em alimentos**. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 17, p. 259-268, 2014.

CORDEBELLO, F. S., **Destaques do parque industrial de Polímeros do Brasil**. *Polímeros*, São Carlos, v. 9, n. 1, p. 7-24, 1999. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281999000100003>.

CORDEBELLO, F. S.. **Polímeros do futuro: tendências e oportunidades**. *Polímeros*, São Carlos, v. 13, n. 1, p. e4-e43, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000100003>.

DICK, M; COSTA, T. M. H; GOMAA, A; SUBIRADE, M; RIOS, A. O; FLÔRES, S. H., **Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties**. *Carbohydrate Polymers*, v. 130, p. 85-205, 2015.

DOGAN, M., Kayacier, A., IC, E., **Rheological characteristics of some food hydrocolloids processed with gamma irradiation**. *Food Hydrocolloids*, v. 21, p. 392-396, 2007. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.04.010

FERRACIN, R. J., RUVOLLO FILHO, A., MARCONCINI, J. M., DINIZ, J. H. O., **Avaliação das propriedades mecânicas de material polimérico utilizado na confecção de caixas de medição de energia elétrica**. *Polímeros*, São Carlos, v. 19, n. 2, p. 166-176, 2009.

GHAFFARI, A., NAVAEE, K., OSKOU, M., BAYATI, K., RAFIEE-TEHRANI, M., **Preparation and characterization of free mixed-film of pectin/chitosan/Eudragit RS intended for sigmoidal drug delivery**. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v.67, p.175-86, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.01.013>.

GHAHFARROKHI, S; KHODAIYAN, F; MOUSAVI, M; YOUSEFI, H., **Effect of  $\gamma$  irradiation on the physical and mechanical properties of kefiran biopolymer film**. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 74, p. 343-350, 2015

GOH, K. K. T., MATIA-MERINO, L., CHIANG, J. H., QUEK, R., SOH, S. J. B., LENTLE, R. C., **The physico-chemical properties of chia seed polysaccharide and its microgel dispersion rheology**. *Carbohydrate Polymers*, v. 149, p. 297-307, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.126>.

GOODYEAR, C. **The applications and uses of vulcanized gum-elastic; with descriptions and directions for manufacturing purposes.** New Haven, [Conn.]: Published for the author, Vol.2, 1853.

GULREZ, S., AL-ASSAF, S., PHILLIPS, G. O., **Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications.** In book: Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications, 2011. DOI: DOI: 10.5772/24553.

HAGE Jr., Elias. **Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros.** Polímeros, São Carlos, v. 8, n. 2, p. 6-9, 1998.

HEMAIS, C. A., **Polímeros e a indústria automobilística.** Polímeros, São Carlos, v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000200008>.

INAMURA, P. Y, DEL MASTRO, N. L., **Rheological evaluation of the irradiated pectin/gelatin mixed systems.** 2011 International Nuclear Atlantic Conference – INAC, 2011.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Radiation Safety of Gamma and Electron Irradiation Facilities.** IAEA Safety Series, n. 107, Vienna, Austria, 1992.

LUNA, C. B. B., SILVA, D. F., BASÍLIO, S. K. T., ARAÚJO, E. M., SILVA, A. L., BEZERRA, A. F. C., **Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros.** Semina: Exact and Technological Sciences, v. 36, p. 67-80, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2015v36n1p67>.

MISHRA, R. K; BANTHIA, A. K; MAJEED, A. B. A., **Pectin based formulations for biomedical applications: a review.** Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research, v. 5, p. 1-7, 2012.

NAQASH, F., MASOODI, F. A., RATHER, S. A., WANI, S. M., GANI, A., **Emerging concepts in the nutraceutical and functional properties of pectin- A review.** Carbohydrate Polymers, v. 168, p. 227-239, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.058>.

NISAR, T.; WANG-Z-C.; YANG, X.; TIAN, Y. IQBAL, M.; GUO, Y. **Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 106, p. 670-680, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.068>

ORONA-TAMAYO, D., VALVERDE, M. E. e PAREDES-LÓPEZ, O., **Chia – The new golden seed for the 21st century: nutraceutical properties and technologies uses.** Sustainable Protein Sources. 1 ed., Academic Press, cap. 17, p.265-281, 2017.

OTONI, C. G., AVENA-BUSTILLOS, R. J., AZEREDO, H. M. C., LOREVICE, M. V., MOURA, M. R.; MA TOSO, L. H. C.; MCHUGH, T. H. **Recent advances on edible films based on fruits and vegetables- a review**. *Comprehensive Reviews in food science and food safety*, v. 16, p. 1151-1169, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12281>.

PINTO, M. E. C. B. *et al*, **Adesivos poliméricos à base de SBR: influência de diferentes tipos de agentes promotores de adesão**. *Polímeros*, São Carlos, v. 21, n. 4, p. 265-270, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000047>.

REDDY, N., REDDY, R., JIANG, Q., **Crosslinking biopolymers for biomedical applications**. *Trends in Biotechnology*, v.33, p. 362-369, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.03.008>.

ROSIK, J. M. **Hydrogel dressings**. In: **Radiation effects on polymers**. ACS Book, Washington, D.C. Ser 475,p.271, 1991.

SAHA, D., BHATTACHARYA, S. **Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review**. *Journal of Food Science and Technology*, v. 47, p. 587-597, 2010. DOI: <http://10.1007/s13197-010-0162-6>.

SALGADO-CRUZ, M. P., CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G., CHANONA-PÉREZ, J., FARRERA-REBOLLO, R. R., MÉNDEZ-MÉNDEZ, J. V., DÍAZ-RAMÍNEZ, M., **Chia (*Salvia hispânica L*) seed mucilage release characterisation. A microstructural and image analysis study**. *Industrial Crops and Products*, v. 51, p. 453-462, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.09.036>.

SANTANA, M. C. C. B.; MACHADO, B. A. S.; SILVA, T. N.; NUNES, I. L.; DRUZIAN, J. I. **Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana**. *Ciência Rural*, v. 43, p. 544-550, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/SO 1 03-84782013005000012>.

SHAW, D. **Introdução a Química de coloides e superfícies**. 1 ed., São Paulo: Edgard Blucher, p. 9, 1975.

SILVA, I. S. V., **Filmes poliméricos obtidos a partir de pectina de maçã/hidrocolóide da semente da chia: avaliação do potencial antioxidante**. Tese (doutorado – em andamento) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. Uberlândia, 2018.

SILVA, I. S. V., SOUSA, R. M. F., OLIVEIRA, A., OLIVEIRA, W. J., MOTTA, L. A. C., PASQUINI D., OTAGURO, H., **Polymeric blends of hydrocolloid from chia seeds/apple pectin with potential antioxidant for food packaging applications**. *Carbohydrate Polymers*, v. 202, p. 203-210, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.061>.

SILVA, I. S. V., **Nanocompósitos de pectina reforçados com nanocristais de celulose para utilização como revestimentos para morangos**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. Uberlândia, 2015.

SUNDAR RAJ, A. A; RUBILA, S; JAYABALAN, R; RANGANATHAN T. V. **A review on Pectin: Chemistry due to general properties of pectin and its pharmaceutical uses**. Open Access Scientific Reports, v. 1, p. 1-4, 2012.

TIMILSENA, Y. P., ADHIKARI R., KASAPIS S., ADHIKARI B., **Rheological and microstructural properties of the chia seed polysaccharide**. International Journal Biological Macromolecules, v. 81, p.991-999, 2015. DOI: <http://10.1016/j.ijbiomac.2015.09.040>.

UMA DEVI, S. K; THIRUGANESH, R; SURESH, S., **Preparation and characterization of pectin pellets of Aceclofenac for colon targeted drug delivery**. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, v. 2, p. 361-374, 2010.

VELAZQUEZ-GUTIERREZ, S. K., FIGUEIRA, A. C., ROORIGUEZ-HUEZO, M. E., ROMAN-GUERREO, A., CARILLO-NAVAS, H., PEREZ-ALONSO, C., **Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica L.*)**. Carbohydrate Polymers, v. 121, p. 411- 419, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.068>.

VORAGEN, A. G. J; COENEN,G-J; VERHOEF, R. P; SCHOLS, H. A., **Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls**. Structural Chemistry, v. 20, p. 263-275, 2009.

WAN, E, GALEMBECK, E., GALEMBECK, F. **Polímeros Sintéticos**, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial, Maio, 2001. Disponível em <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/polimer.pdf>>, Acessado em 27/11/2018.

WANG, W., CHEN, W, ZOU, M., LV, R., WANG, D., HOU, F., FENG, H., MA, X., ZHONG, J., DING, T., YE, X., LIU, D., **Applications of power ultrasound in oriented modification and degradation of pectin: a review**. Journal of Food Engineering, v. 234, p. 98-107, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.04.016>.

YANG, X., NISAR, T., HOU, Y., GOU, X., SUN, L., GUO, Y., **Pomegranate peel pectin can be used as an effective emulsifier**. Food Hydrocolloids, v. 85, p. 30-38, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.06.042>.

YU, L., DEAN, K., LI, L. **Polymers blends and composites from renewable resources**. Progress in Polymer Science, v. 31, p. 576-602, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>.