



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA - IQUFU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Matheus Vicente Barbosa Silva

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDROGÉIS DA BLENDA DE
CHIA/PECTINA POR RADIAÇÃO IONIZANTE**

UBERLÂNDIA – MG

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

MATHEUS VICENTE BARBOSA SILVA

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDROGÉIS DA BLENDAS DE CHIA/PECTINA POR
RADIAÇÃO IONIZANTE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Harumi Otaguro.

Coorientadora: Dra. Maria José Alves de Oliveira
(CETER/IPEN/CNEN/SP)

Área de concentração: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides e Química Teórica.

UBERLÂNDIA – MG

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 Silva, Matheus Vicente Barbosa, 1996-
2020 Estudo da Formação de Hidrogéis da Blenda de Chia/Pectina por
Radiação Ionizante [recurso eletrônico] / Matheus Vicente Barbosa
Silva. - 2020.

Orientadora: Harumi Otaguro.
Coorientador: Maria José Alves de Oliveira.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.238>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Otaguro, Harumi, 1966-, (Orient.). II. Oliveira, Maria José Alves de, 1966-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902

Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química			
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 312, PPGQUI			
Data:	vinte e oito de fevereiro de dois mil e vinte	Hora de início:	8:30	Hora de encerramento:
Matrícula do Discente:	11812QMI012			
Nome do Discente:	Matheus Vicente Barbosa Silva			
Título do Trabalho:	Estudo da formação de hidrogéis da blenda de chia/pectina por radiação ionizante.			
Área de concentração:	Química			
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides			
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Estudo e caracterização de matrizes e/ou blendas poliméricas oriundas de polímeros de fonte renovável e não renovável e suas aplicações.			

Reuniu-se no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones , Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Sabrina Dias Ribeiro, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro; Rosana Maria Nascimento de Assunção, da Universidade Federal de Uberlândia e Harumi Otaguro, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dra. Harumi Otaguro, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Harumi Otaguro, Presidente**, em 28/02/2020, às 12:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/02/2020, às 12:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sabrina Dias Ribeiro, Usuário Externo**, em 28/02/2020, às 12:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1893259** e o código CRC **6DA900A9**.

Referência: Processo nº 23117.013626/2020-26

SEI nº 1893259

AGRADECIMENTOS

A Deus e à Santíssima Virgem Maria, pelas bênçãos, graças e sem os quais eu nunca poderia ter ido tão longe.

Aos meus pais Miguel Vicente e Rosângela, pelo amor, compreensão, incentivo, orações e cuidado que tem para comigo.

À minha orientadora Harumi Otaguro, pela paciência, amizade e confiança em meu trabalho.

A todos os meus amigos do MUR e GPR, especialmente Angelica pela maternidade espiritual e grande amizade, Ana Paula, Laura, Priscilla, Larissa e Luciana (*Family*). Perdoem os que não estão aqui citados, pois são muitos (Karinne, João Paulo, Camilla Maria, Isabella, Sérgio, Cristina, Claudinha, Lilí, Daniela, Lyncool, Maurinho, Marcinha, Carina, Carol, Flávia, Geraldo, Ana Luísa, Luana, Bruna, Raissa, Gabriela, Lucas, Carol Troiano, Mariane, Bárbara, Leonardo, Igor, Taís, Tides e tantos outros) mas saibam que estão em meu coração. Vocês não têm ideia do quanto me ajudam, do quanto são suporte para mim.

À minha psicóloga Cleusa Márcia, por ser além de uma excelente profissional é uma grande amiga.

À professora Maria José A. de Oliveira do CETER/IPEN/CNEN/SP pela co-orientação.

Ao pessoal do LABREPOL, Thiago, Bárbara, Mirella, Arthur, Ingrid e Francisco pela ajuda mútua e risadas.

Ao Dr. Pablo A. Vásquez Salvador do Centro de Tecnologia das Radiações (CETER/IPEN/CNEN/SP) pela irradiação das amostras.

À professora Érika Maria Marcondes Tassi e à técnica Daniele Borges (Laboratório de Bromatologia da FAMED/UFU) pelo auxílio com a análise de proteínas.

À professora Vivian Consuelo Reolon Schmidt (Laboratório de Instrumental da FEQ/UFU – Campus Patos de Minas) pelo auxílio com os ensaios de viscosidade das soluções poliméricas.

À professora Rosana Maria Nascimento de Assunção e ao aluno Marcos Vinícius (Laboratório de Equipamentos Multisuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP/FINEP/2013 INFR13 01.13.0371.00) pelo auxílio com as análises de TGA e DSC das amostras puras e uso do espectrômetro de infravermelho com acessório de ATR para análise dos filmes poliméricos.

Ao professor Jefferson Luis Ferrari (Laboratório de Materiais Fotoluminescentes do IQ/UFU) pelo uso da mufla para determinação dos teores de cinzas e fibra bruta.

À professora Sheila Cristina Canobre e a aluna Ingrid Pacheco (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes/UFU) pelo auxílio com os ensaios de determinação do ponto de carga zero (PCZ).

Aos técnicos Flaysner Magayver Portela e Roni Marcos do Laboratório Multiusuários do IQ/UFU pelo auxílio com as análises de MEV e DSC dos filmes poliméricos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

“A cada dia basta o seu cuidado.”, Mt 6, 34.

RESUMO

Os biopolímeros tem se mostrado como uma alternativa promissora na obtenção de novos materiais, assim como no estudo de blendas poliméricas para diversas aplicações, como na produção de hidrogéis, na área biomédica e indústria farmacêutica. Neste trabalho foi avaliado o comportamento das blendas do hidrocoloide da semente de chia (HC) e pectina de maçã frente à radiação gama. O hidrocoloide foi extraído e analisado quanto à sua composição centesimal: cinzas (12,68%), umidade (3,9%), proteínas (7,49%), lipídeos (7,43%), fibra bruta (5,78%) e extractivos não nitrogenados (62,75%). As soluções das matrizes e blendas foram formuladas em dois blocos: o primeiro contendo HC, pectina, glicerol 5% em pHs 4 e 8, o segundo contendo HCP (hidrocoloide purificado), pectina, glicerol 20% e doses de radiação (0,0; 2,5; 5,0; 7,5 ou 10,0 kGy), sendo os filmes à 0,0 e 2,5 kGy, os melhores em termos de flexibilidade e resistência à fratura. As formulações foram caracterizadas quanto à sua viscosidade, presença de cargas (PCZ), identificação dos grupos funcionais (FTIR e FTIR-ATR), morfologia superficial e de fratura (MEV), comportamento térmico (TGA e DSC) e capacidade de reticulação (ensaio de ciclos de congelamento e teor de gel). O ensaio de viscosidade demonstrou que as matrizes de chia (HC e HCP) apresentaram um perfil tixotrópico, tendo sua viscosidade diminuída com o aumento da taxa de cisalhamento, e aumentada quando cessa o movimento rotativo, o que pode ser explicado pela presença de cargas provocando um emaranhamento mais intenso entre as cadeias. Esse fato pode ser confirmado pela análise do ponto de carga zero, o qual apresentou um valor de 7,47 que é diferente dos pHs trabalhados. As micrografias de fratura das formulações irradiadas na dose de 2,5 kGy apresentaram regiões homogêneas em comparação às não irradiadas. Doses superiores à 2,5 kGy levaram à descompactação dessas regiões, indicando degradação das cadeias poliméricas. Nas análises de infravermelho das matrizes e das blendas, foi observada a presença principalmente de grupos hidroxila, carboxilatos livres e carboxilas de ácidos urônicos, além de estiramentos de grupos C–O–C de ésteres e éteres. As formulações irradiadas na dose de 2,5 kGy apresentaram uma redução da razão entre as intensidades das bandas de –OH e C–O–C quando comparadas às não irradiadas, o que é um indicativo de reticulação, a qual pode ser confirmada para a blenda 30/70 (HCP/Pec/Gli 20%) pela fração gel, uma vez que a formulação não irradiada apresentou um resíduo de 10,0%, e nas irradiadas, a maior quantidade foi de 22,12% na dose de 2,5 kGy. Para a blenda 50/50 (HCP/Pec/Gli20%) a dose ideal está abaixo de 2,5 kGy (22,90%) e não irradiada (26,22%). Dessa maneira, a dose de 2,5

kGy é a melhor dentre as estudas para formação do hidrogel. Os resultados obtidos neste trabalho foram satisfatórios, permitindo selecionar as doses e formulações para aprimorar a aplicabilidade para a produção de hidrogéis sólidos.

Palavras-chave: Hidrogéis, Chia, Pectina, Radiação gama, Reticulação, Blendas.

ABSTRACT

Biopolymers have been shown a promising alternative in obtaining of new materials, as well as in study of polymeric blends for several applications, such as in hydrogels production, in biomedical area and pharmaceutical industry. In this work, the behavior of chia hydrocolloid (HC) and apple pectin blends was evaluated against gamma radiation. The hydrocolloid was extracted and analyzed for its proximate composition: ash (12.68%), moisture (3.9%), proteins (7.49%), lipids (7.43%), crude fiber (5.78%) and nitrogen free extract (62.75%). Matrices and blend solutions were formulated in two blocks: the first containing HC, pectin, glycerol (5%) in pHs 4 and 8, the second, containing HCP (purified hydrocolloid), pectin, glycerol (20%) and radiation doses (0.0; 2.5; 5.0; 7.5 or 10.0 kGy), with 0.0 and 2.5 kGy films being the best in terms of flexibility and fracture resistance. The 0.0 and 2.5 kGy films being the best in terms of flexibility and fracture resistance. The formulations were characterized in terms of their viscosity, presence of charges (PZC), identification of functional groups (FTIR and FTIR-ATR), surface and cross-section morphology (SEM), thermal behavior (TGA and DSC) and crosslinking capacity (by freezing cycles test and gel content). The viscosity test revealed that the chia matrices (HC and HCP) presented a thixotropic behavior, with their viscosity decreased with the increase of shear rate, and increased when the rotational movement stops, which can be explained by the presence of charges causing a more intense entanglement between the chains. This fact could be confirmed by the analysis of point of zero charge, which presented a value of 7.47, which is different from the pHs worked. The cross-section micrographs of formulations irradiated at 2.5 kGy dose showed homogeneous regions in comparison to non-irradiated ones. Doses higher than 2.5 kGy led to decompression of these regions, indicating degradation of polymer chains. In the infrared analysis of the matrices and blends, the presence of hydroxyl groups, free carboxylates and carboxyls of uronic acids was observed, in addition to stretches of C–O–C groups of esters and ethers. The formulations irradiated at 2.5 kGy dose showed a reduction in the ratio between –OH and C–O–C band intensity when compared to non-irradiated ones, which is an indication of crosslinking, which could be confirmed for the 30/70 (HCP/Pec/Gli 20%) blend by gel fraction, since the non-irradiated formulation showed a 10.0% residue, and in the irradiated ones, the largest amount was 22.12% at 2.5 kGy dose. For the 50/50 blend (HCP/Pec/Gli20%) the ideal dose is below 2.5 kGy (22.90%) and not irradiated (26.22%). Thus, the 2.5 kGy dose is the best among studies for hydrogel formation. The results

obtained in this work were satisfactory, allowing to select the doses and formulations to improve the applicability to solid hydrogels production.

Keywords: Hydrogels, Chia, Pectin, Gamma radiation, Crosslinking, Blends.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a: constante dada em função da geometria do polímero – chamada de fator de forma (adimensional) da equação de Mark-Houwink-Sakurada

ATM: Alto Teor de Metoxilação

C: concentração das soluções diluídas (g dL⁻¹)

CQMA-IPEN/SP: Centro de Química e Meio Ambiente – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo

DE: Grau de esterificação

DNA: Ácido desoxirribonucleico

DSC: Calorimetria Diferencial Exploratória

E.N.N.: Extrativos Não Nitrogenados

EVOH: Copolímero de etileno e álcool vinílico

\vec{F} : força

FAO: Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura

FC: fator de conversão

f_{HCl} : fator de correção da solução de HCl

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FTIR-ATR: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Reflectância Total Atenuada

Gli: glicerol

HC: Hidrocoloide de chia

HCP: Hidrocoloide de chia purificado

KBr: Brometo de potássio

kGy: kilogray

K_H : constante de Huggins

k_{MHS} : constante de proporcionalidade da equação de Mark-Houwink-Sakurada

K_v : coeficiente de viscosidade

m_{ab} : massa da amostra no balão (g)

m_{asc} : massa de amostra seca no cartucho após secagem na estufa (g)

m_{ai} : massa de amostra no início do ensaio (g).

$m_{amostra}$: massa de amostra pesada no início do procedimento (g)

m_{as} : massa de extrativo após a secagem (g)

m_b : massa do balão seco (g)

m_c : massa do cartucho seco (g)

m_{cinzas} = massa das cinzas obtidas (g)

m_{ht} : massa de hidrocoloide seco obtida a partir do volume total de hidrocoloide extraído

m_m : massa da malha (g)

m_{ma} : massa de amostra seca na malha (g)

m_s : massa total de sementes

MEF: Mucilagem da Extração a Frio

MEQ: Mucilagem da Extração à Quente

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MM_v : Massa Molar Viscosimétrica

m/v : concentração em massa-volume

m_1 : massa de amostra seca após as digestões ácida e básica (g)

m_2 : massa de amostra após incineração (g)

N_{HCl} : concentração normal do HCl (0,06 N)

PCZ: Ponto de carga zero

Pec: pectina

PLLA: Ácido polilático

PM: perda de massa

PVA: Álcool polivinílico

RNA: Ácido ribonucleico

RPM: rotações por minuto

RV: *Regular Viscosity*

SFE-CO₂: *Supercritical Fluid Extraction with CO₂*

$t_{amostra}$: tempo de escoamento da amostra

T_g: Temperatura de Transição Vítreia

TGA: Análise Termogravimétrica

T_{onset}: Temperatura de início do evento térmico

T_{solvente}: tempo de escoamento do solvente (água destilada)

UV: Ultravioleta

\vec{v} : velocidade

V_{branco}: volume de HCl gasto na titulação do branco (mL)

v/v: concentração volume-volume

V_{HCl}: volume de HCl gasto na titulação das amostras (mL)

WWF: Fundo Mundial para a Natureza

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento (s⁻¹)

η_{int} : viscosidade intrínseca

η_{red} : viscosidade reduzida

η_{sp} : viscosidade específica

μ : viscosidade dinâmica (cP = Pa × s = 10⁻² g cm⁻¹ s⁻²)

τ : tensão de cisalhamento na direção da força aplicada (g cm⁻¹ s⁻²)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo de duas placas	25
Figura 2: a) Fluxo laminar entre as camadas do fluido; b) taxa de cisalhamento gerada a partir da tensão	25
Figura 3: Perfis viscosimétricos de fluidos em função da taxa de cisalhamento	26
Figura 4: Imagens representativas do arbusto de chia (a) e (b) semente de chia	30
Figura 5: Estrutura do tetrâmero principal da mucilagem de chia	31
Figura 6: Esqueleto de ácido galacturônico unido por ligações $\alpha(1,4)$	32
Figura 7: Representação esquemática da estrutura da pectina por Wang <i>et al.</i> (2018)	33
Figura 8: Analisador de umidade	36
Figura 9: a) Amostras pós-digestão ácida; b) destilador de nitrogênio em operação	38
Figura 10: a) HC após adição de etanol 80% em ebulição; b) HPC obtido; c) HCP seco e pulverizado	40
Figura 11: Esquema de uma unidade de irradiação gama com ^{60}Co	45
Figura 12: Sistema de análise de viscosidade: a) cilindro acoplado ao <i>spindle</i> ; b) sistema completo com viscosímetro acoplado ao banho ultratermostático	46
Figura 13: a) Hidratação da semente com agitação mecânica; b) hidrocoloide extraído; c) HC seco e pulverizado	50
Figura 14: Viscosidades reduzidas para o HCP em função da concentração da solução	53
Figura 15: Espectros de FTIR das matrizes biopoliméricas: a) hidrocoloide da chia “ <i>in natura</i> ” e purificada; b) pectina de maçã	55
Figura 16: Aspectos visuais das soluções do segundo bloco pós-irradiação gama	57
Figura 17: Viscosidades aparentes das soluções poliméricas de HC, pectina em pHs 4 e 8 ...	58
Figura 18: Viscosidades da solução polimérica HC 8 na 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a varreduras	59
Figura 19: Viscosidades aparentes das soluções e HC, pectina e blendas com seus aditivos .	60

Figura 20: Gráfico de variação de pH das amostras de HCP	61
Figura 21: Espectros de infravermelho FTIR-ATR para os filmes produzidos a partir das soluções do primeiro bloco	64
Figura 22: Espectros de infravermelho FTIR-ATR para os filmes produzidos a partir das soluções do segundo bloco	65
Figura 23: Microscopias de superfície dos filmes de HC, HCP e pectina produzidos com ampliação de 1000 vezes	66
Figura 24: Microscopias de superfície dos filmes das blendas produzidos com ampliação de 1000 vezes	67
Figura 25: MEVs de fratura das amostras com ampliação de 5000 vezes	69
Figura 26: Termogramas de TGA para das matrizes HCP e pectina	70
Figura 27: Termogramas de DSC das matrizes sem aditivos	72
Figura 28: Termogramas de DSC (1 ^a e 2 ^a varreduras) para as amostras de HCP Gli 20% (a e b) e Pec Gli 20% (c e d) com doses de irradiação de 0,0 a 10,0 kGy	74
Figura 29: Termogramas de DSC da 1 ^a varredura (a e c) e 2 ^a varredura (b e d) para as blendas com 20% de glicerol e doses de irradiação de 0,0 a 10,0 kGy	75
Figura 30: Aspectos das soluções de HCP (à esquerda) e HCP Gli 20% (à direita) durante o procedimento de ciclos de congelamento	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das formulações do primeiro bloco de soluções poliméricas de HC e pectina de maçã com e sem aditivos	43
Tabela 2: Composição das formulações do segundo bloco de soluções poliméricas de HCP e pectina com presença de glicerol 20%	44
Tabela 3: Composição do hidrocoloide e da semente de chia	51
Tabela 4: Comparação dos valores médios de composição centesimal da semente	51
Tabela 5: Comparação de valores médios de composição centesimal do hidrocoloide	52
Tabela 6: Principais bandas de infravermelho observadas nas amostras das matrizes	56
Tabela 7: Razões entre as bandas OH/COC	62
Tabela 8: Temperaturas <i>onset</i> e perdas de massa observadas nas matrizes HCP e pectina	70
Tabela 9: Percentual de amostra não solubilizada no teste de extração com soxhlet	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Polímeros Sintéticos	23
2.2 Biopolímeros	24
2.3 Viscosidade de Materiais Poliméricos	24
2.4 Blendas Poliméricas e Reticulação de Polímeros	27
2.5 Hidrogéis	28
2.6 Radiação Gama (γ)	29
2.7 Chia	29
2.8 Pectinas	31
3. OBJETIVOS	34
3.1 Objetivo Geral	34
3.2 Objetivos Específicos	34
4. METODOLOGIA	35
4.1 Extração do Hidrocoloide da Chia	35
4.2 Estimativa de Concentração e Teor de Extrativos no Hidrocoloide	35
4.3 Análise dos Componentes do Hidrocoloide (HC) e da Semente de Chia	36
4.3.1 Determinação do Teor de Umidade	36
4.3.2 Determinação do Teor de Fibra Bruta	36
4.3.3 Determinação do Teor de Cinzas	37
4.3.4 Análise de Proteínas (Método de Kjeldahl)	37
4.3.5 Extrato Etéreo ou Teor de Lipídeos	39
4.3.6 Estimativa do Teor de Extrativos Não Nitrogenados (E.N.N.) ou Carboidratos Não Fibrosos	39

4.4	Purificação do Hidrocoloide de Chia	40
4.5	Estimativa da Massa Molar Viscosimétrica (MM_v) das Matrizes	40
4.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42
4.7	Preparação das Soluções das Matrizes de Chia e Pectina	42
4.8	Viscosidade das Soluções Poliméricas	45
4.9	Análise de Ponto de Carga Zero (PCZ)	46
4.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
4.11	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)	47
4.12	Análise Termogravimétrica (TGA)	47
4.13	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	47
4.14	Avaliação por Ciclos de Congelamento	48
4.15	Avaliação de Reticulação das Amostras	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	Caracterização da Matriz do Hidrocoloide da Semente de Chia	50
5.1.1	Rendimento e Concentração	50
5.1.2	Composição Centesimal do Hidrocoloide	51
5.2	Massa Molar Viscosimétrica (MM_v)	52
5.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	54
5.4	Aspectos Visuais das Soluções Poliméricas e Filmes	56
5.5	Viscosidade das Soluções Poliméricas	57
5.6	Ponto de Carga Zero (PCZ)	60
5.7	Espectroscopia de Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)	61
5.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
5.9	Análises Térmicas	69
5.9.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	69

5.9.2	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	71
5.10	Avaliação da Capacidade de Reticulação por Irradiação Gama	76
5.10.1	Avaliação por Ciclos de Congelamento	76
5.10.2	Avaliação por Extração Aquosa com Soxhlet	78
6.	CONCLUSÕES	79
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

Apesar da ampla aplicação dos polímeros sintéticos ter melhorado muito a vida das pessoas, possibilitando o desenvolvimento de diversas áreas da indústria com materiais mais leves e funcionais, muitos problemas relacionados ao aumento da quantidade de resíduos não biodegradáveis tem preocupado os cientistas (SOARES *et al.*, 2018).

Dessa forma, o estudo de macromoléculas e polímeros naturais (conhecidos como biopolímeros) tem despertado bastante o interesse da comunidade científica e indústria, uma vez que se trata de materiais compostos principalmente por carboidratos, proteínas ou ambos – em sua maioria são moléculas de elevada massa molecular e grande diversidade estrutural – os quais apresentam em geral boas propriedades filmogênicas, boa hidrofilicidade ou elevada solubilidade em água devido a suas interações intermoleculares, principalmente ligações de hidrogênio (YU; DEAN; LI, 2006).

Essas características favorecem a produção de materiais biodegradáveis, mas também podem influenciar suas propriedades de barreira, térmicas, morfológicas e mecânicas de forma negativa, gerando elementos com baixa resistência à fratura e à permeabilidade de vapor de água e gases. Dessa forma, estudos têm avaliado o emprego de agentes de reticulação (para melhorar a resistência à degradação pela água, a capacidade de intumescimento e a permeabilidade de vapores úmidos ou gases), de plastificantes (visando obter filmes mais flexíveis e resistentes à fraturas) e de antioxidantes e agentes antimicrobianos (para aumentar o *shelf life* de produtos alimentícios, dentre outros) (YU; DEAN; LI, 2006; BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007; TRAMPUS, 2016).

Muitos biopolímeros têm também mostrado potencial capacidade de formação de hidrogéis, géis formados por cadeias poliméricas hidrofílicas interligadas tridimensionalmente, que apresentam elevada capacidade de absorção de água, sem que haja dissolução da estrutura. Esses compostos tem se mostrado bastante promissores em diversos seguimentos industriais como na produção de revestimentos alimentícios, na indústria farmacêutica em sistemas de liberação controlada de fármacos, confecção de bioadesivos para curativos entre outros (MAITRA; SHUKLA, 2014; TAKINAMI, 2014).

Nesse contexto, a produção desses hidrogéis demanda o emprego de mecanismos que consigam promover a formação de ligações tridimensionais cruzadas. Podemos citar o uso de sais inorgânicos que reticulem a matriz mediante interações iônicas e eletrostáticas (como o cloreto de cálcio) substâncias químicas com grupos funcionais de potencial reticulante ou o uso

de radiação por feixe de elétrons ou radiação ionizante de fonte gama que consiga promover a formação de radicais livres que se estabilizem por meio da formação das ligações tridimensionais. Este último método apresenta vantagens frente aos demais por ser um método limpo, sem uso de compostos químicos, além da capacidade de esterilização do material irradiado. Dentre as fontes de biopolímeros com potencial para aplicação na produção de hidrogéis podemos citar o hidrocoloide das sementes de chia e a pectinas, macromoléculas de origem vegetal com grande quantidade de grupos orgânicos que podem atuar como sítios de reticulação (MAITRA; SHUKLA, 2014; SHAHABI-GHAHFAROKHI *et al.*, 2014).

As sementes de chia (*Salvia hispânica L.*) apresentam uma interessante característica ao serem hidratadas: a liberação de um material que quando combinado à água forma uma suspensão de elevada viscosidade denominada neste trabalho como hidrocoloide (HC). Tem-se demonstrado muito interesse no emprego desse hidrocoloide devido às suas características físicas, como elevada viscosidade, mesmo à baixas concentrações e composição química diversa contendo carboidratos, proteínas, fibras, ácidos graxos e antioxidantes naturais podendo ser utilizado na confecção de filmes inteligentes que sejam comestíveis com maior resistência à oxidação (DICK *et al.*, 2015; SAMATEH *et al.*, 2018).

O emprego da matriz de pectina tem se mostrado promissor devido à sua boa capacidade filmogênica e presença de grupos funcionais com potencial de reticulação. Porém, os filmes produzidos a partir da pectina sem aditivos não são muito flexíveis e quebram com facilidade.

Devido às propriedades de ambas as matrizes é interessante estudar a composição de blendas desses biopolímeros, visando obter materiais com resultados satisfatórios, que combinem as melhores características de ambos. Mas para que as blendas possam ter boa miscibilidade e compatibilidade, torna-se necessário o emprego de aditivos.

Não há na literatura estudos sobre hidrogéis formados por essas matrizes e de suas blendas. Dessa maneira, esse trabalho visa contribuir com o estudo de formulações de blendas biopoliméricas dessas matrizes e de seus filmes para potenciais aplicações alimentícias, médicas e farmacêuticas, além do uso da radiação ionizante para a produção de hidrogéis destas matrizes e das blendas.

As matrizes foram caracterizadas quanto à sua composição química e os filmes das blendas produzidas a partir delas foram avaliados por uma série de experimentos visando obter informações sobre suas propriedades estruturais, morfológicas e térmicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Sintéticos

Na sociedade moderna, os polímeros são materiais essenciais aos seres humanos. Cerca de 70 anos foram suficientes para que esses materiais melhorassem bastante a qualidade de vida das pessoas, revolucionando a economia global por meio de transformações na produção agrícola e na tecnologia de alimentos (principalmente na produção de embalagens com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e de barreira contra fatores nocivos aos produtos alimentícios), melhorias em diversos aspectos na área da saúde, por exemplo, pela introdução de dispositivos médicos funcionais, geração de uma série de novos equipamentos, redução do consumo de combustíveis através da produção de veículos mais leves e melhora expressiva da “performance” ou desempenho de aeronaves, ou seja, eles têm sido empregados amplamente nas mais diversas áreas da indústria e em diferentes produtos para uso pessoal (GE *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2018).

Se da época da Segunda Guerra Mundial até poucos anos atrás, os plásticos e demais materiais poliméricos advindos do petróleo melhoraram a economia mundial de forma expressiva, atualmente, a demanda por esses materiais tem ocasionado problemas na economia global. Quando se pensa nos obstáculos atuais relacionados à obtenção desses recursos é possível elencar dois principais: o aumento do preço do petróleo e o grande impacto ambiental. O primeiro por consequência, aumenta os custos de produção desses polímeros e de seus produtos finais, pois o petróleo é a principal matéria-prima para sua obtenção. O segundo tem se tornado alvo de grandes discussões, pois por causa da baixa biodegradabilidade desses materiais, muitos cenários negativos têm sido observados. De acordo com o relatório do Fundo Mundial para a Natureza (WWF) de 2019, o Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo, com cerca de 11,3 milhões de toneladas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Índia. O mesmo relatório ainda aponta que se a poluição continuar no mesmo ritmo, cerca de 104 milhões de toneladas desse material poluirá os ecossistemas até 2030. A poluição plástica atinge os ecossistemas marinhos e subterrâneos comprometendo a vida nesses habitats. Por essa razão, tem-se estudado bastante as alternativas para substituição dos polímeros sintéticos e por isso, os biopolímeros tem chamado a atenção dos pesquisadores (MA *et al.*, 2012; GE *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2018; WWF BRASIL, 2019).

2.2 Biopolímeros

Celulose, amido, DNA, RNA, quitina, alginato, gelatina, proteína de soro, colágeno, dentre outros, são exemplos de moléculas conhecidas como biopolímeros. Estes podem ser definidos como macromoléculas provenientes de fontes renováveis, que ocorrem na natureza. A estrutura química que constitui a base desses biopolímeros são unidades monoméricas de açúcares, aminoácidos e nucleotídeos diversos. Muitos biopolímeros são produzidos em escala industrial a partir de fontes de plantações comerciais de larga-escala como a do milho e da cana-de-açúcar, que são fontes renováveis de carbono, o qual é a base da composição dos carboidratos destes vegetais junto ao hidrogênio e o oxigênio (TAKINAMI, 2014).

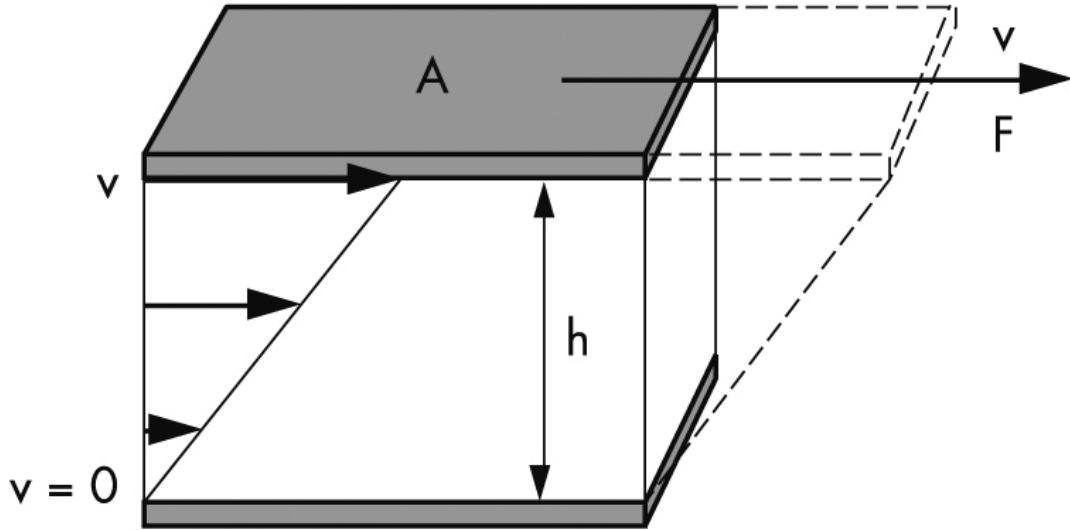
Nos últimos anos, tem-se dado grande atenção ao uso dos biopolímeros nos mais diversos campos. Dentre as aplicações que têm sido estudadas é possível destacar seu uso na confecção de embalagens alimentícias inteligentes, em aplicações biomédicas “*in vivo*” e também o uso na finalização de produtos têxteis como agente antimicrobiano (SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013; REDDY; REDDY; JIANG, 2015).

Os biopolímeros apresentam características interessantes como a biocompatibilidade com tecidos vivos e possibilidade de processamento por meio de tecnologias utilizadas para os polímeros sintéticos, dentre outras. Entretanto, para que sua aplicação seja viável é necessário superar as desvantagens que esses materiais apresentam como, por exemplo, o caráter predominante hidrofílico, rápida degradação e as propriedades mecânicas insatisfatórias especialmente quando sob condições úmidas. Melhorar a resistência mecânica e térmica, a processabilidade e as propriedades reológicas, além de garantir uma permeabilidade a gases e uma taxa de degradação adequadas são alguns dos fatores que vem sendo estudados a fim de produzir biopolímeros melhores e cada vez mais funcionais (YU; DEAN; LI, 2006; BRITO *et al.* 2011; VALERO-VALDIVESO; ORTEGÓN; USCATEGUI, 2013).

2.3 Viscosidade de Materiais Poliméricos

A análise da viscosidade de um material polimérico, permite entender muito a respeito de seu comportamento. Pode-se defini-la como a resistência interna de um fluido ao fluxo de escoamento quando submetido a uma tensão. Podemos pensar que o fluido está dividido em várias camadas e contido entre duas placas de área A separadas por uma distância h e que a placa superior desliza sobre a inferior quando submetida a uma força \vec{F} . Dessa maneira, a placa superior se movimenta com velocidade \vec{v} constante em relação à inferior (Figura 1).

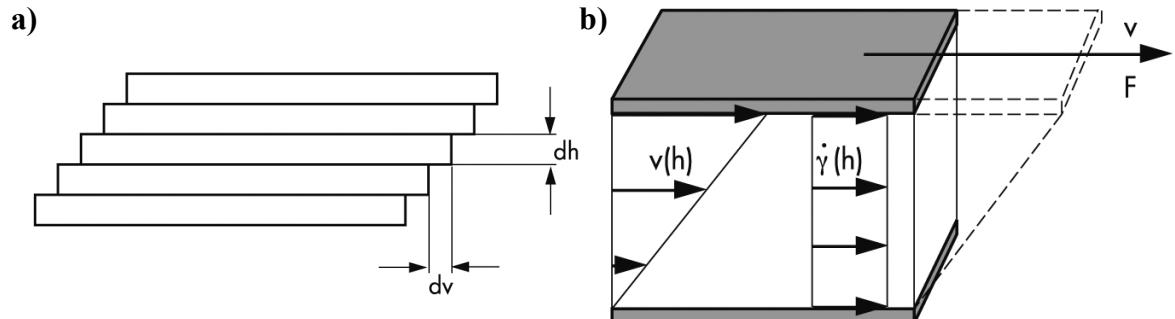
Figura 1: Modelo de duas placas.



Fonte: Mezger, 2014.

A força que a movimenta dá origem a uma força contrária de mesma intensidade, a tensão de cisalhamento τ , que existe devido à coesão do fluido com as paredes da placa e entre as camadas do fluido em um regime laminar (Figura 2a). Essa tensão gera um gradiente de velocidade entre as placas, que denominamos taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ (Figura 2b).

Figura 2: a) Fluxo laminar entre as camadas do fluido; b) taxa de cisalhamento gerada a partir da tensão.



Fonte: Mezger, 2014.

A primeira Lei de Newton nos permite observar uma proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (MEZGER, 2014). Essa proporcionalidade é a viscosidade dinâmica (μ) que está representada pela equação 1:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

onde,

- τ é a tensão de cisalhamento na direção da força aplicada ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$)
- $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1})
- μ é a viscosidade dinâmica ($\text{cP} = \text{Pa} \times \text{s} = 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$)

Isolando a viscosidade dinâmica em função da taxa e cisalhamento, obtemos a equação 2:

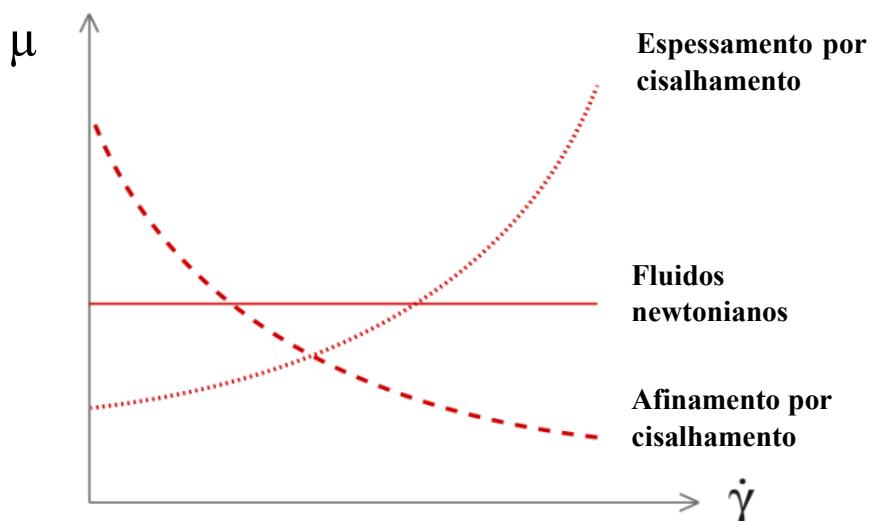
$$\mu = \frac{\dot{\gamma}}{\tau} \quad (2)$$

Em fluidos classificados como newtonianos a resistência ao fluxo interno é independente de uma força externa como a taxa de cisalhamento, por exemplo, apresentando viscosidade constante e seguindo a lei de Newton. Os gases e líquidos homogêneos e não poliméricos apresentam esse comportamento.

Os fluidos não newtonianos, por sua vez, apresentam mudança em sua viscosidade em função da taxa de cisalhamento: alguns têm sua viscosidade aumentada com a taxa de cisalhamento (espessamento por cisalhamento, perfil reopético), por exemplo, soluções de amido e outros tem sua viscosidade reduzida com o aumento da taxa de cisalhamento (afinamento por cisalhamento, perfil tixotrópico), como por exemplo, o iogurte. Nesse caso a viscosidade é chamada viscosidade aparente e podem depender de outros fatores como tempo, temperatura, pressão, etc.

Esses perfis de comportamento da viscosidade (μ) em função da taxa de cisalhamento podem ser observados na Figura 3:

Figura 3: Perfis viscosimétricos de fluidos em função da taxa de cisalhamento.



Fonte: Anton Paar.

2.4 Blendas Poliméricas e Reticulação de Biopolímeros

Uma das maneiras de melhorar as propriedades dos biopolímeros é por meio da preparação de blendas poliméricas. Trata-se de misturas de dois ou mais polímeros gerando interações físicas intermoleculares entre as cadeias dos componentes. Por meio dessa técnica se almeja obter uma mistura com melhores características que as dos polímeros individuais. Na escolha dos polímeros que constituirão a blenda há dois fatores importantes que devem ser levados simultaneamente em consideração: a miscibilidade e a compatibilidade. Blendas miscíveis são aquelas que se misturam a tal ponto que as cadeias dos polímeros que a compõem têm um contato bastante próximo, de maneira que a mistura polimérica apresenta uma única fase. É uma característica termodinâmica que pode depender da temperatura, da natureza dos polímeros, do tipo de solvente dentre outros fatores. Uma das maneiras de averiguar a miscibilidade da blenda é a detecção de apenas uma T_g na mistura. Blendas compatíveis, por sua vez, são aquelas em que há separação de fases entre os polímeros, sendo imiscíveis, porém, a interface se torna estabilizada quando se adiciona um agente que reduza a energia interfacial, estabilizando a morfologia do sistema. Devido às proteínas e os polissacarídeos serem os principais constituintes dos biopolímeros e às interações dessas macromoléculas, a água é o solvente e o meio de dispersão mais comum no preparo de blendas biopoliméricas (CANEVAROLO JÚNIOR, 2002; YU, DEAN, LI, 2006).

Outra técnica muito utilizada para melhorar as propriedades dos polímeros é a reticulação ou *crosslinking*, que consiste na formação de ligações cruzadas entre as cadeias dos polímeros formando uma estrutura em rede tridimensional. Existem dois tipos de reticulação mais comumente empregados: a reticulação química e a reticulação física. O primeiro tipo consiste do uso de métodos como radical livre, condensação aniónica ou catiônica, radiação (UV, X ou gama) ou pelo uso de pequenas moléculas com grupos funcionais capazes de conectar as cadeias. A reticulação física por sua vez é um método que gera ligações mais fracas quando comparado a química. Pode-se usar sais complexantes como de cálcio, alumínio, titânio, cobre, etc. ou ciclos de congelamento que geram regiões ordenadas que irão favorecer o crescimento do emaranhamento das cadeias poliméricas e consequentemente de regiões reticuladas por meio da formação de cristais (MANE; PONRATHNAM; CHAVAN, 2016; TRAMPUS, 2016).

Dependendo da quantidade de ligações e da presença ou não de regiões cristalinas, a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas provoca alterações notáveis nas propriedades dos polímeros: a viscosidade aumenta, pois, as cadeias quando parcialmente

reticuladas tem sua mobilidade reduzida proporcionando uma menor fluidez; há alteração na T_g , porque a reticulação muda o empacotamento molecular reduzindo o volume livre entre as cadeias; a elasticidade diminui com o número cada vez maior de *crosslinks*, pois, a estrutura se torna mais rígida e tem sua capacidade de esticar reduzida; com a formação das ligações cruzadas covalentes o polímero tende a se tornar cada vez mais insolúvel, mas ainda que não se dissolvam em algum solvente, eles podem absorvê-lo, passando a ser chamados de géis (MAITRA; SHUKLA, 2014).

2.5 Hidrogéis

Um hidrogel pode ser definido como um polímero de estrutura tridimensional em rede composto por cadeias macromoleculares hidrofílicas reticuladas química ou fisicamente que possuem um alto poder de absorção de líquido sem se dissolver ou ter sua estrutura comprometida. Eles constituem a base dos sistemas poliméricos utilizados em inúmeras aplicações biomédicas e farmacêuticas, sendo potenciais carreadores em sistemas de entrega de proteínas e “esqueletos” da engenharia de tecidos devido a sua biocompatibilidade inerente. Devido a versatilidade que os hidrogéis apresentam, além de suas propriedades únicas, as aplicações em potencial são as mais diversas. É possível citar seu uso em tecnologias de águas, em sistemas *drug delivery*, no selamento de cabos metálicos e de fibra ótica, em condicionadores de solo, em camadas estabilizadoras na engenharia civil e agrícola, dentre outros (MAITRA; SHUKLA, 2014; TAKINAMI, 2014).

Os hidrogéis são classificados de acordo com o método de reticulação empregado em sua preparação: hidrogéis físicos e hidrogéis químicos. Hidrogéis físicos podem ser preparados por meio de ciclos térmicos de congelamento e descongelamento formando emaranhamentos nas cadeias por meio de forças de Van der Waals formando regiões ordenadas bidimensionais. Devido a menor força das interações físicas em relação às químicas esses hidrogéis são conhecidos como reversíveis. Podem absorver água, mas não se homogeneízam ou apresentam defeitos na rede devido a voltas nas cadeias ou terminações de cadeias livres. Hidrogéis químicos são também chamados de permanentes e são formados por ligações covalentes cruzadas. A presença de regiões vazias na rede tridimensional aumenta a capacidade de absorção e assim eles podem absorver grandes quantidades de água. Esse tipo de hidrogel pode ser preparado por diferentes agentes químicos como glutaraldeído ou pelo uso de radiações ionizantes como UV, feixe de elétrons, radiação gama, dentre outros (MAITRA; SHUKLA, 2014; SHAHABI-GHAHFARROKHI *et al.*, 2014).

2.6 Radiação Gama (γ)

A radiação gama é um tipo de radiação eletromagnética bastante energética e com alto poder de penetração. Pode ser produzida pelo núcleo de um átomo quando este emite partículas alfa ou beta ficando com excesso de energia. Esse excesso é liberado na forma de raios γ . Foi descoberta em 1900 por Paul Villard, físico e químico francês, ao estudar a emissão de radiação promovida por uma amostra de rádio. Cerca de 60 anos depois da descoberta dos raios γ , alguns pesquisadores investigaram o seu efeito para modificação da estrutura de polímeros. Além da capacidade de lhes provocar reticulação, seu uso é um dos mais importantes métodos de esterilização à frio de produtos alimentícios, por ser barato, simples e efetivo (LIMA, 2014; SHAHABI-GHAHFAROKHI *et al.*, 2014).

Jo *et al.* (2004) observou que a dose de 10,0 kGy melhorou as propriedades mecânicas de filmes de pectina e gelatina com adição de PVA (98% hidrolisado) e glicerol. Kang *et al.* (2005) observou melhora nas propriedades mecânicas e biodegradabilidade de filmes produzidos a partir de pectina cítrica, irradiados com dose 20 kGy e imersos em solução de cloreto de cálcio. He *et al.* (2011) produziu compósitos de nanofibras de ácido polilático (PLLA) com isocianurato (1, 3 e 5% em massa) promovendo reticulação das cadeias de PLLA com irradiação γ em doses de 5, 10 e 25 kGy. A melhor formação de sítios reticulados foi observada para compósitos com mais de 3% de isocianurato e a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas de resistência à tração foram significativamente melhoradas em filmes com doses superiores à 10,0 kGy. Shahabi-Ghahfarokhi *et al.* (2014) estudou o efeito da irradiação γ em filmes do biopolímero de kefiran constatando melhora nas propriedades mecânicas e térmicas nos filmes irradiados com dose de 6 kGy, atribuídas à formação de ligações cruzadas entre as cadeias polissacarídicas. Hachana *et al.* (2016) observou que doses crescentes de radiação gama (0 -20 kGy) ocasionaram um expressivo aumento na fração gel (de 0 para 46,2%) de ácido polilático com trialilisocianurato (1,0%).

2.7 Chia

A chia (Figura 4), *Salvia hispânica L.*, é uma herbácea nativa do sul do México e norte da Guatemala que pertence à família das plantas aromáticas (*Lamiaceae*), como o orégano, o tomilho, a menta e o alecrim. Assim como o milho, feijão e amaranto, a chia foi um dos principais objetos de cultivo dos povos pré-colombianos como astecas e maias. Possui talos ramificados de seção quadrangular com pubescências brancas e curtas. Sua altura varia entre

1,0 e 1,5 metros; apresenta folhas de bordas serrilhadas com comprimentos que variam entre 80 e 100 mm e larguras entre 40 e 60 mm e; as flores da chia podem ser de cor azul intensa ou brancas, as quais produzem espigas em suas terminações. Quanto as suas sementes, estas apresentam formato oval, são brilhantes com coloração branca ou preto acinzentado com manchas irregulares em tons amarronzados (CAPITANI, 2011; GARCÉS, 2013).

Figura 4: Imagens representativas do arbusto de chia (a) e (b) semente de chia.



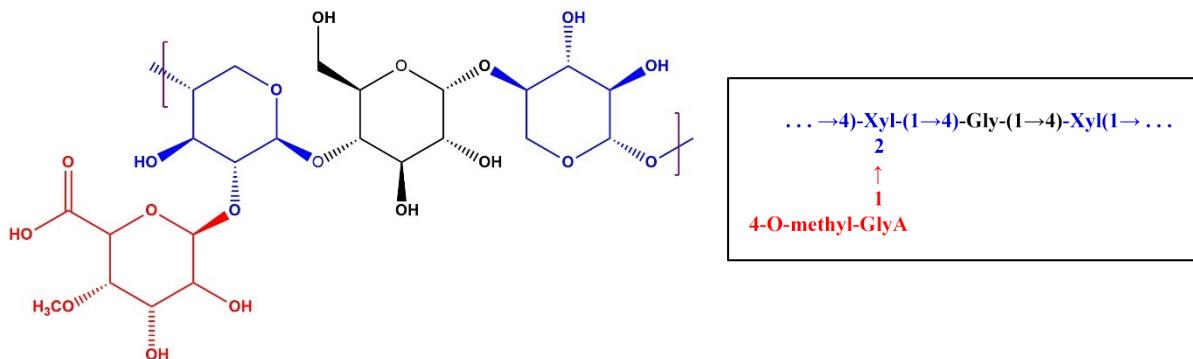
Fontes: Everyday Young, 2017; Empório Calil.

A semente de chia é comumente usada como suplemento nutricional e é parte da composição de alguns cereais, de barras de cereais e *cookies* integrais por ser considerada uma boa fonte de óleos, proteínas, fibra alimentar e minerais. Além disso, há um grande interesse no óleo de sua semente pelo rico conteúdo de antioxidantes naturais como tocoferóis, fitoesteróis, carotenoides e compostos fenólicos incluindo ácido clorogênico, ácido caféico, miricetina, quercetina e kaempferol (ÁLVAREZ-CHÁVEZ *et al.* 2008; MARINELI *et al.* 2014; SAMATEH *et al.*, 2018).

Entretanto, ela tem ganhado atenção nos últimos anos devido as suas características funcionais. Uma peculiaridade que tem atraído bastante os olhares dos pesquisadores é observado ao adicionar a chia em meio aquoso: ao ser hidratada ela libera um gel viscoso transparente de coloração parda que permanece fortemente ligado às sementes. Esse gel é conhecido como mucilagem e foi descrito pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) como uma fonte em potencial de goma polissacarídica devido as suas excepcionais propriedades em solução aquosa, mesmo à baixíssimas concentrações. Consequentemente ela se apresenta como uma nova fonte para produção de blendas poliméricas utilizadas na confecção de filmes comestíveis e embalagens (DICK *et al.*, 2015; SAMATEH *et al.*, 2018).

Sua composição é principalmente formada por, glicose, xilose e ácido metilglucurônico – estes três monossacarídeos formam um tetrâmero na proporção de 1:2:1, respectivamente, conforme a Figura 5 – que dão origem a um polissacarídeo ramificado de alta massa molecular da faixa de $(0,8 - 2,0) \times 10^6$ Da (DICK *et al.*, 2015; SAMATEH *et al.*, 2018).

Figura 5: Estrutura do tetrâmero principal da mucilagem de chia.



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

2.8 Pectinas

As pectinas constituem uma família de oligossacarídeos e polissacarídeos heterogêneos e complexos que são encontrados nas plantas superiores. Juntamente com as hemiceluloses e a celulose, elas compõem suas paredes celulares e estão presentes em suas lamelas médias. Desempenham funções vitais para a planta, como atuar no crescimento celular, resistência mecânica e mecanismos de defesa contra agentes biológicos nocivos (NIKOLIĆ; MOJOVIC, 2007; KAYA *et al.*, 2014).

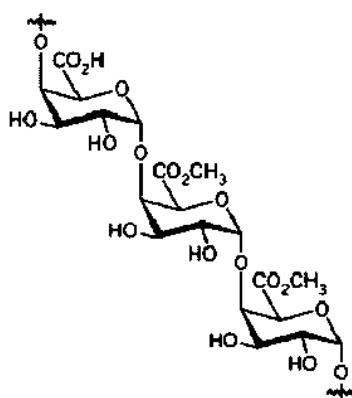
Ciriminna *et al.* (2015) relata que tem se investigado amplamente a extração de pectinas de outras fontes vegetais além da maçã e das cascas de cítricos como grãos de café, cactos do gênero *Opuntia*, sementes de girassol e beterraba, mas a maçã (14,0%) e as cascas de cítricos (85,5%) ainda são a principal fonte de obtenção do polissacarídeo. A quantidade de pectina que compõe a massa seca dos frutos pode variar entre 10 e 35% sendo de 10 a 15% para o bagaço de maçã, 25 a 35% para cascas de frutos cítricos, 10 a 20% para beterraba e de 15 a 25% para sementes de girassol.

Por ser encontrada como constituinte natural dos alimentos vegetais, a pectina tem seu uso permitido em todo o mundo. É amplamente usada como agente gelificante, espessante,

emulsificante, texturizador e estabilizante, porém devido a sua biocompatibilidade e não-toxicidade, têm-se estudado sua aplicabilidade em biotecnologia e na indústria farmacêutica com destaque para liberação controlada de fármacos (CIRIMINNNA, *et al.* 2015; WANG *et al.* 2018).

Sua estrutura principal, conhecida como esqueleto péctico é constituída por moléculas de ácido galacturônico unidas por ligações $\alpha(1,4)$ (Figura 6), que apresentam variados graus de esterificação (DE) dos grupos carboxilas com grupos metila. Entretanto, existem pelo menos 17 monossacarídeos diferentes interconectados por mais de 20 tipos de ligações na estrutura da pectina. Por existirem em diversos tipos de vegetais, as pectinas comerciais na forma de pó apresentam diferenças no seu grau de metoxilação e são classificadas como de alta metoxilação (HM ou AM), com DE maior que 50% (entre 50 e 75%), ou de baixa metoxilação (LM ou BM), com DE inferior a 50% (entre 20 e 45%) (CANTERI *et al.*, 2012; KAYA *et al.*, 2014).

Figura 6: Esqueleto de ácido galacturônico unido por ligações $\alpha(1,4)$.



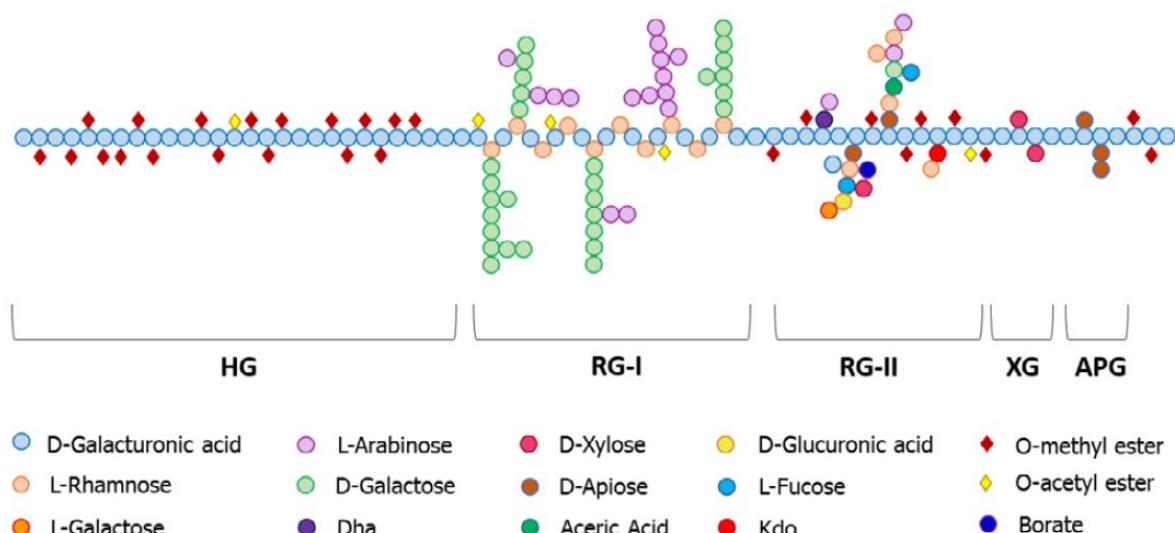
Fonte: Adaptado de Ciriminna *et al.* 2015.

O conhecimento sobre a existência da pectina é antigo. Um artigo inglês de 1750 sobre a preparação de geleia de maçãs, já relatava algo sobre ela, embora a sua descoberta como substância química tenha sido feita apenas em 1790 por Vauquelin e sua primeira caracterização tenha ocorrido em 1824 por Branconnot. Apesar disso, sua estrutura não é tão bem conhecida ainda que existam modelos para ilustrá-la. Os dezessete monossacarídeos que constituem as pectinas são agrupados em diferentes tipos de cadeias formados por ácidos urônicos, hexoses, pentoses e metilpentoses, além disso, o metanol, o ácido acético e os ácidos fenólicos podem estar presentes como substituintes nessas unidades estruturais. Elas ainda podem existir nas formas furanosídicas e piranosídicas com ligações diversas entre os monômeros como $\alpha(1,4)$, $\alpha(1,5)$, $\beta(1,3)$, $\beta(1,4)$ e $\beta(1,6)$ (CANTERI *et al.*, 2012).

Quando em solução, devido a sua própria estrutura, a pectina apresenta caráter ácido. Existem alguns grupos que podem ser identificados dentro da estrutura da pectina. Os três principais são: a homogalacturonana (HG), ramnogalacturonana I (RG-I) e galacturonanas substituídas (GS) que compreendem as ramnogalacturonanas II (RG-II) – principal componente das GS –, xilogalacturonanas (XG) e apiogalacturonanas (APG) dependendo do tipo de pectina. A HG compõe a maior parte da pectina (60-65%), sendo formada por unidades de ácido α -D-galacturônico (α -D-GalA) unidas linearmente por ligações 1,4. A RG-I é constituída pela repetição do dissacarídeo $[\rightarrow 4]\text{-}\alpha\text{-D-GalA-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-L-Rha-}(1\rightarrow)$ para o qual variadas cadeias de glucanas (especialmente arabinana e galactana) estão ligadas à unidades de ramnose. Compõe de 20 a 35% das pectinas. A GS é o segmento mais complexo, representando cerca de 10% da estrutura total. A RG-II, seu principal componente consiste de um esqueleto de HG com no mínimo oito unidades monoméricas com até 12 tipos de açúcares em suas cadeias laterais, alguns bastante característicos como a apiose, o ácido acérigo, o ácido 3-deoxi-lio-2-heptulorásico (DHA) e o ácido 3-deoxi-mano-2-octulosônico (KDO). É possível também encontrar borato ligado à apiose nessa estrutura, o qual pode executar ligações cruzadas entre duas moléculas de pectina dentro da parede celular vegetal (CANTERI *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2018).

Na Figura 7 podemos observar modelo relatado por WANG *et al.* (2018) para a estrutura da pectina, compreendendo além da HG (com unidades de O-metil éster e O-acetil), RG-I e RG-II, a XG e APG.

Figura 7: Representação esquemática da estrutura da pectina.



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

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Avaliar a potencialidade da produção de hidrogéis sólidos por radiação gama das blendas biopoliméricas de chia/pectina e de suas matrizes puras.

3.2 Objetivos Específicos

- Extração do hidrocoloide da chia e preparação de blendas poliméricas de chia/pectina;
- Avaliação da potencialidade das blendas biopoliméricas de chia/pectina e de suas matrizes puras na produção de hidrogéis sólidos por radiação γ nas doses 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 kGy;
- Análise da formação de macro ou microgéis das formulações estudadas;
- Avaliação das propriedades dos filmes formados.

4. METODOLOGIA

As sementes de chia foram adquiridas em um mercado local da cidade de Uberlândia, Minas Gerais, no mês de abril de 2018. A pectina de maçã de alto grau de metoxilação (30.000-100.000 g mol⁻¹, com grau de esterificação \geq 70-75%) foi adquirida da Sigma-Aldrich, São Paulo. O glicerol foi adquirido da empresa Synth, São Paulo.

4.1 Extração do Hidrocoloide da Chia

Para extração do hidrocoloide das sementes de chia (HC), estas foram adicionadas a um bêquer com 2 L de água destilada, à 55 °C (selecionada a partir de testes preliminares) na proporção 1:12,5 m/v. O sistema foi submetido à agitação mecânica por um período de 1 h. Depois disso, o hidrocoloide foi separado das sementes exercendo pressão sobre elas em um filtro de poliéster (para que houvesse uma separação satisfatória do hidrocoloide sem perda expressiva de sementes). O material foi então peneirado para remoção de sementes remanescentes e recolhido em recipientes plásticos. Parte do hidrocoloide extraído a ser usado para composição das soluções poliméricas do primeiro bloco foi submetido à secagem em estufa a temperatura de 55 °C. O material seco foi então pulverizado em um moinho.

4.2 Estimativa de Concentração e Teor de Sólidos Totais no Hidrocoloide

A estimativa da concentração de sólidos totais presentes no hidrocoloide da chia foi realizada pesando-se uma massa de aproximadamente 50 g ($\pm 0,0001$ g) de hidrocoloide líquido em uma placa de Petri de vidro com massa conhecida e levando o material para secagem em estufa de circulação de ar à 105 °C por um período de 12 h para evaporação do solvente. Decorrido esse período, o conjunto foi pesado e por diferença na massa da placa, obteve-se a massa de extrativo. O procedimento foi realizado em triplicatas. A concentração foi calculada pela equação 3:

$$\text{Teor de Sólidos (\%)} = \frac{m_{as}}{m_{ai}} \times 100\% \quad (3)$$

onde:

- m_{as} : massa de extrativo após a secagem (g);
- m_{ai} : massa de amostra no início do ensaio (g).

O rendimento foi calculado mediante a razão das massas do hidrocoloide seco pela massa das sementes segundo a equação 4:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_{ht}}{m_s} \times 100 \quad (4)$$

onde:

- m_{ht} : massa de hidrocoloide seco obtida a partir do volume total de hidrocoloide extraído
- m_s : massa total de sementes

4.3 Análise dos Componentes do Hidrocoloide (HC) e da Semente de Chia

4.3.1 Determinação do Teor de Umidade

A análise do teor de umidade do hidrocoloide seco e da semente foi realizada em triplicatas em um analisador de umidade da marca OHAUS, modelo MB23 (Figura 8). Uma massa superior a 0,5 g com precisão de 0,01 g de amostra foi espalhada uniformemente sobre o prato da balança do analisador (pré-aquecido por 15 min) e então submetida a análise.

Figura 8: Analisador de umidade.



Fonte: o autor.

4.3.2 Determinação do Teor de Fibra Bruta

A análise do teor de fibra bruta, (que compreende os componentes estruturais – celulose, hemiceluloses e lignina) determinado de acordo com o AOCS *Official Method* Ba 6a-05, consiste em submeter a amostra a duas digestões: uma ácida e uma básica respectivamente. Em seguida, quando seca, a amostra passa por um processo de incineração. O procedimento foi realizado em duplicatas.

Aproximadamente 2,0 g de amostra (precisão $\pm 0,0001$ g) foram transferidos para um balão de fundo redondo de 500 mL com 175 mL de solução de ácido sulfúrico 1,25% v/v. O sistema foi mantido em refluxo por 30 min a partir da ebulação. O material foi em seguida filtrado à vácuo e submetido a uma nova digestão em refluxo, porém, dessa vez básica com 175

mL de NaOH 1,25% m/v durante 30 min a partir da ebulação. O material foi filtrado à vácuo novamente, transferido para cadiinhos de porcelana de massa conhecida e submetido à secagem em estufa de circulação de ar à temperatura de 105 °C por um período de 8 h.

Após a secagem, o material foi pesado com precisão de 0,0001 g e o cadiinho com a amostra levado à incineração por um período de 2 h à temperatura de 800 °C. O cadiinho foi resfriado em dessecador e pesado para obtenção do valor da quantidade de cinzas.

O cálculo do teor de fibra bruta foi calculado através da equação 5:

$$\text{Fibra Bruta (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_{\text{amostra}}} \times 100\% \quad (5)$$

na qual:

- m_1 : massa de amostra seca após as digestões ácida e básica (g);
- m_2 : massa de amostra após incineração (g);
- m_{amostra} : massa de amostra pesada no início do procedimento (g).

4.3.3 Determinação do Teor de Cinzas

A análise do teor de cinzas da semente e do hidrocoloide foi realizada de acordo com a norma ASTM E1755-01, em triplicatas. Aproximadamente 1,0 g de amostra foi pesado com precisão de $\pm 0,0001$ g e adicionado em um cadiinho de porcelana com massa conhecida. O sistema foi levado à incineração em uma mufla à temperatura de 800 °C por 2 h. O cadiinho contendo as cinzas foi então resfriado em dessecador e pesado.

O cálculo do teor de cinzas foi feito com base na equação 6:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100\% \quad (6)$$

onde:

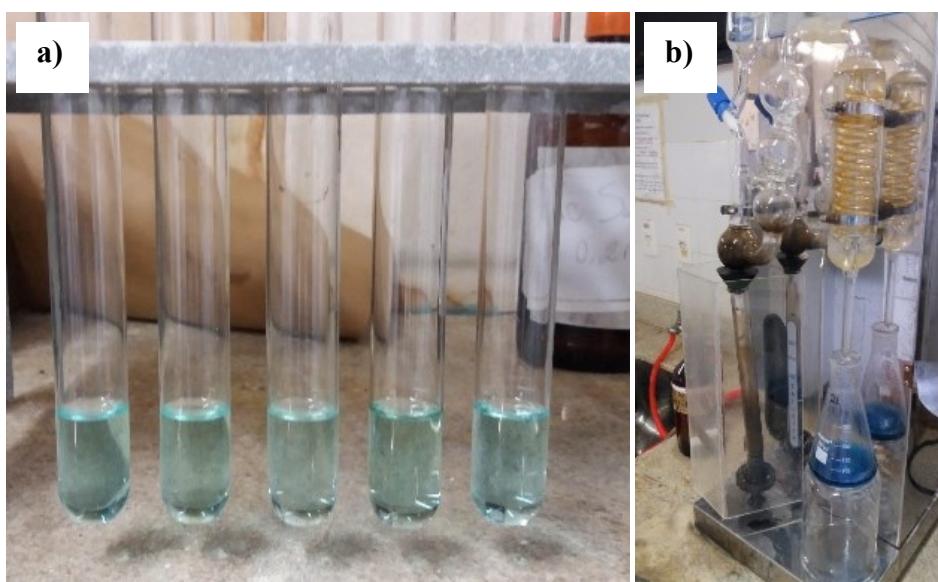
- m_{cinzas} = massa das cinzas obtidas (g);
- m_{amostra} = massa da amostra no início do procedimento (g).

4.3.4 Análise de Proteínas (Método de Kjeldahl)

A análise do teor de proteína bruta nas sementes e hidrocoloide foi realizada de acordo com o AACC *Method* 46-11.02 com adaptações, no Laboratório de Bromatologia da FAMED/UFU.

Aproximadamente 0,2000 g de amostra (precisão de aproximadamente $\pm 0,0001$ g) foram transferidos para um tubo de digestão, no qual também foi adicionado cerca de 1,0 g de mistura catalítica (94% sulfato de potássio, 5% sulfato de cobre e 1% de selênio) e 4 mL de ácido sulfúrico P.A. (96% – 98%), o qual foi escorrido pelas paredes do tubo. O tubo foi então levado a um bloco digestor e a temperatura elevada até o máximo de 350 °C tomando o cuidado de não permitir que pontos pretos ficassem aderidos à parede do tubo. A amostra permaneceu em digestão por 2,5 h até que a solução estivesse completamente clareada. Os tubos foram então resfriados e receberam a adição de aproximadamente 10 mL de água destilada. O sistema foi então agitado e deixado em repouso até o resfriamento. No Erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 20 mL de ácido bórico 4% com indicador misto (vermelho de metila 1% m/v e verde de bromocresol 1% m/v (proporção 1:6) em etanol). O tubo com a amostra digerida foi transferido para o destilador de nitrogênio e em sua parte superior foram adicionados cerca de 15 mL de NaOH 50%. Prosseguiu-se com a destilação por arraste mantendo o terminal do condensador mergulhado na solução receptora (amostra) para que toda a amônia fosse liberada, recolhendo 100 mL do destilado no Erlenmeyer contendo o ácido bórico e o indicador misto. A solução obtida foi titulada com HCl 0,06 N (0,06 mol L⁻¹) e o volume utilizado foi anotado. O mesmo procedimento foi realizado para uma solução branco da análise. A Figura 9 ilustra o aspecto dos materiais pós-digestão e pós-destilação de nitrogênio.

Figura 9: a) Amostras pós-digestão ácida; b) destilador de nitrogênio em operação.



Fonte: o autor.

O cálculo do teor de nitrogênio foi realizado com base na equação 7:

$$\text{Proteínas}(\%) = \frac{N_{\text{HCl}} \times (V_{\text{HCl}} - V_{\text{branco}}) \times f_{\text{HCl}} \times 1,4}{m_{\text{amostra}}} \times FC \quad (7)$$

onde:

- N_{HCl} = concentração normal do HCl (0,06 N);
- V_{HCl} = volume de HCl gasto na titulação das amostras (mL);
- V_{branco} = volume de HCl gasto na titulação do branco (mL);
- f_{HCl} = fator de correção da solução de HCl;
- 1,4 = equivalente grama de nitrogênio;
- FC = fator de conversão (varia de acordo com o tipo de proteína – animal, vegetal, etc. – o valor de FC para as amostras foi de 6,25 (AACC *Method 46-11.02*));
- $m_{amostra}$ = massa da amostra (g).

4.3.5 Extrato Etéreo ou Teor de Lipídeos

A análise do teor de lipídeos baseia-se em uma extração com soxhlet utilizando éter de petróleo (método INCT-CA G-005/1; Detmann *et al.* (2012) com adaptações). Cerca de 2,0 g de amostra foram pesadas em uma balança analítica com precisão de ($\pm 0,0001$ g). A mostra foi então transferida para um cartucho de papel de filtro, previamente seco e de massa conhecida e alocado em um soxhlet. Em seguida, em um balão de fundo redondo de 500 mL (de massa conhecida) foram adicionados cerca de 250,00 mL de éter de petróleo. O sistema foi mantido em refluxo à 50 °C por 12 h. Decorrida a extração, o cartucho e o balão foram levados à estufa para evaporação do solvente. O teor de extrato etéreo foi calculado de acordo com a equação 8:

$$\text{Extrato etéreo (\%)} = \left(\frac{m_{asc} - m_c}{m_{ai}} \right) \times 100 \quad (8)$$

na qual:

- m_{asc} : massa de amostra no cartucho após a secagem na estufa (g);
- m_c : massa do cartucho seco (g);
- m_{ai} : massa de amostra no início do procedimento (g).

4.3.6 Estimativa do Percentual de Extrativos Não Nitrogenados (E.N.N.) ou Carboidratos Não Fibrosos

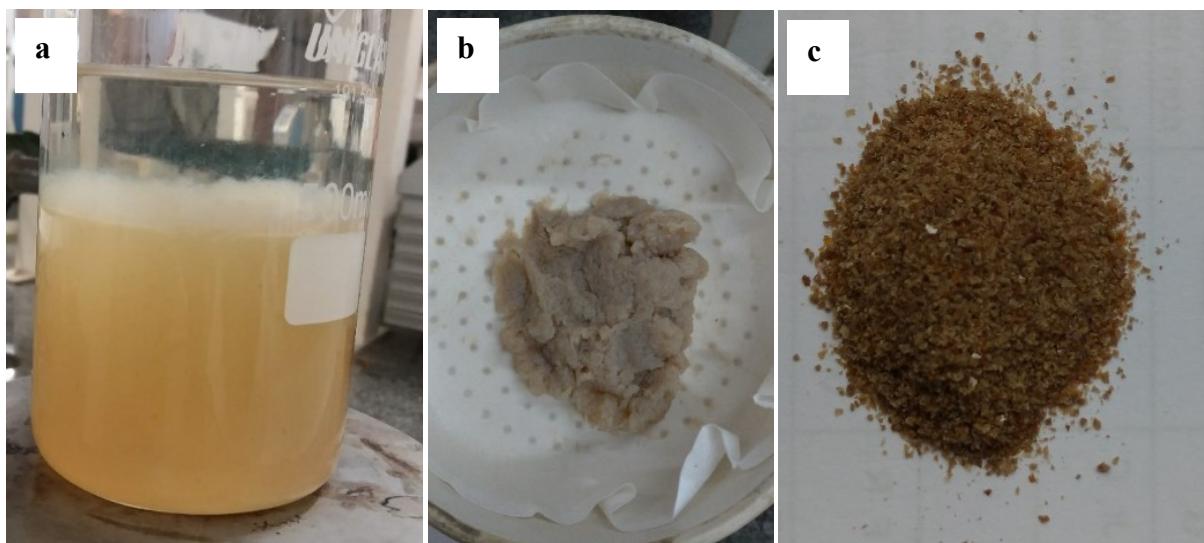
O percentual de carboidratos do hidrocoloide foi estimado como sendo a diferença do somatório dos percentuais de umidade, cinzas, fibra bruta, proteínas e extrato etéreo em 100% como segue na equação 9:

$$\text{E. N. N. (\%)} = 100\% - \text{Umidade(\%)} - \text{Cinzas(\%)} - \text{Fibra Bruta(\%)} - \text{Proteínas(\%)} - \text{Extrato Etéreo(\%)} \quad (9)$$

4.4 Purificação do Hidrocoloide de Chia

O método de purificação do hidrocoloide da chia foi adaptado do procedimento reportado por Timilsena *et al.* (2015). Etanol 80% v/v foi aquecido até a ebulação e adicionado ao hidrocoloide extraído das sementes (com proporção volumétrica de 1:1) aguardando até que uma goma em suspensão, basicamente constituída de carboidratos, com coloração variável de branco a bege claro se formasse (Figura 10a). A goma foi separada com o auxílio de uma peneira, transferida para um funil de Buchner com papel de filtro e lavada sequencialmente com etanol, acetona e éter etílico (Figura 10b). O material foi então seco em estufa de circulação de ar à temperatura de 45 °C e denominado HCP (hidrocoloide de chia purificado). Após a secagem o HCP foi pulverizado em moinho (Figura 10c) e armazenado em frascos e vidro.

Figura 10: a) HC após adição de etanol 80% em ebulação; b) HCP obtido pós filtração e lavagens; c) HCP seco e pulverizado.



Fonte: o autor.

4.5 Estimativa da Massa Molar Viscosimétrica (MM_v) das Matrizes

Para estimar a massa molar do polissacarídeo presente no HCP, dados de viscosidade para soluções diluídas do material foram obtidas a partir das equações descritas por Lucas, Soares e Monteiro (2001).

As viscosidades intrínsecas da matriz de HCP foram medidas em um viscosímetro de Canon-Fenske (Cannon Instruments) com tamanho de tubo 150 com coeficientes de viscosidade $K_v = 3,50 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$ previamente estimado durante a calibração do viscosímetro com água destilada a temperatura de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

O HCP foi solubilizado em água destilada utilizando um sistema de agitação magnética por um período de 2 horas em concentrações que variavam de 3,75 a $12,50 \times 10^{-2}$ g dL⁻¹. A água destilada foi utilizada como branco deste procedimento. Preparadas as soluções, transferiu-se cerca de 10,00 mL de solução para o viscosímetro com o auxílio de uma pipeta e colocando o viscosímetro com a amostra em um banho cinemático à 25 °C por um período de 15 min para garantir o equilíbrio térmico da amostra. Decorrido o tempo para atingir o equilíbrio, mediu-se o tempo de escoamento da solução no viscosímetro (a medida foi feita em triplicata por solução).

Com o valor do tempo de escoamento foram realizados os cálculos de viscosidade relativa (η_{rel}) das amostras conforme a equação 10:

$$\eta_{rel} = \frac{t_{amostra}}{t_{solvente}} \quad (10)$$

na qual:

- η_{rel} : viscosidade relativa;
- $t_{amostra}$: tempo de escoamento da amostra;
- $t_{solvente}$: tempo de escoamento do solvente (água destilada).

Com os valores de η_{rel} foram calculados os valores de viscosidade específica, η_{sp} (equação 11):

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (11)$$

e a viscosidade intrínseca, η_{int} , foi obtida através da extrapolação dos valores do gráfico de viscosidade reduzida (dada pela relação viscosidade específica/concentração, η_{sp} vs. C) para diluição infinita usando a equação 12 que representa as expressões empíricas de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta_{int}] + K_H [\eta_{int}]^2 C \quad (12)$$

onde:

- η_{sp} : viscosidade específica (valor adimensional);
- C: concentração das soluções diluídas (g dL⁻¹);
- η_{int} : viscosidade intrínseca (dL g⁻¹);
- K_H : constante de Huggins (adimensional).

Por fim, a massa molar viscosimétrica pôde ser obtida pela equação 13 (equação de Mark-Houwink-Sakurada), uma medida indireta da massa molar a partir dos dados de viscosidade de soluções do material em questão:

$$[\eta_{\text{int}}] = k_{\text{MHS}} \text{MM}_v^a \quad (13)$$

na qual:

- η_{int} : viscosidade intrínseca (dL g^{-1});
- k_{MHS} : constante de proporcionalidade da equação (dL g^{-1}) – igual a $1,52 \times 10^{-4} \text{ dL g}^{-1}$ (Timilsena *et al.*, 2015)
- MM_v : massa molar viscosimétrica (g mol^{-1})
- a : constante dada em função da geometria do polímero – chamada de fator de forma (adimensional) – igual a 0,803 (Timilsena *et al.*, 2015)

4.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de infravermelho para o hidrocoloide de chia com e sem purificação e a pectina de maçã, a fim de identificar os principais grupos funcionais de ambas as matrizes e posteriormente compará-las com as blendas preparadas a partir desses materiais.

Prepararam-se pastilhas das amostras com brometo de potássio (KBr) na proporção mássica amostra/KBr de 1:100. Os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras em um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IR-PRESTIGE 21.

4.7 Preparação das Soluções das Matrizes de Chia e Pectina

As soluções do primeiro bloco baseadas nas matrizes biopoliméricas foram preparadas adicionando-se os biopolímeros (HC e pectina) e o aditivo glicerol (5% m/v) em um bêquer de 250,0 mL juntamente a 200,0 mL de água destilada. O pH foi fixado em 4 ou 8 utilizando HCl e NaOH, para analisar o efeito do pH nas matrizes. Devido à alta viscosidade proporcionada pelo hidrocoloide de chia, a concentração total de biopolímeros e aditivos em solução foi fixada em 1% m/v. As composições das soluções preparadas estão apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1: Composição das formulações do primeiro bloco de soluções poliméricas de HC e pectina de maçã com e sem aditivos.

Solução	Chia (%)	Pectina (%)	Glicerol (%)	pH	Dose de radiação (kGy)
HC 4	100,0	-	-	4	0
HC 8	100,0	-	-	8	0
Pec 4	-	100,0	-	4	0
Pec 8	-	100,0	-	8	0
HC / Gli 4	95,0	-	5,0	4	0
HC / Gli 8	95,0	-	5,0	8	0
Pec / Gli 4	-	95,0	5,0	4	0
Pec / Gli 8	-	95,0	5,0	8	0
HC-Pec 50/50 4	50,0	50,0	-	4	0
HC-Pec 50/50 8	50,0	50,0	-	8	0
HC-Pec 30/70 4	30,0	70,0	-	4	0
HC-Pec 30/70 8	30,0	70,0	-	8	0
HC-Pec 50/50 / Gli 4	47,5	47,5	5,0	4	0
HC-Pec 50/50 / Gli 8	47,5	47,5	5,0	8	0
HC-Pec 30/70 / Gli 4	28,5	66,5	5,0	4	0
HC-Pec 30/70 / Gli 8	28,5	66,5	5,0	8	0

Fonte: o autor.

Após a preparação, as soluções foram colocadas em placas de poliestireno e secadas à temperatura de 40 °C em estufa de circulação de ar por 36 h. Por fim, os filmes produzidos foram armazenados em um dessecador com sílica gel. Optou-se por produzir filmes a partir das soluções, pois para a maioria das análises realizadas é mais fácil desempenhá-las com as amostras secas.

Para se estudar o efeito da irradiação nas soluções das matrizes, um segundo bloco de formulações foi preparado de acordo com a Tabela 2, substituindo-se o HC por HCP para avaliar como o polissacarídeo se comportaria frente a irradiação (pois a presença de proteínas e lipídeos que se encontram no hidrocoloide não purificado, ainda que em pequena quantidade, poderia gerar espécies reativas que possivelmente interfeririam na interação entre as cadeias do polissacarídeo da chia e da pectina), modificando os parâmetros de concentração de glicerol (elevado a 20% para obtenção de filmes com mais flexibilidade) e com o pH mantido como o resultante da solução produzida (o qual variou entre 4 e 6 dependendo da formulação) para evitar possíveis efeitos relacionados à instabilidade das cadeias.

Tabela 2: Composição das formulações do segundo bloco de soluções poliméricas de HCP e pectina com presença de glicerol 20%.

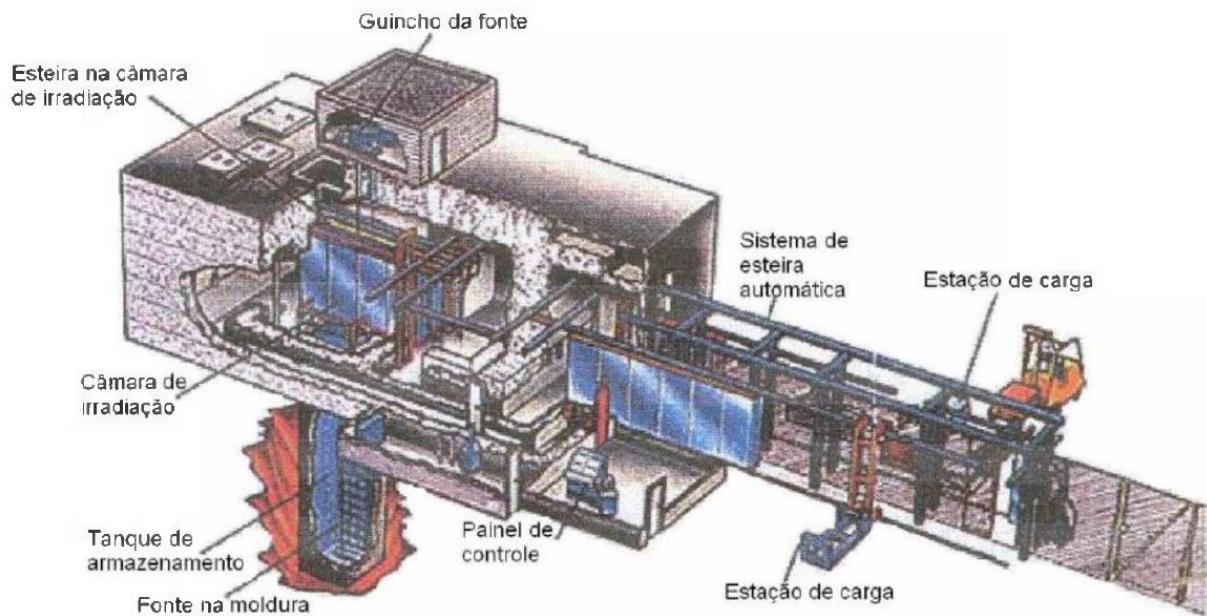
Solução	Chia (%)	Pectina (%)	Glicerol (%)	pH	Dose de radiação (kGy)
HCP / Gli 20% 0,0 kGy	80,0	-	20,0	6	0,0
HCP / Gli 20% 2,5 kGy	80,0	-	20,0	6	2,5
HCP / Gli 20% 5,0 kGy	80,0	-	20,0	6	5,0
HCP / Gli 20% 7,5 kGy	80,0	-	20,0	6	7,5
HCP / Gli 20% 10,0 kGy	80,0	-	20,0	6	10,0
Pec / Gli 20% 0,0 kGy	-	80,0	20,0	4	0,0
Pec / Gli 20% 2,5 kGy	-	80,0	20,0	4	2,5
Pec / Gli 20% 5,0 kGy	-	80,0	20,0	4	5,0
Pec / Gli 20% 7,5 kGy	-	80,0	20,0	4	7,5
Pec / Gli 20% 10,0 kGy	-	80,0	20,0	4	10,0
HCP-Pec (50/50) / Gli 20% 0,0 kGy	40,0	40,0	20,0	5	0,0
HCP-Pec (50/50) / Gli 20% 2,5 kGy	40,0	40,0	20,0	5	2,5
HCP-Pec (50/50) / Gli 20% 5,0 kGy	40,0	40,0	20,0	5	5,0
HCP-Pec (50/50) / Gli 20% 7,5 kGy	40,0	40,0	20,0	5	7,5
HCP-Pec (50/50) / Gli 20% 10,0 kGy	40,0	40,0	20,0	5	10,0
HCP-Pec (30/70) / Gli 20% 0,0 kGy	24,0	56,0	20,0	4	0,0
HCP-Pec (30/70) / Gli 20% 2,5 kGy	24,0	56,0	20,0	4	2,5
HCP-Pec (30/70) / Gli 20% 5,0 kGy	24,0	56,0	20,0	4	5,0
HCP-Pec (30/70) / Gli 20% 7,5 kGy	24,0	56,0	20,0	4	7,5
HCP-Pec (30/70) / Gli 20% 10,0 kGy	24,0	56,0	20,0	4	10,0

Fonte: o autor.

As soluções a serem irradiadas foram encaminhadas para o Laboratório de Biomateriais do CQMA-IPEN/SP e submetidas à irradiação nas doses de acordo com a Tabela 2. A preparação dos filmes seguiu o mesmo procedimento adotado para as primeiras amostras.

Para a irradiação, as amostras foram divididas em blocos de acordo com a dose que receberiam (2,5; 5,0; 7,5 ou 10,0 kGy) e conduzidas para o Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 (Figura 11) do Centro de Tecnologia das Radiações (CETER/IPEN/CNEN/SP) em São Paulo – SP, com taxa de irradiação de 5,0 kGy h⁻¹.

Figura 11: Esquema de uma unidade de irradiação gama com ^{60}Co .

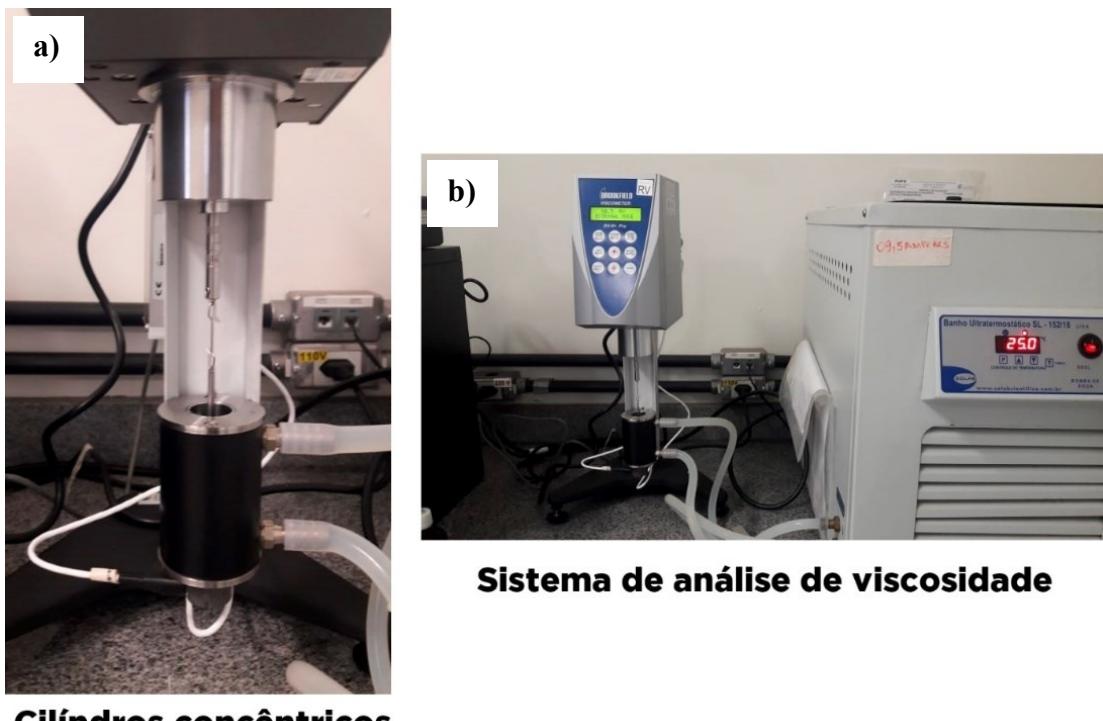


Fonte: IAEA (1992).

4.8 Viscosidade das Soluções Poliméricas

A variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento do primeiro bloco de soluções preparadas (com variação de pH e presença ou não de glicerol 0 e 5%) foi analisada em um viscosímetro RV (*Regular Viscosity*) de cilindros concêntricos Brookfield com capacidade de análise para soluções de até 40 milhões de centipoise, modelo DV-II+ Pro acoplado a um banho ultratermostático SOLAB, modelo SL – 152/18, utilizando a seguinte configuração: rotação de 100 RPM, 40 ciclos, temperatura fixa de 25 °C, *spindle* (sensor de cisalhamento) SC4-21, taxa de cisalhamento de 100 a 140 s^{-1} , com registro dos dados do ciclo feitos a cada 30 segundos. O ensaio foi realizado no Laboratório de Instrumental da Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UFU Campus Patos de Minas) em triplicatas para as soluções do hidrocoloide e da pectina sem aditivos com pHs 4 e 8. Para as demais soluções, foram realizadas duplicatas. Os gráficos de viscosidade *vs.* taxa de cisalhamento foram plotados com o software Origin 8.6. O sistema de análise viscosímetro/banho ultratermostático está representado na Figura 12 a seguir:

Figura 12: Sistema de análise de viscosidade: a) cilindro acoplado ao *spindle*; b) sistema completo com viscosímetro acoplado ao banho ultratermostático.



Fonte: o autor.

4.9 Análise de Ponto de Carga Zero (PCZ)

No ensaio de viscosidade, foi observado que entre as varreduras realizadas para uma mesma amostra, a viscosidade apresentava um aumento quando o movimento cisalhante cessava. A fim de avaliar uma possível aglomeração das cadeias pela presença de cargas, foi realizado o ensaio do ponto de carga zero baseado no “experimento dos onze pontos” proposto por Regalbuto e Robles (2004). O procedimento foi realizado no Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes do IQUFU.

Duas soluções, uma de HCl 0,1 mol L⁻¹ e outra de NaOH 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas em balões volumétricos de 1 L. Em seguida, elas foram utilizadas para preparação de 100 mL de outras 11 soluções com pHs variando entre 2 e 12. Para cada amostra foram preparados 11 erlenmeyers numerados de acordo com os pHs (2 a 12), nos quais foram adicionados 40 mg de amostra a cada um. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora e a eles foram adicionados 50 mL da solução de pH correspondente. O sistema foi então agitado por 24 h e os pHs finais foram medidos com o auxílio de um pHmetro. Com os dados obtidos,

foi plotado gráfico pH final *vs.* pH inicial. O gráfico foi ajustado em uma curva polinomial de 3^a ordem e o pH do ponto de carga zero foi determinado de duas maneiras: pela média da região de pH constante e pelo ponto de mínimo da derivada da curva.

4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial dos filmes poliméricos preparados bem como a seção de fratura foi analisada por MEV. Para isso, as amostras foram recobertas por uma camada de ouro (1-10 nm) e em seguida analisadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 da TESCAN (Laboratório Multiusuários do IQUFU) com potência aplicada de 5,0 kV e magnificações: 500x, 1000x, 2000x, 5000x e 10000x.

4.11 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Foi utilizado um espectrômetro de infravermelho Agilent Technologies, modelo Cary 630 FTIR no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR) (Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Campus Pontal da UFU) com cristal de diamante a fim de identificar os principais grupos funcionais presentes nas amostras dos filmes produzidos a partir das soluções poliméricas. As amostras foram analisadas na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹ e 140 varreduras.

4.12 Análise Termogravimétrica (TGA)

O perfil de degradação térmica das matrizes de HCP e pectina foi analisado em um forno para ensaio termogravimétrico da TA Instruments, modelo TGA55 (Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Campus Pontal da UFU). Cerca de 10 mg de amostra foram adicionados em uma panelinha de alumínio e aquecidos na faixa de temperatura de 30 – 620 °C em atmosfera inerte de N₂, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.13 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As amostras dos foram analisadas quanto ao seu comportamento térmico em um calorímetro diferencial de varredura da TA Instruments, modelos Q-20 (Laboratório de

Equipamentos Multiusuários do IQUFU) e DSC25 Série Discovery (Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Campus Pontal da UFU) em cadinho hermético de alumínio TZero.

Cerca de 10 mg de amostra foram pesados no cadinho após fechamento hermético aquecidas de -30 a 240 °C (para as matrizes sem aditivos ou irradiação) e 20 a 275 °C (para os filmes das soluções do segundo bloco, sendo feita uma isoterma à 20 °C durante um minuto para estabilização do sistema) com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera inerte com vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹. Decorrida a varredura, o sistema foi resfriado com gelo e as amostras submetidas a uma nova varredura nas mesmas condições, com diferença apenas na faixa de temperatura para os filmes do segundo bloco (20 a 245 °C).

4.14 Avaliação por Ciclos de Congelamento

Foi observado que as amostras que continham HCP em sua composição, quando congeladas e descongeladas apresentaram separação de fase com formação de um aglomerado na fase sobrenadante. Para avaliar se estava havendo uma possível reticulação física com a temperatura, foi conduzido um teste qualitativo de ciclos de congelamento a fim de avaliar esse comportamento.

Mediante agitação magnética à temperatura de 55 °C pelo período de 2h, foram preparadas duas soluções: uma de HCP em água e outra de HCP em água com 20% de glicerol. Ambas as soluções apresentaram concentração de 0,5% m/v. Elas foram então congeladas à temperatura de 0 °C e posteriormente descongeladas para observação. Em seguida, as amostras foram aquecidas sob agitação à temperatura de 60 °C e novamente congeladas. O ciclo congelamento/descongelamento/agitação com aquecimento foi reproduzido três vezes e cada fase do procedimento foi fotografada.

4.15 Avaliação de Reticulação Química das Amostras (Fração Gel)

Para verificar a eficiência do procedimento de reticulação das amostras, os filmes preparados a partir das soluções irradiadas nas doses 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 kGy bem como os filmes da solução padrão (0,0 kGy) foram submetidos a uma extração com água em refluxo utilizando soxhlet, procedimento conhecido como fração gel. A análise foi realizada em duplicatas.

Aproximadamente 0,5000 (\pm 0,0001) g de amostra foram pesados e selados em pequenos cartuchos de elastano fio 13 (o uso desse material foi necessário, pois com cartuchos tradicionais de papel, as amostras poderiam escapar) de massa conhecida e submetidos à extração aquosa em sistema de refluxo por um período de 4 h (tempo aproximado, para que a água no soxhlet ficasse completamente incolor). Após a extração, os cartuchos foram transferidos para estufa e secados à 60 °C por 24 h. Posteriormente, os cartuchos com a amostra não solubilizada foram pesados e o percentual de amostra restante calculado de acordo com a equação 14:

$$\% \text{Reticulado} = \frac{m_{ma} - m_m}{m_a} \times 100\% \quad (14)$$

onde:

- m_{ma} : massa de amostra seca na malha (g);
- m_m : massa da malha (g);
- m_{ai} : massa inicial de amostra (g).

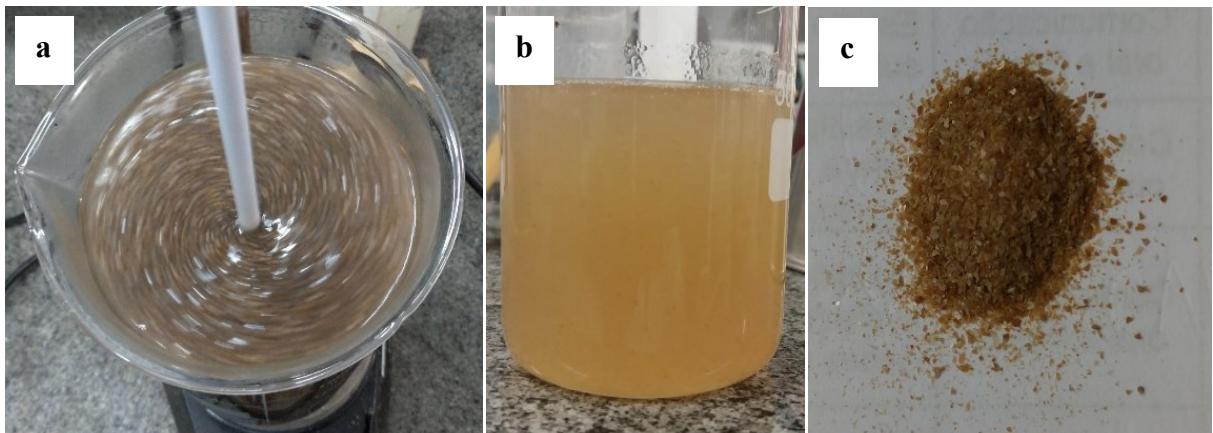
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Matriz do Hidrocoloide da Semente de Chia

5.1.1 Rendimento e Concentração

A partir do procedimento de extração aquosa do hidrocoloide (item 4.1) foi possível obter um material viscoso e de coloração amarelada (Figura 13b) denominado HC. Esse material foi submetido à secagem em estufa à 105 °C a fim de estimar a concentração de extractivos em suspensão. A concentração média estimada foi de $6,76 \times 10^{-3}$ g g⁻¹ de suspensão e o rendimento determinado foi de 3,53% para o hidrocoloide seco.

Figura 13: a) Hidratação da semente com agitação mecânica; b) hidrocoloide extraído; c) HC seco e pulverizado.



Fonte: o autor.

Hernández (2012) obteve rendimentos de 6,97% para o hidrocoloide realizando a extração em uma proporção semente-água de 1:40 m/v em pH 8 e temperatura de 80 °C. Segura-Campos *et al.* (2014) estimou os rendimentos em 7,20 e 5,81% a partir de sementes tratadas com dois processos de remoção de óleos (o primeiro por extração com hexano em refluxo e o segundo utilizando CO₂ supercrítico à 80 °C e pressão de 450 bar) e posteriormente hidratadas à 25 – 30 °C com proporção 1:20 m/v semente-água. Timilsena *et al.* (2015) encontrou valores de aproximadamente 5,6% para uma razão 1:20 m/v com temperatura ambiente e Tavares (2015) obteve 4,76 e 8,46% para extrações à 27 °C (1:10 m/v) e 80 °C (1:20 m/v) respectivamente. O rendimento alcançado por Goh *et al.* (2016) foi de 1,20% em proporção 1:20 m/v e temperatura de aproximadamente 25 °C. As variações nos rendimentos podem ser justificadas pelas variáveis de processo como temperatura de extração, tempo de hidratação das sementes e método de extração.

5.1.2 Composição do Centesimal

A determinação do teor de componentes da semente e do hidrocoloide está descrita na Tabela 3:

Tabela 3: Composição do hidrocoloide e da semente de chia.

Componente	Teor (%)	
	Semente	Hidrocoloide
Cinzas	4,49 ± 0,48	12,68 ± 0,16
Umidade	5,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1
Proteínas	20,22 ± 0,1	7,46 ± 0,1
Lipídeos	36,57 ± 0,67	7,43 ± 0,53
Fibra Bruta		5,78 ± 0,26
E.N.N.	33,72 ± 1,35	62,75 ± 1,15

Fonte: o autor.

Os valores obtidos das análises de composição centesimal da semente são comparáveis aos valores médios determinados para sementes de origem brasileira, mexicana, chilena e argentina respectivamente estudadas por Tavares (2016), Segura-Campos *et al.* (2014), Pizarro *et al.* (2013) e Marineli *et al.* (2014) como observado na Tabela 4:

Tabela 4: Comparação dos valores médios de composição centesimal da semente.

Componente	Este trabalho	Teor (%)			
		Tavares (2015)	Segura-Campos <i>et al.</i> (2014)	Pizarro <i>et al.</i> (2013)	Marineli <i>et al.</i> (2014)
Cinzas	4,49	4,5	4,05	4,58	4,07
Umidade	5,0	5,0	6,75	7,74	5,82
Proteínas	20,22	24,8	22,44	20,00	25,32
Lipídeos	36,57	27,8	32,88	30,97	30,22
Fibra Bruta + E.N.N.	35,72	49,2	40,65	31,51	37,50

Fonte: adaptado de Marineli *et al.* (2014), Pizarro *et al.* (2013), Segura-Campos *et al.* (2014) e Tavares (2015).

As diferenças podem ser explicadas principalmente por fatores relacionados ao plantio como região de cultivo, clima, solo e época de colheita, contribuindo para sementes com diferenças percentuais em sua composição centesimal, uma vez que esses fatores não são passíveis de controle.

Em relação a composição do hidrocoloide, Tavares (2015) e Segura-Campos *et al.* (2014) encontraram valores distintos para diferentes métodos de extração. Os métodos MEF 1:20 (Mucilagem da Extração a Frio) e MEQ 1:40 (Mucilagem da Extração a Quente) de Tavares (2015) se referem respectivamente à extração a 27°C e extração a 80 °C e o método

SFE-CO₂ (*Supercritical Fluid Extraction with CO₂*) de Segura-Campos *et al.* (2014) consiste em um pré-tratamento de remoção de óleos utilizando dióxido de carbono supercrítico e posterior hidratação das sementes para extração do hidrocoloide. Na Tabela 5, podemos observar a comparação entre os valores reportados pelos autores e os obtidos neste trabalho:

Tabela 5: Comparação de valores médios de composição centesimal do hidrocoloide.

Componente (%)	Este trabalho	Tavares (2015)	Segura-Campos <i>et al.</i> (2014)	
	Extração 55 °C 1:12,5	MEF 1:20	MEQ 1:40	SFE-CO ₂
Cinzas	12,68	8,71	17,30	10,67
Umidade	3,9	3,7	12,3	7,19
Proteínas	7,46	6,98	21,12	10,14
Lipídeos	7,43	3,35	4,96	3,12
Fibra Bruta	5,78	6,44	9,02	16,27
E.N.N.	62,75	73,84	47,65	59,80

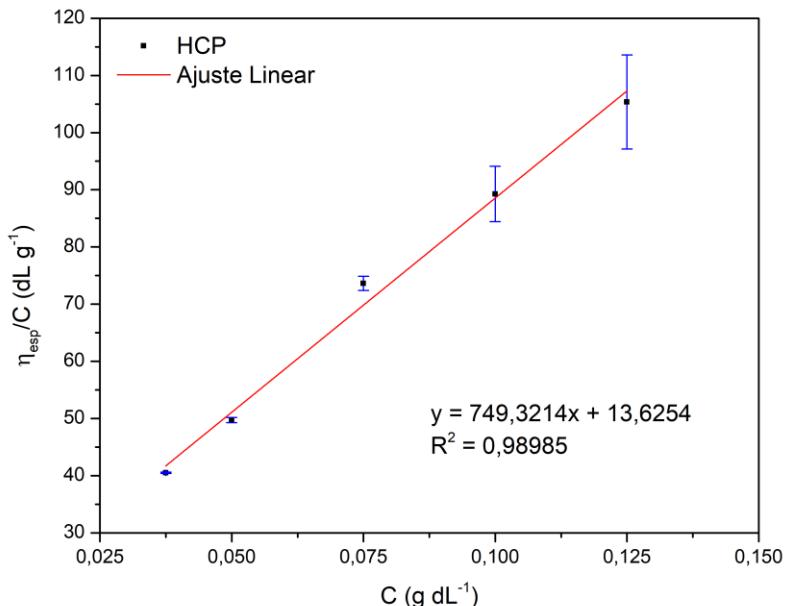
Fonte: adaptado de Segura-Campos *et al.* (2014) e Tavares (2015).

Apesar dos valores apresentarem diferenças que podem ser relacionadas às variedades de sementes e aos métodos de extração, é possível observar que os teores dos componentes no hidrocoloide sempre se aproximam de algum dos valores citados na literatura. O percentual de cinzas se aproxima do trabalho de Segura-Campos *et al.* (2014), enquanto os teores de umidade, proteínas e fibra bruta são bem próximos aos obtidos pelo método MEF 1:20 de Tavares (2015). As diferenças entre os valores deste último e o executado neste trabalho consistem basicamente no uso de uma temperatura moderada de 55 °C (para evitar a degradação dos compostos fenólicos presentes no hidrocoloide) a fim de se obter uma maior concentração de extractivos na suspensão do hidrocoloide.

5.2 Massa Molar Viscosimétrica (MM_v)

A partir dos tempos de escoamento do solvente e das soluções com concentrações de 3,75 a $12,50 \times 10^{-2}$ g dL⁻¹ foi possível determinar os valores de viscosidade reduzida $\left(\frac{\eta_{esp}}{C}\right)$, a partir das equações 8, 9 e 10, e plotar o gráfico $\left(\frac{\eta_{esp}}{C}\right)$ vs. C, do qual por extrapolação ao eixo y se obtém o valor da viscosidade intrínseca η_{int} (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001) de acordo com a Figura 14:

Figura 14: Viscosidades reduzidas para o HCP em função da concentração da solução.



Fonte: o autor.

A partir da análise das viscosidades reduzidas, obteve-se por extração o valor de viscosidade intrínseca de aproximadamente $13,625 \text{ dL g}^{-1}$. Timilsena *et al.* (2015) estimou a viscosidade intrínseca pelo mesmo formato de equação e obteve $16,63 \text{ dL g}^{-1}$ para o material purificado e Goh *et al.* (2016) estimou esse valor em $7,19 \text{ dL g}^{-1}$ também para um extrativo purificado. O valor obtido neste trabalho se aproxima do valor obtido por Timilsena *et al.* (2015) – $16,63 \text{ dL g}^{-1}$ – utilizando o mesmo tipo de equação.

A partir da equação de reta obtida para o experimento foi possível obter o valor da constante de Huggins (K_H), a qual foi determinada em 4,03. O valor determinado está acima da faixa 0,3 – 0,4, o que é um indicativo que o solvente utilizado, a água, apresenta certa dificuldade de interação com as cadeias do polímero, não por sua natureza, que possibilita ligações de hidrogênio polímero-solvente, mas por causa da grande interpenetração das cadeias poliméricas dificultando a solvatação delas e favorecendo um sistema de elevada viscosidade (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001; GOMES, 2011).

O valor da massa molar viscosimétrica para o HCP foi de $1,70 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. A MM_V determinada foi inferior ao valor apresentado por Timilsena *et al.* (2015) – $2,34 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ para o hidrocoloide purificado –, mas é comparável ao valor de $4,9 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ reportado por Goh *et al.* (2016).

O valor inferior determinado para a distribuição de massa molecular do HCP pode ser explicado pelo emprego de alíquotas com menor distribuição de massa molecular para

preparação das soluções diluídas. É possível que a porção do hidrocoloide purificado presente na alíquota tenha sido extraída mediante uma temperatura ligeiramente acima do usual do procedimento, degradando parte das cadeias do polissacarídeo e gerando cadeias de massas moleculares menores. Com relação MM_v da matriz de pectina, o valor foi estimado em $6,39 \times 10^4$ g mol⁻¹, correspondendo à faixa de distribuição de massa molecular informada pelo fornecedor do polissacarídeo que foi de $3,0 - 10,0 \times 10^4$ g mol⁻¹.

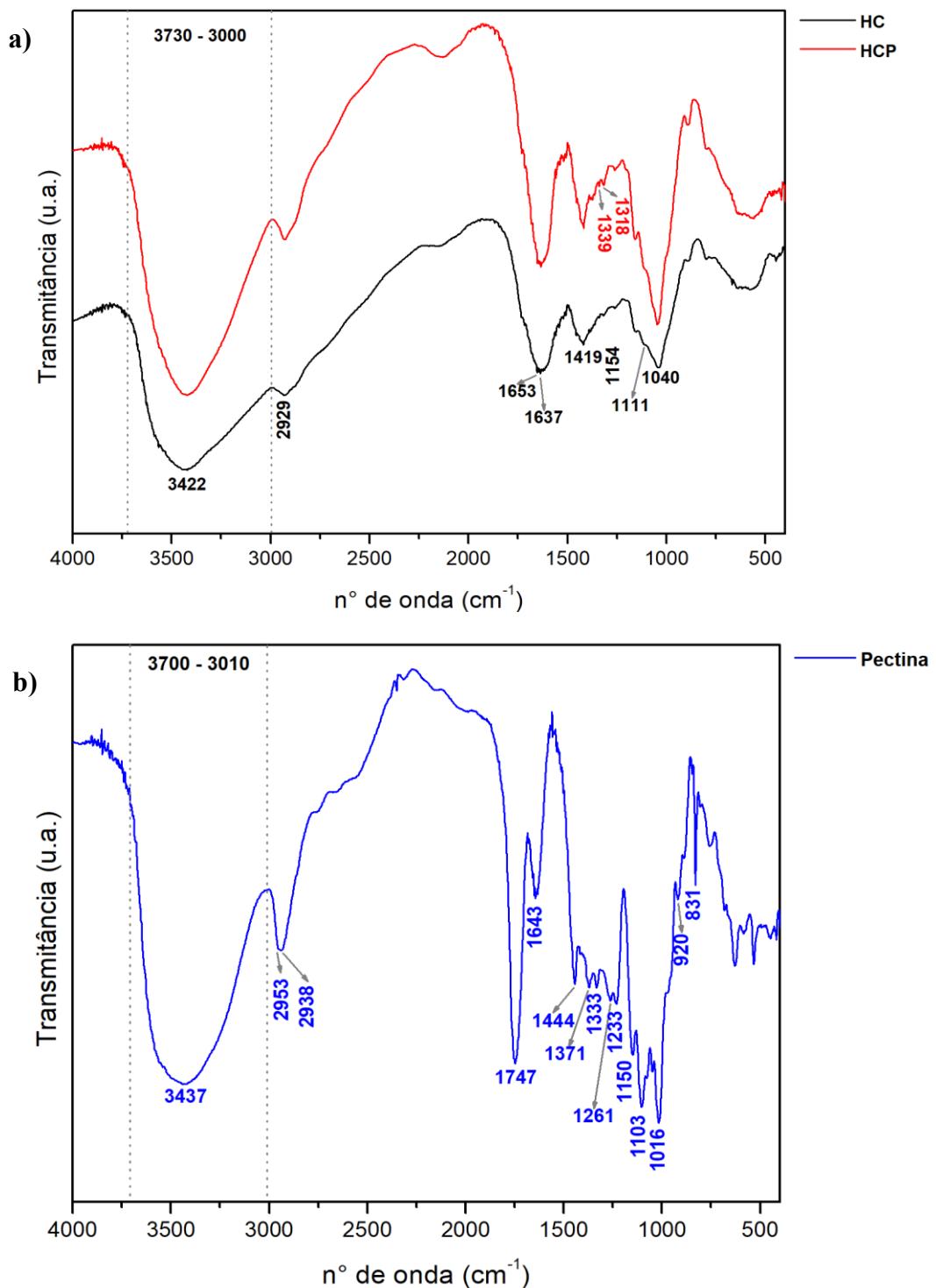
5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros FTIR do HC e HCP (Figura 15a) podemos observar intensas bandas de deformação de hidroxilas em associação polimérica (3422 cm^{-1}), bandas de deformação axial de grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ (2929 cm^{-1}), deformações axiais advindas dos grupos carboxílicos livres relacionados aos ácidos urônicos, $>\text{COO}^-$, em uma larga banda com picos em 1653 , 1637 cm^{-1} , deformações angulares de grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ (1419 cm^{-1}), além de deformações axiais de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de éteres (1154 cm^{-1}) e ésteres ligados a um carbono parte de grupo cíclico (1111 e 1040 cm^{-1}). De uma maneira geral, para o material purificado, as bandas se tornam mais separadas e distinguíveis entre si, como é possível observar para as bandas de hidroxila, deformações axiais e angulares (1339 , 1318 cm^{-1}) de grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$, deformações de carbonilas e também nas deformações de grupos $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, evidenciando que a purificação acontece de uma forma efetiva (HERNÁNDEZ, 2012; SILVA, 2018).

A pectina (Figura 15b) se distingue do HC e HCP por apresentar bandas mais finas e bem definidas. No espectro da pectina, observamos semelhanças em algumas de suas bandas e do hidrocoloide como: hidroxilas em associação polimérica (3437 cm^{-1}), estiramentos de $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ (2953 e 2938 cm^{-1}), deformações de carbonilas em grupos carboxila livres advindos de ácidos urônicos (1643 e 1444 cm^{-1}), além de deformações angulares de $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ (1333 cm^{-1}) e deformações $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de ésteres e éteres ligados ou não a grupos orgânicos cílicos (1261 , 1233 , 1150 , 1103 e 1016 cm^{-1}). Mas diferentemente do HC e HCP, observa-se uma intensa e fina banda em 1747 cm^{-1} relacionado a carbonila de ésteres, indicando uma grande quantidade de grupamentos carboxílicos esterificados, como é característico das pectinas de alto teor de metoxilação (ATM) como a de maçã. A presença de uma pequena banda em 920 cm^{-1} caracterizando a deformação angular de $-\text{OH}$ fora do plano e outra banda bem fina e definida em 831 cm^{-1} de baixa intensidade, característica de grupo $-\text{CH}$ em dobramento fora do plano, também é observável (SILVA, 2018, SYNYTSYA, 2003).

Na Figura 15 são apresentados os espectros de infravermelho para as matrizes de HC, HCP e pectina em pó e na Tabela 6 estão representadas as principais bandas de infravermelho observadas nelas.

Figura 15: Espectros de FTIR das matrizes biopoliméricas: a) hidrocoloide da chia “*in natura*” (HC) e purificada (HCP); b) pectina de maçã.



Fonte: o autor.

Tabela 6: Principais bandas de infravermelho observadas nas amostras das matrizes.

nº de onda (cm ⁻¹)	Origem da banda
3422, 3437	Vibração dos grupos –OH
2953, 2929, 2938	Deformações axiais de –CH ₃ e –CH ₂
1747	Deformações axiais de >C=O de éster
1653, 1643, 1637, 1444	Deformação axial de carboxilas livres (>COO ⁻)
1419, 1371	Deformações angulares de –CH ₂ e –CH ₃
1339, 1333, 1318	Deformações angulares de –CH
1261, 1233	Deformação de C–O–C de ésteres em um grupo cíclico
1154, 1150	Deformação axial de C–O–C de éteres
1111, 1103 e 1040, 1016	Deformação de C–O–C de éteres ligados a um grupo cíclico
920	Deformação angular fora do plano de –OH de ácidos carboxílicos
831	Deformação angular de –CH fora do plano

Fonte: Baseado em Hernández (2012), Silva *et al.* (2018) e Syntysya (2003).

5.4 Aspectos Visuais das Soluções Biopoliméricas e Filmes

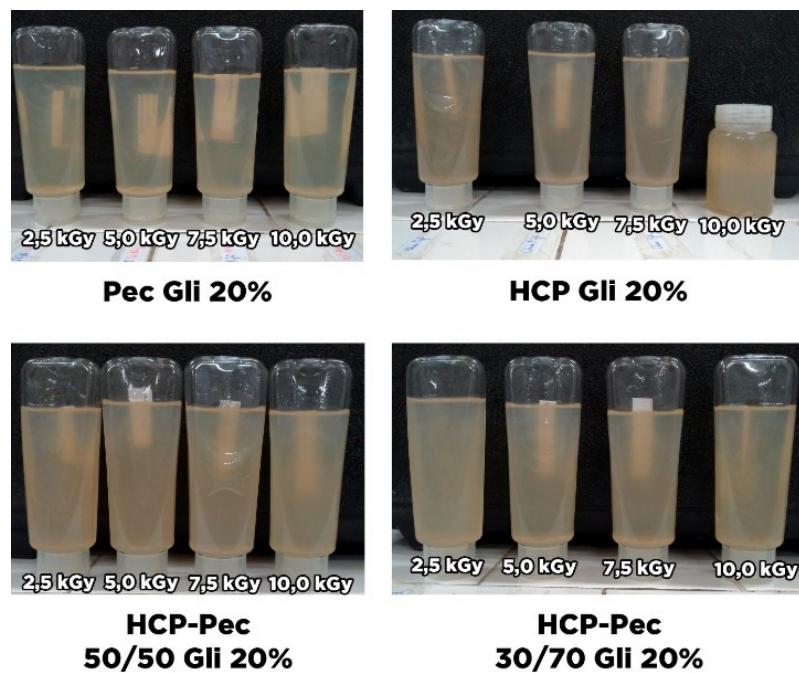
À temperatura ambiente, os polímeros são visualmente miscíveis, não havendo separação de fase. Isso é justificado pela semelhança estrutural que existe entre os grupos funcionais das matrizes, contando com grande quantidade hidroxilas e carboxilas.

Com relação aos filmes do primeiro bloco de soluções, observou-se que eles eram rígidos e com pouca resistência à fratura. Os que possuíam o HC em sua composição e em pH 8 apresentaram coloração mais escura que pode ser atribuída à agregação dos grupos fenólicos.

Para se estudar o efeito da irradiação nas soluções das matrizes poliméricas, foi realizada uma reformulação das soluções empregando um maior teor de glicerol (20%) para melhorar a flexibilidade e o pH foi mantido como resultante das soluções poliméricas para evitar desmetoxilação dos grupos metil e acetil éster que pode ser ocasionadas pela variação do pH (SOUZA, 2015).

Na Figura 16, podem ser observados os aspectos visuais das soluções do segundo bloco após o procedimento de irradiação gama.

Figura 16: Aspectos visuais das soluções do segundo bloco pós-irradiação gama.



Fonte: o autor.

Observou-se que após terem sido irradiadas, as soluções biopoliméricas de ambos os blocos (com apenas uma matriz ou blenda de ambas) apresentaram, qualitativamente, um aumento de transparência em relação às soluções não irradiadas, indicando que as doses irradiação podem ter ultrapassado a dose ótima e começado a ocasionar a degradação das cadeias e impedido a formação do gel. Para isso foi realizada a análise de reticulação dos polímeros, cujos resultados estão descritos no item 5.10.2.

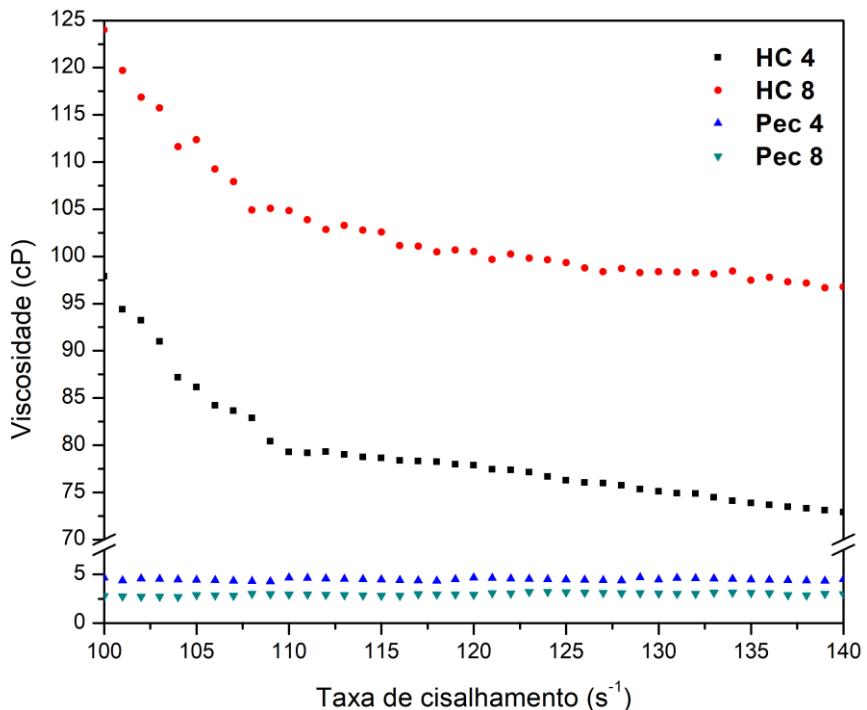
A partir dessas soluções, esperava-se que os filmes obtidos apresentassem propriedades macroscópicas tais como: filmes menos quebradiços e mais flexíveis devido à presença do glicerol e à formação de ligações cruzadas pela irradiação. Entretanto, isso só foi observado para os filmes produzidos a partir das soluções irradiadas a 2,5 kGy. Em doses superiores, eles se apresentaram mais quebradiços, embora apresentassem certa flexibilidade. Os filmes foram então conduzidos para as análises de caracterização a fim de avaliar a efetividade da irradiação na reticulação das cadeias.

5.5 Viscosidade das Soluções Poliméricas

Os resultados da análise de viscosidade aparente para as soluções poliméricas do primeiro bloco mostram que não apenas a presença de aditivos, mas também o pH são fatores que afetam a viscosidade da composição.

A partir do gráfico (Figura 17) é possível observar que as soluções que contém HC apresentam um perfil tixotrópico, tendo sua viscosidade diminuída com o aumento da taxa de cisalhamento.

Figura 17: Viscosidades aparentes das soluções poliméricas de HC, pectina em pHs 4 e 8.

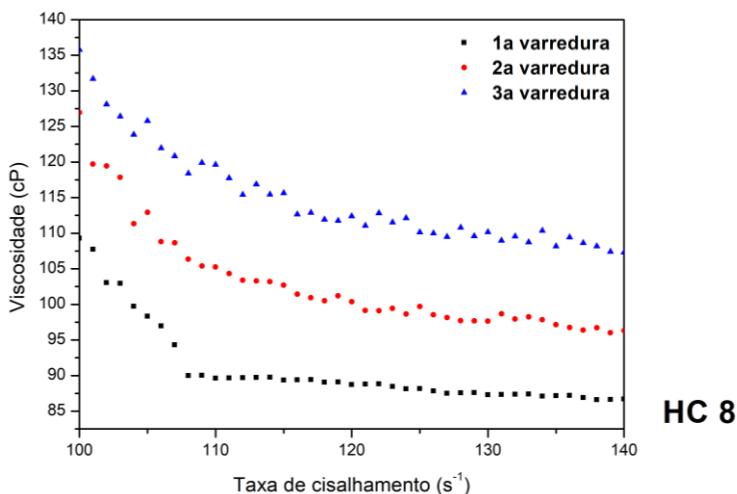


Fonte: o autor.

Fluidos com esse tipo de perfil são conhecidos por conterem pequenos aglomerados de macromoléculas que são separados quando submetidos ao cisalhamento. Isso acontece por que as forças que mantém essas partículas unidas são fracas e quando separadas conferem ao fluido uma diminuição da resistência ao escoamento (TAVARES, 2015).

Timilsena *et al.* (2015) observou esse comportamento em soluções de polissacarídeo da chia a várias concentrações. Em soluções com concentrações inferiores 0,05% m/v o perfil se apresentou como newtoniano e em concentrações mais elevadas (0,1% m/v) o perfil se tornou de afinamento por cisalhamento. A redução da viscosidade com a taxa de cisalhamento pode ser explicada pela auto-orientação das cadeias moleculares emaranhadas em direções paralelas ao fluxo, de maneira que o emaranhamento das cadeias não consiga acompanhar o ritmo do sucessivo desemaranhamento causado pelo fluxo crescente. Porém, foi observado que quando o movimento cisalhante cessou, houve aumento da viscosidade, alcançando um valor superior ao que possuía antes da análise, ou seja, o emaranhamento das cadeias se tornou mais intenso após o movimento cisalhante conforme é possível observar na Figura 18.

Figura 18: Viscosidades da solução polimérica HC 8 na 1^a, 2^a e 3^a varreduras.



Fonte: o autor.

Uma hipótese para explicar esse comportamento é a da existência de cargas nas cadeias polissacarídicas que através do movimento rotativo permitem melhor interação entre elas, aumentando seu grau de aglomeração. Por essa razão, foi realizado um ensaio de determinação do ponto de carga zero, PCZ (item 5.6), das matrizes para determinar se havia presença de cargas nas soluções com pHs 4 e 8.

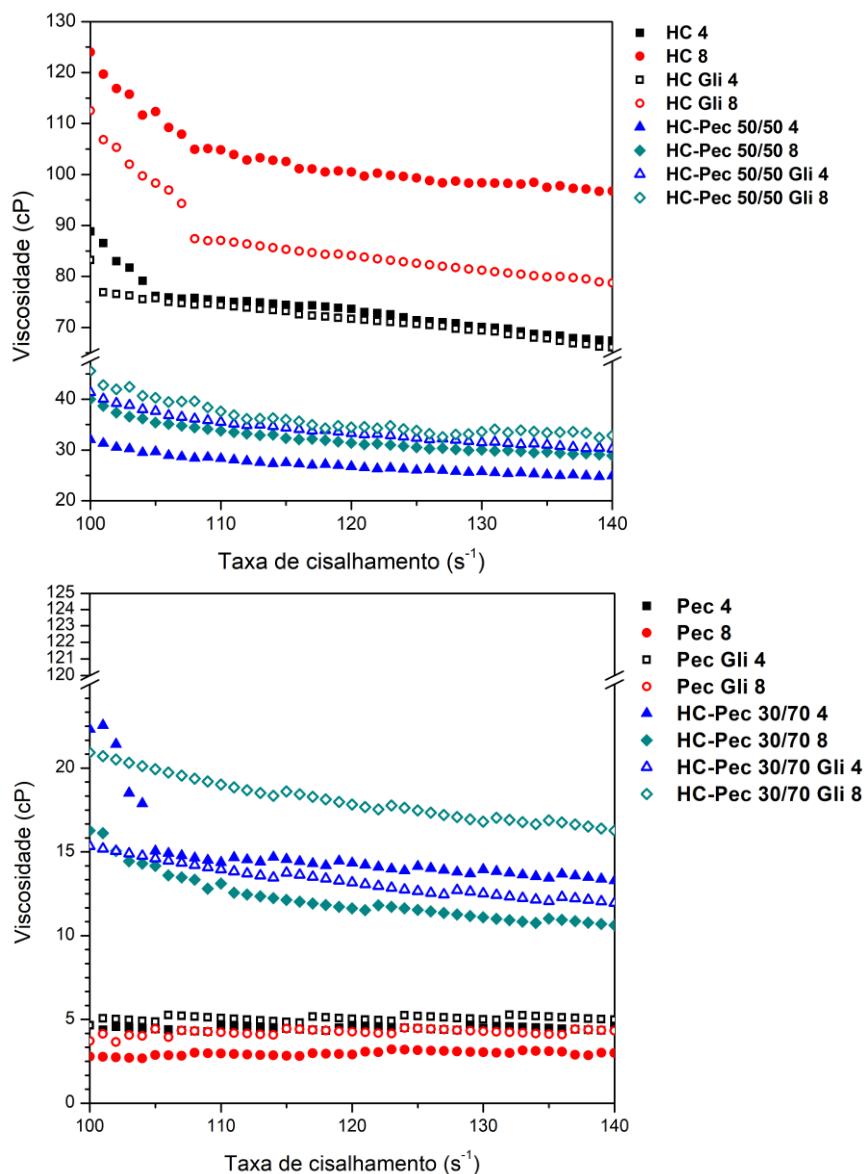
As soluções poliméricas de pectina, por sua vez, apresentaram um comportamento newtoniano na concentração definida, exibindo um perfil gráfico linear. Pode-se explicar isso pelo fato de a pectina apresentar uma distribuição de massa molar menor ($6,39 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) que a do hidrocoloide da chia ($1,70 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) de maneira que o efeito que ela exerce sobre a viscosidade não é suficiente para alterar o comportamento do fluido.

Nos gráficos apresentados na Figura 19, pode-se observar os efeitos do pH e da presença de glicerol nas amostras. O pH mais alto favorece o aumento de viscosidade para o HC, devido a agregação das cadeias ocasionada pela presença de cargas, como pode ser observado a partir dos dados do PCZ (item 5.6), mas desfavorece para a pectina. Essa redução no caso da pectina acontece, porque o meio alcalino ocasiona instabilidade na cadeia principal da molécula, levando a sua desmetoxilação (SOUZA, 2015).

Por sua vez, a presença de glicerol ocasiona redução da viscosidade para a matriz de HC tanto em pH ácido quanto básico. Isso pode ser explicado pelo seu efeito plastificante: a inserção desse triol entre as cadeias biopoliméricas, reduz as interações intermoleculares entre elas e consequentemente a viscosidade da solução. Entretanto, para as soluções de pectina o glicerol ocasiona um leve aumento na viscosidade, levando a conclusão de que a pectina, devido

sua menor massa molecular não possui uma influência tão expressiva na viscosidade como o hidrocoloide de chia na concentração adotada (1% m/v). No caso das blendas, a presença de glicerol pode aumentar ou diminuir a viscosidade dependendo do comportamento das matrizes e do próprio glicerol com relação ao pH.

Figura 19: Viscosidades aparentes das soluções e HC, pectina e blendas com seus aditivos.



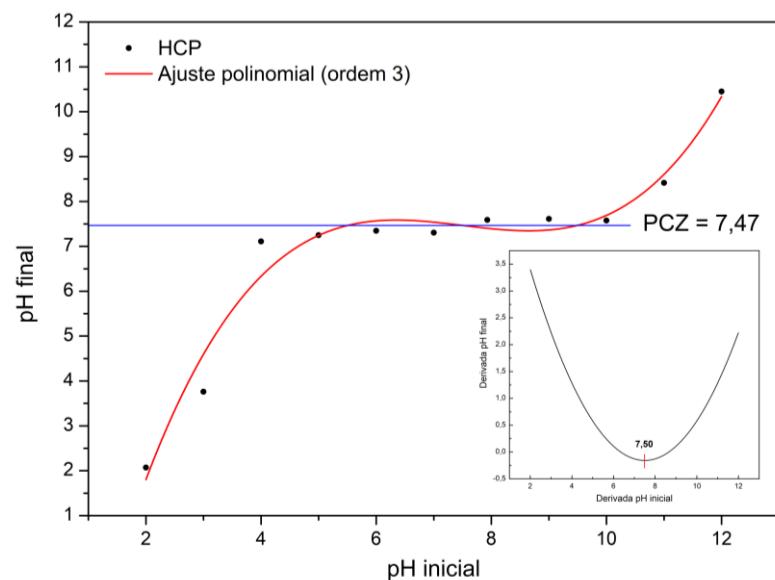
Fonte: o autor.

5.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A análise do ponto de carga zero do hidrocoloide (Figura 20), permite observar que o PCZ determinado na amostra de HC foi de aproximadamente 7,47 pela média dos valores de pH constantes e 7,50 pelo ponto mínimo da derivada da curva. Esse valor não foi o mesmo que

os pHs trabalhados para as soluções (4 e 8). Isso permite afirmar que o aumento de viscosidade observado entre as varreduras é ocasionado pela presença de cargas superficiais nas cadeias poliméricas, que com a rotação proporcionada pelo ensaio de viscosidade se tornam mais próximas umas das outras devido à auto-orientação das cadeias no fluxo. Dessa maneira, quando o movimento cisalhante cessa, pelo fato de as cargas estarem mais próximas, as cadeias sofrem uma interação intensa entre elas.

Figura 20: Gráfico de variação de pH das amostras de HCP.



Fonte: o autor.

5.7 Espectroscopia de Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros de infravermelho FTIR-ATR dos filmes apresentam semelhança com os de suas matrizes puras, como pode ser visto na Figura 21 e 22, entretanto, é possível observar diferenças entre as intensidades de suas bandas, o que é esperado devido aos processos pelos quais as matrizes passaram.

Nos filmes do primeiro bloco (Figura 21), os espectros dos filmes de mesma composição de matriz são semelhantes, mas variam quanto à intensidade da banda de hidroxila e grupos carboxilatos livres. Nos que foram preparados a partir das soluções de pH 8, a banda na região de $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ é mais intensa, devido à maior quantidade de hidroxilas presentes na estrutura química. Também é notável um aumento expressivo da banda de íons carboxilato livres, em 1599 e 1402 cm^{-1} , o que evidencia a presença de cargas na estrutura do hidrocoloide proporcionadas pelo pH básico. Dentre as blendas, as bandas comuns à pectina como a

carbonila de ésteres, aparecem com mais intensidade nas formulações 30/70 o que é esperado devido ao maior teor de pectina. Na formulação 50/50 porém o caráter do hidrocoloide predomina mesmo que a proporção chia/pectina seja de 1:1. Isso pode ser explicado pelo fato de o polissacarídeo do HC apresentar massa molecular mais elevada, de maneira que haja uma maior quantidade de grupos funcionais relativos a ele.

Já nos filmes do segundo bloco (Figura 22), é observada a presença de bandas de –OH em **a** ($3350 - 3250 \text{ cm}^{-1}$) em geral menos intensas que das matrizes. Também é possível observar bandas características das deformações axiais dos grupos –CH₃ e –CH₂ em **b** (em torno de 2935 e 2850 cm^{-1}) um pouco mais largas e não tão bem definidas entre si. Para os filmes de HCP Gli 20%, em **c** (1595 cm^{-1}) e **d** (1420 cm^{-1}), são observadas duas bandas relativas às deformações axiais assimétricas e simétricas do ânion carboxilato, respectivamente. Já nos filmes Pec Gli 20%, **c** (1735 cm^{-1}) representa a banda de C=O de ésteres (relativas aos grupos metil-éster e acetil-éster) e as vibrações do ácido carboxílico e das deformações assimétricas e simétricas do carboxilato estão representadas por **d**, **e** e **f** respectivamente. Outras bandas importantes são identificáveis de **g** a **m** dentre as quais se destacam as vibrações dos grupos C–O–C de ésteres (presentes nas amostras contendo pectina) em 1224 cm^{-1} e éteres (presentes em todas formulações e relacionadas às ligações $\alpha(1,4)$ entre as unidades de ácido galacturônico da pectina e às ligações que unem o tetrâmero da chia) nas regiões de 1150 , 1100 e 1020 cm^{-1} .

A hidroxila é um dos principais grupos funcionais presentes nas estruturas das matrizes que apresenta potencial para formação de ligações cruzadas e consequentemente do hidrogel. Quando irradiada a uma dose ótima, espera-se que os oxigênios hidroxílicos (carboxílicos ou não) se liguem a outro sítio de outra molécula formando a ligação C–O–C. Dessa forma, a razão entre a intensidade das hidroxilas e dos grupos C–O–C deve apresentar um valor menor. Na Tabela 7 é possível ver um comparativo dessas razões para os filmes irradiados e os não irradiados.

Tabela 7: Razões entre as bandas OH/COC.

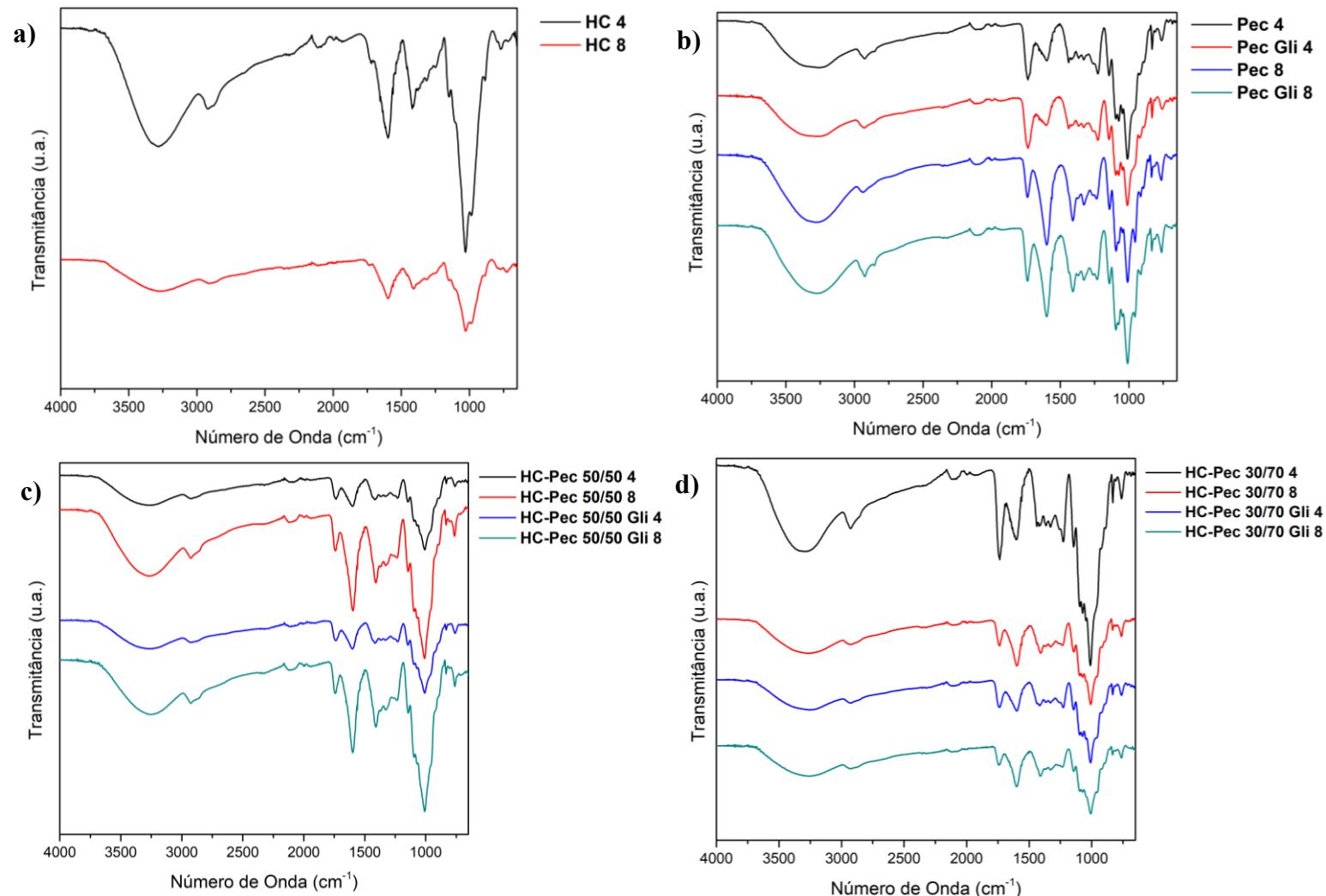
Formulação	0,0 kGy	2,5 kGy	5,0 kGy	7,5 kGy	10,0 kGy
HCP Gli 20%	0,56	0,37	0,59	0,66	0,42
Pec Gli 20%	0,47	0,44	0,60	0,46	0,58
HCP-Pec 50/50 Gli 20%	0,64	0,43	0,54	0,49	0,80
HCP-Pec 30/70 Gli 20%	0,66	0,51	0,54	0,43	0,43

Fonte: o autor.

É possível observar que, a razão diminui quando a dose passa de 0,0 para 2,5 kGy, porém aumenta novamente quando a dose atinge 5,0 kGy, não seguindo padrões de acréscimo

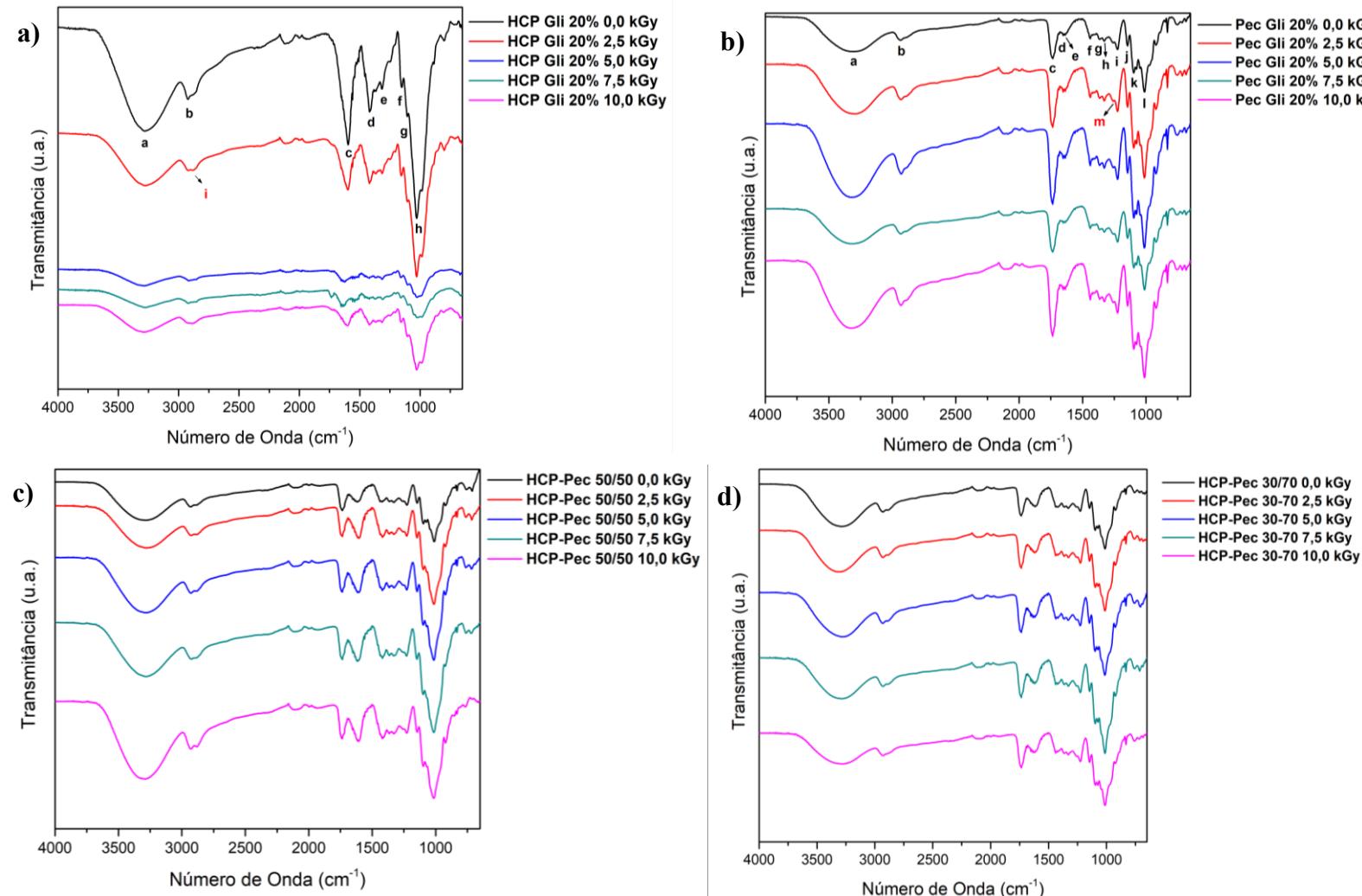
ou decréscimo. Pode-se então inferir que a dose ideal para irradiação e formação das ligações cruzadas é de aproximadamente 2,5 kGy, pois acima disso o material tende a se degradar quebrando as ligações cruzadas C–O–C e aumentando o valor da razão OH/COC. A partir dos dados reportados pelo ensaio de fração gel (item 5.10.2) é possível confirmar a evidência de que a melhor dose para reticulação das formulações é a de 2,5 kGy.

Figura 21: Espectros de infravermelho FTIR-ATR para os filmes produzidos a partir das soluções do primeiro bloco: a) HC, b) Pectina, c) Blenda 50/50 e d) Blenda 30/70.



Fonte: o autor.

Figura 22: Espectros de infravermelho FTIR-ATR para os filmes produzidos a partir das soluções do segundo bloco, e irradiadas a distintas doses de radiação.

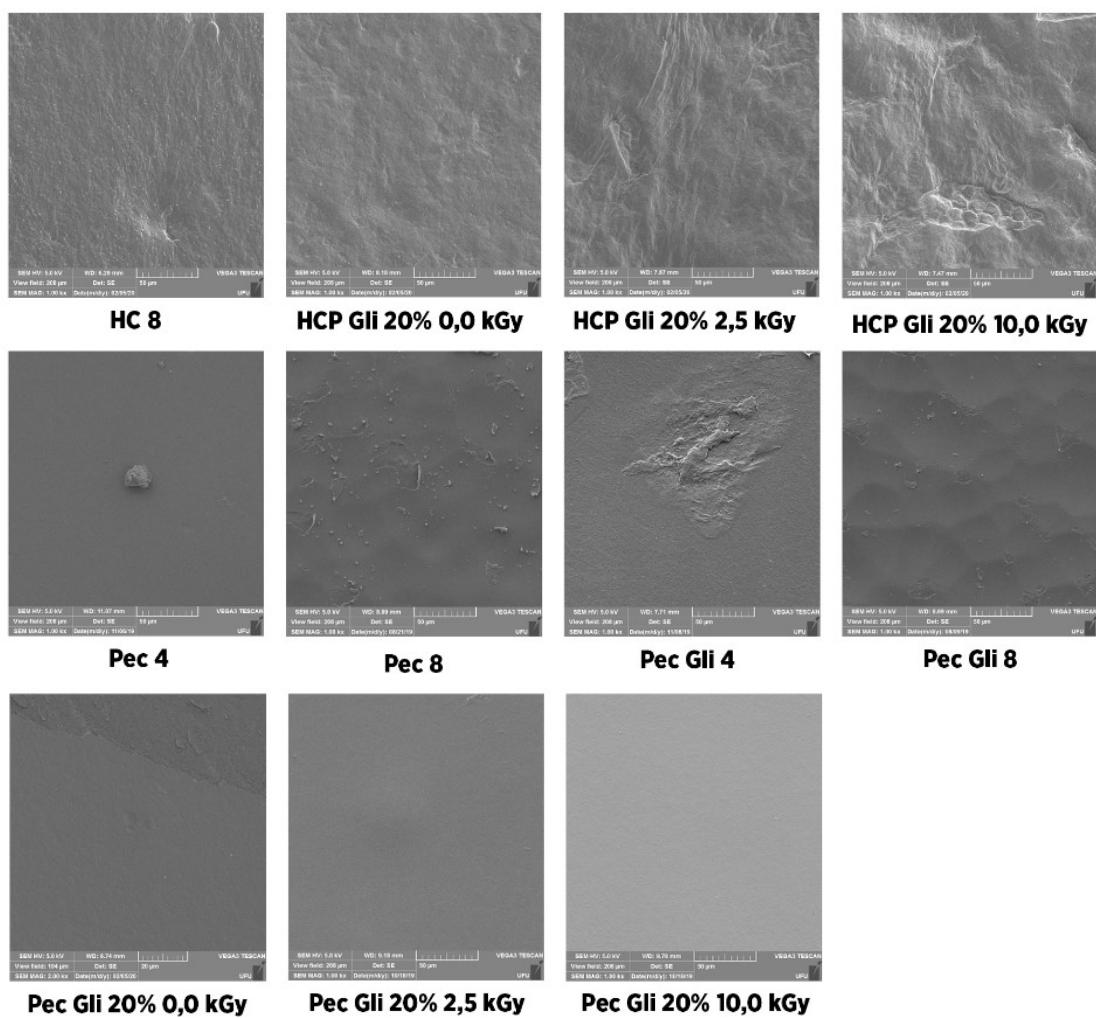


Fonte: o autor.

5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

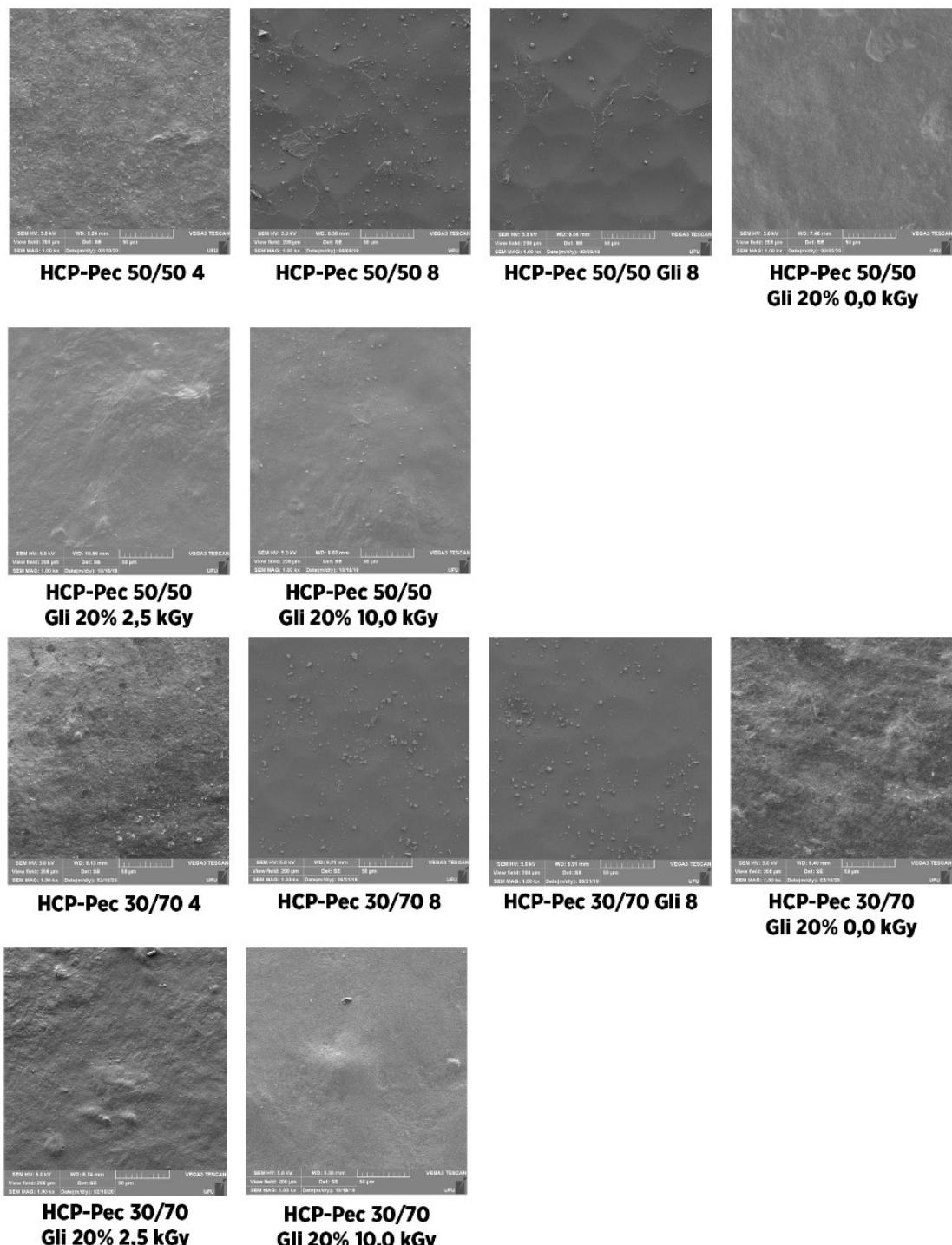
Nas microscopias dos filmes (Figuras 23 e 24), observa-se que as superfícies em geral não apresentam poros ou fraturas. Os filmes de pectina são os mais regulares e lisos, característica que é ainda mais acentuada nos filmes com teor de glicerol igual a 20%. Pode-se inferir que a presença do triol entre as cadeias ocasiona uma maior compactação das regiões de maneira que o filme se torna mais homogêneo. Bierhalz (2010) obteve o mesmo resultado em filmes de pectina BTM / alginato utilizando glicerol como aditivo plastificante.

Figura 23: Microscopias de superfície dos filmes de HC, HCP e pectina produzidos com ampliação de 1000 vezes.



Fonte: o autor.

Figura 24: Microscopias de superfície dos filmes das blendas produzidos com ampliação de 1000 vezes.



Fonte: o autor.

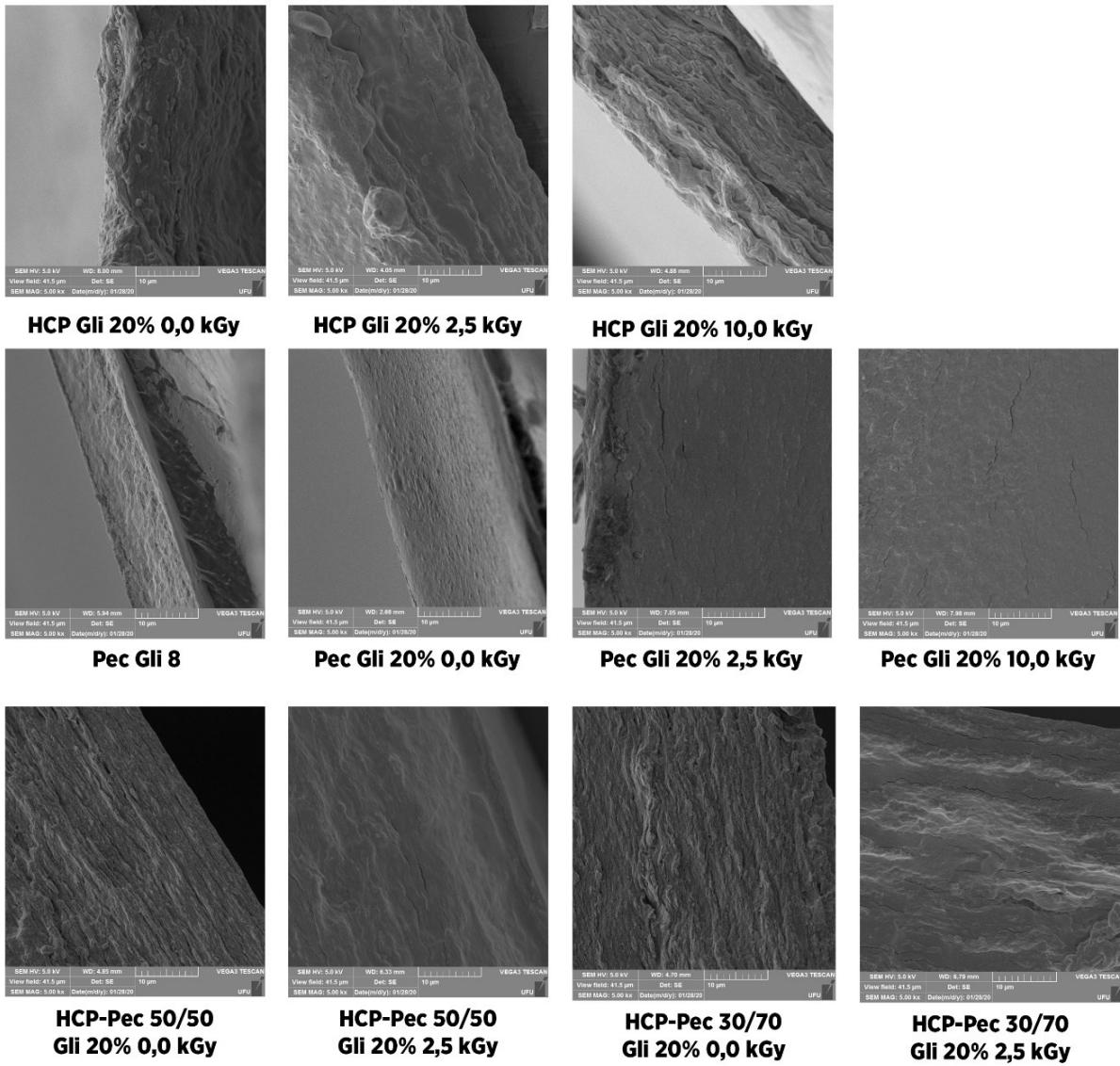
Os filmes contendo HC ou HCP (puros ou blendas) apresentam uma característica mais rugosa, mas ainda sim densa e sem poros como os filmes de pectina. Em alguns deles são

observadas algumas estruturas de formato granular, que corresponde à presença de fibras que são extraídas juntas ao hidrocoloide no processo de extração.

Nos filmes produzidos a partir das soluções com pH 8, são observadas algumas regiões com certa ordenação. Como observado no ensaio do ponto de carga zero, o hidrocoloide de chia tende a apresentar cargas superficiais quando o pH é diferente do PCZ. Com a evaporação do solvente, essas regiões se organizam de maneira a neutralizar as cargas, e consequentemente permitem a observação do padrão apresentado nas Figura 23 e 24. As seções de fratura observadas na Figura 25, mostram que os filmes contendo o hidrocoloide da chia apresentam pouca ordenação e compactação frente aos filmes em que a matriz é exclusivamente pectina.

Quando se compara as fraturas dos filmes a 0,0 kGy com as dos irradiados em doses 2,5 e 10,0 kGy, infere-se que a dose de 2,5 kGy leva a uma compactação melhor das regiões, indicando a ocorrência de reticulação das cadeias, pois para que as ligações cruzadas se formem é necessário que as cadeias se aproximem. Com o aumento da dose para 10,0 kGy, a compactação é reduzida, pois ao ultrapassar a dose ótima de reticulação, as cadeias começam a sofrer degradação e consequentemente se afastam umas das outras. Esse fato é notável ao se comparar as seções de fratura dos três filmes de HCP Gli 20% e de Pec Gli 20%: 0,0; 2,5 e 10,0 kGy. Em seu trabalho, Kang *et al.* (2005) também observou que a irradiação atuou reduzindo o espaço intercadeias em filmes de pectina/PVA/glicerol imersos em solução de cloreto de cálcio e irradiados com radiação gama.

Figura 25: MEVs das regiões de fratura das amostras com ampliação de 5000 vezes.



Fonte: o autor.

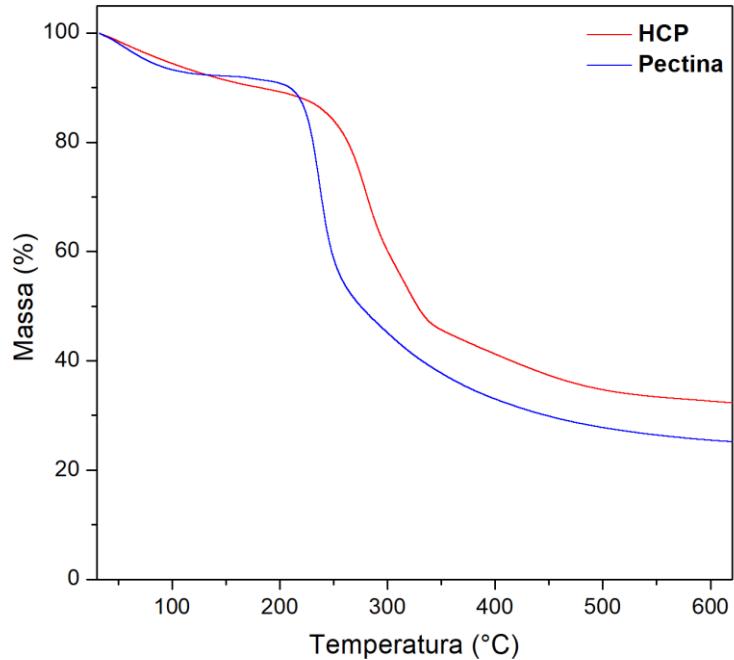
5.9 Análise Térmica

Neste item é apresentada a caracterização térmica das amostras a partir das técnicas de TGA e DSC.

5.9.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 26 estão representados os termogramas de TGA para as matrizes de HCP e pectina e na Tabela 8 as perdas de massa (PM) e temperaturas *onset* (T_{onset}) determinadas pelo método das tangentes.

Figura 26: Termogramas de TGA para das matrizes HCP e pectina.



Fonte: o autor.

Tabela 8: Temperaturas *onset* e perdas de massa observadas nas matrizes HCP e pectina.

HCP					
Evento	1	2	3	4	Resíduo (%)
T_{onset} (°C)	47	254	295	337	
PM (%)	13	25	15	15	32
Pectina					
Evento	1	2	3	4	Resíduo (%)
T_{onset} (°C)	45	222	252		
PM (%)	9	37	29		25

Fonte: o autor.

Observa-se que o primeiro evento térmico, iniciado em 45 – 47 °C apresenta uma perda de massa de 13% para o hidrocoloide e 9% para a pectina. Esse evento está associado à evaporação de água e compostos voláteis e é condizente com a ampla faixa de temperatura observada no primeiro evento de DSC (Figura 27) das matrizes. Šešlija *et al.* (2018) e Tripathi; Mehrotra; Dutta (2010) também observaram esses eventos em amostras de pectina nas faixas de 50 – 100 °C e 50 – 150 °C respectivamente e Timilsena *et al.* (2015) reportou temperaturas na faixa de 84 – 111 °C, todas associadas à perda de umidade.

O segundo evento observado na pectina, iniciado em 222 °C com perda de massa de 37% está relacionado à despolimerização e degradação das cadeias da pectina de baixa molar.

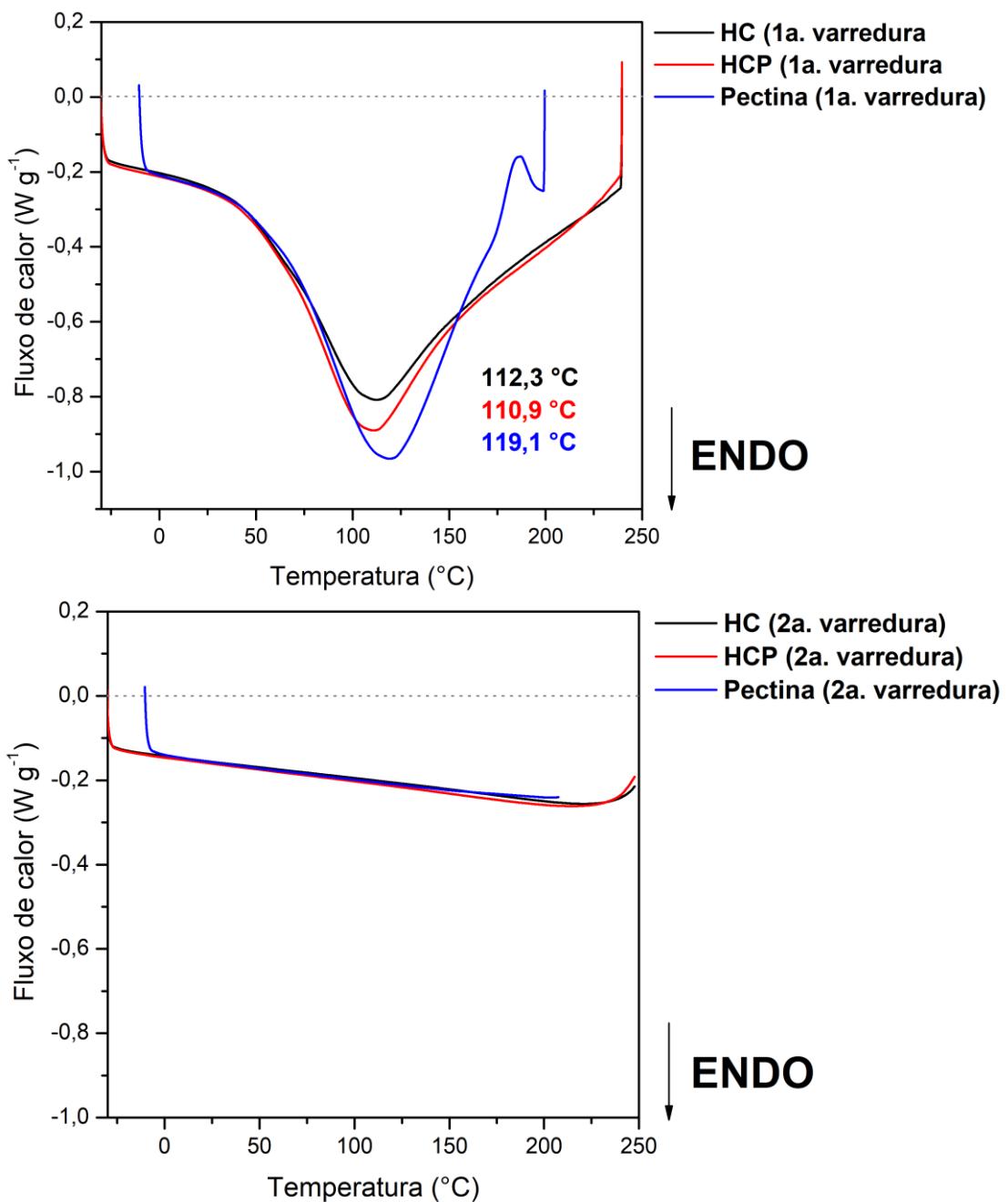
Šešlija *et al.* (2018) também observou esse evento para amostras de pectina ($T_{onset} = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$) associando-o a sua degradação. No terceiro evento, iniciado em $252\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de 29% está associado à degradação das cadeias maior massa molecular. Já para o hidrocoloide, o segundo e terceiro eventos iniciaram em 254 e $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{PMs} = 25$ e 15%) respectivamente e são relacionados à degradação das cadeias do hidrocoloide, degradação de compostos voláteis de baixa massa molecular e desidratação dos anéis furanosídicos e piranosídicos. Timilsena *et al.* (2015) observou temperaturas de 244 e $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ e Capitani *et al.* (2012) obteve temperaturas entre $250 - 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ correlacionadas a esses eventos.

O percentual de resíduos observado para o hidrocoloide foi de 32%, valor correspondente ao reportado por Hernández (2012) e o percentual de resíduo para a pectina foi de 25%. Esses elevados valores correspondem às cinzas e ao material carbonizado formado por moléculas mais termicamente estáveis mediante rearranjos ocasionados pela elevada temperatura e atmosfera de N_2 (inerte).

5.9.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Na Figura 27 estão representados os termogramas de DSC para as matrizes puras. Observa-se que as matrizes apresentaram perfis semelhantes em seus termogramas. Há uma curva endotérmica larga com picos em $112,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (HC), $110,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (HCP) e $119,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pectina) às quais podem ser associadas à perda de água do sistema. Sobre a diferença nas temperaturas do HC e HCP, infere-se que se deva ao procedimento de purificação do hidrocoloide da chia, que remove a maioria dos componentes da matriz, restando principalmente os carboidratos e fibra bruta. Não foi detectada nenhuma T_g nas curvas de DSC para as matrizes puras. Na segunda varredura das amostras não foi observado nenhum evento térmico, levando a conclusão que os picos eram realmente relativos à eliminação da água presente no sistema.

Figura 27: Termogramas de DSC das matrizes sem aditivos.



Fonte: o autor.

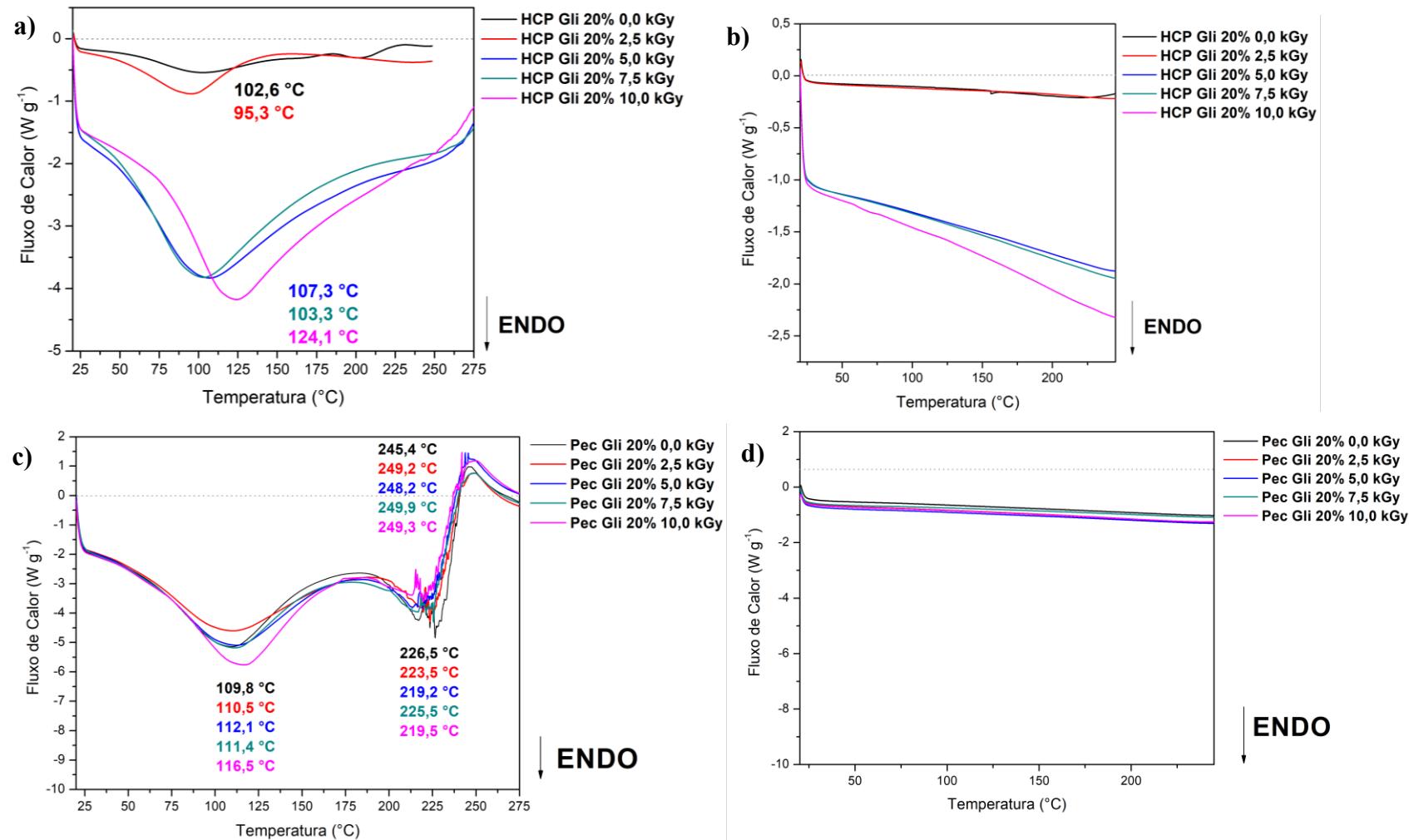
Não há muitos registros na literatura sobre análise de calorimetria exploratória para o hidrocoloide. Timilsena *et al.* (2016) obteve perfis semelhantes para o hidrocoloide da chia com pico centrado em 97,5 °C e Hernández (2012) obteve 86,2 °C, valores relacionados à perda de água livre no sistema. O maior valor obtido para os eventos térmicos pode estar associado à maior força de incorporação da água na matriz. Com relação à pectina, Lorevice *et al.* (2016) encontrou picos de 121,8 °C para pectinas ATM com massa molecular 130.000 g mol⁻¹ – valor próximo ao obtido neste trabalho – e 108,9 °C para pectinas BTM com massa molecular

170.000 g mol⁻¹. No trabalho de Wang, Lü (2014) foram determinados picos endotérmicos de 116,09 °C para pectina extraída com água à alta pressão e 124,38 °C para pectina comercial.

Geralmente, as diferenças nas temperaturas desses picos estão relacionadas à hidrofilicidade dos grupos constituintes da molécula. Assim, picos centrados em temperaturas maiores como observado nas matrizes, especialmente a pectina, refletem estruturas com massa molecular mais elevada, alto grau de metoxilação e quantidade considerável de ácidos urônicos (WANG; LÜ, 2014).

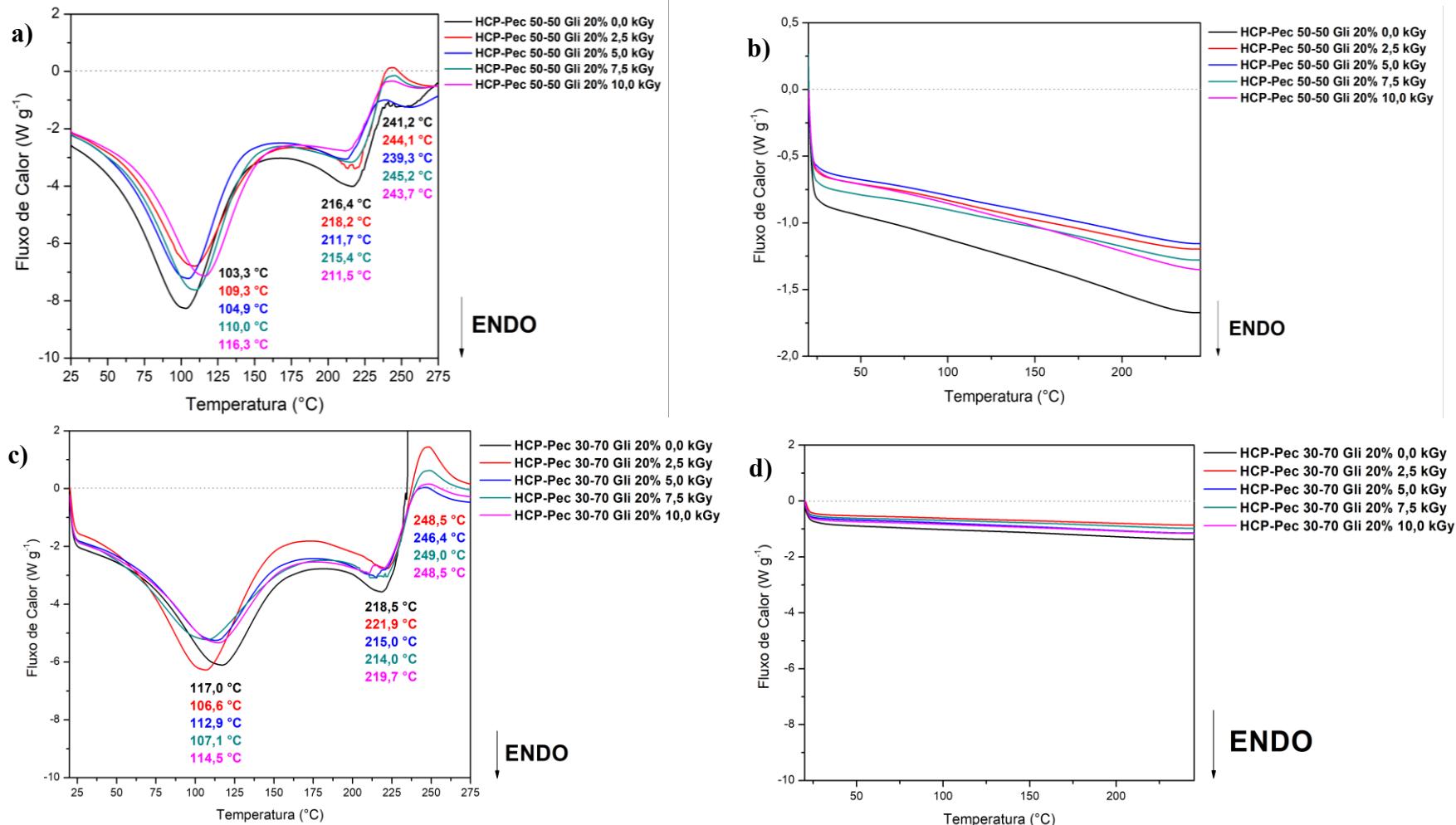
Os perfis dos filmes do segundo bloco estão representados nas Figuras 28 (HCP e pectina) e 29 (blendas 50/50 e 30/70).

Figura 28: Termogramas de DSC (1^a e 2^a varreduras) para as amostras de HCP Gli 20% (a e b) e Pec Gli 20% (c e d) com doses de irradiação de 0,0 a 10,0 kGy.



Fonte: o autor.

Figura 29: Termogramas de DSC da 1^a varredura (a e c) e 2^a varredura (b e d) para as blendas com 20% de glicerol e doses de irradiação de 0,0 a 10,0 kGy.



Fonte: o autor.

Observa-se nos termogramas dos filmes não irradiados, que há uma diminuição na temperatura dos picos de eliminação de água do sistema em relação às matrizes puras: 102,6 °C para o filme de HCP, 109,8 °C para o filme de pectina, 103,3 °C para a blenda 50/50 e 117,0 °C para a blenda 30/70. Os picos de maior temperatura ocorreram nos filmes irradiados com dose de 10,0 kGy: 124,1 °C para HCP, 116,5 °C para pectina, 116,3 °C e 114,5 °C para as blendas 50/50 e 30/70 respectivamente. Isso permite inferir que essa dose de radiação foi o suficiente para promover certa degradação dos grupos, desencadeando processos como a desmetoxilação dos grupos éster e consequente formação de grupos carboxílicos que se associam às moléculas de água.

Para as amostras contendo pectina, foi observado um segundo evento térmico associado ao início da degradação das cadeias do polissacarídeo de maçã de menor massa molar com temperaturas que variaram nas faixas: 219,2 – 226,5 °C para os filmes de pectina (os picos não podem ser exatamente associados a certa temperatura, pois, é possível observar certo ruído nessa faixa dos termogramas, sugerindo um evento brusco na amostra dentro do cadiño hermético e ocasionando perturbação no sensor), 211,5 – 218,2 °C para a blenda 50/50 e 214,0 – 221,9 °C para a blenda 30/70.

Foi observado um terceiro evento nos filmes contendo pectina, dessa vez exotérmico, com picos que variam entre 239,3 e 249,9 °C indicando a continuidade dos processos degradativos, porém, dos grupos de maior massa molecular na matriz de pectina, os quais respondem de maneira exotérmica. Wang e Lü (2014) constataram também esse mesmo tipo de evento térmico para amostras de pectina extraída com água comprimida à quente, com valores centrados em 245,5 e 246,25 °C, associando à degradação das amostras.

A temperatura de transição vítreia (T_g) não foi detectada em nenhuma das amostras de filmes analisados através desta metodologia.

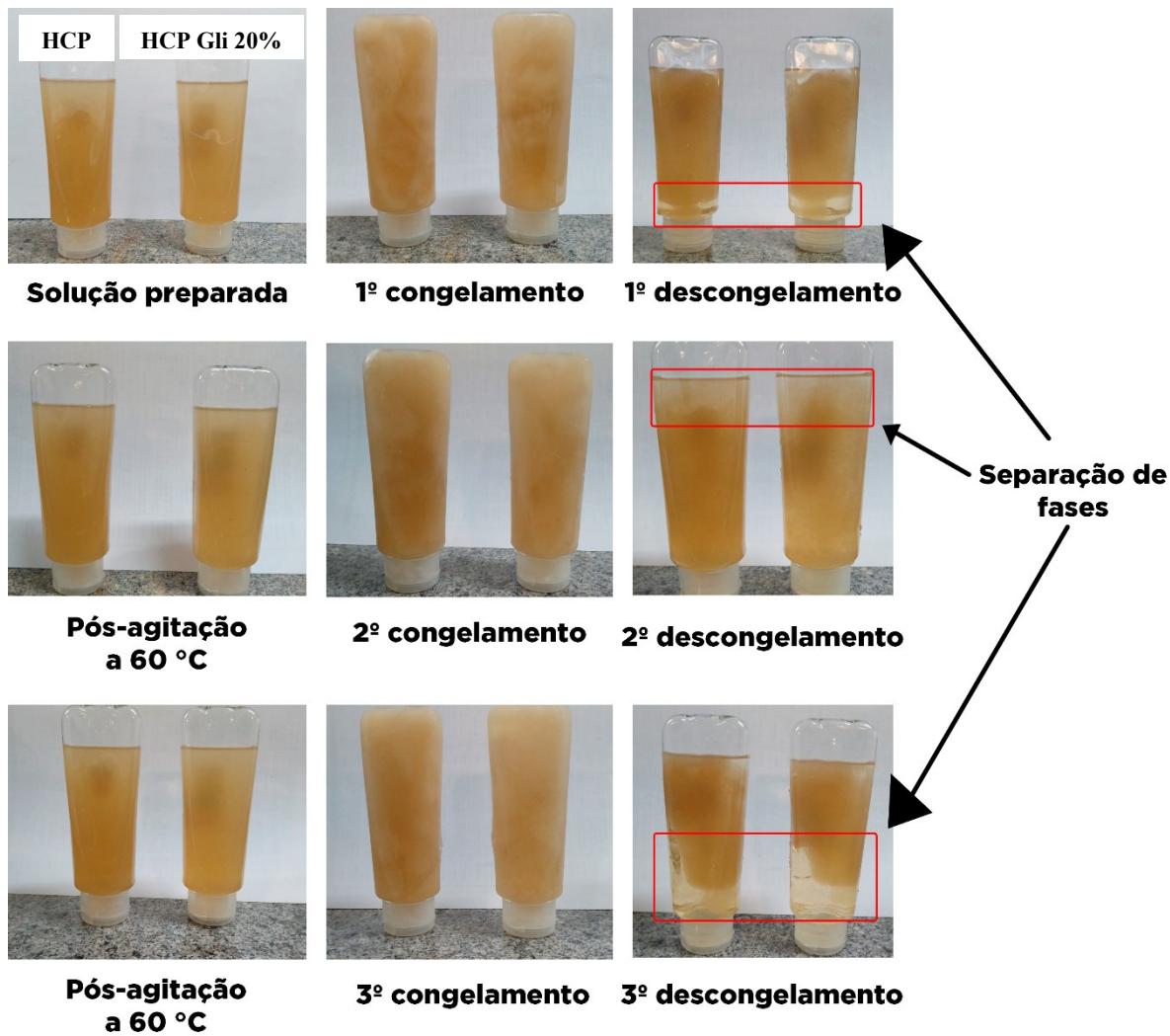
5.10 Avaliação da Capacidade de Reticulação por Irradiação Gama

5.10.1 Avaliação por Ciclos de Congelamento

As amostras contendo HC e HCP, quando congeladas para conservação e posteriormente descongeladas para produção dos filmes, apresentaram um comportamento de separação de fases, sendo a superior formada de aglomerados do hidrocoloide e a inferior aquosa de coloração levemente amarelada e transparente. O ensaio de ciclos de congelamento

foi realizado a fim de verificar se as amostras eram capazes de conservar esse comportamento mesmo quando aquecidas.

Figura 30: Aspectos das soluções de HCP (à esquerda) e HCP Gli 20% (à direita) durante o procedimento de ciclos de congelamento.



Fonte: o autor.

Como consta na Figura 30, foi possível observar que o HCP conserva o comportamento de formação de aglomerados ao ser descongelado, mesmo quando submetido à sucessivos aquecimentos e congelamentos. Essa característica é um indicativo de que o hidrocoloide apresenta a capacidade de sofrer reticulação física por temperatura. Hidrogéis físicos podem ser formados por emaranhamento das cadeias poliméricas, ligações hidrogênio, interações hidrofóbicas e formação de cristalitos. Pode-se inferir que este último fator foi determinante para formação desse hidrogel, pois a água quando congelada serviu como núcleo a partir do qual as cadeias do HCP puderam se emaranhar através de ligações intermoleculares. A

reticulação física se difere da química, por não ser um processo permanente, mas é suficiente para formar géis insolúveis em meio aquoso (MAITRA; SHUKLA, 2014).

5.10.2 Avaliação por Extração Aquosa com Soxhlet

A fim de avaliar a eficiência de reticulação das soluções, os filmes produzidos foram submetidos a um ensaio de solubilização aquosa em refluxo com soxhlet. Os teores em massa de amostra não solubilizada estão representados na Tabela 9:

Tabela 9: Percentual de amostra não solubilizada no teste de extração com soxhlet.

HCP-Pec 50/50 Gli 20%			HCP-Pec 30/70 Gli 20%		
Dose (kGy)	Amostra não solubilizada (%)	Erro Padrão	Dose (kGy)	Amostra não solubilizada (%)	Erro Padrão
0,0	26,22	2,06	0,0	10,0	0,49
2,5	22,90	1,06	2,5	22,12	0,07
5,0	15,54	0,90	5,0	12,49	0,60
7,5	17,68	0,29	7,5	9,19	1,58
10,0	13,81	0,60	10,0	11,82	4,54

Fonte: o autor.

Para a blenda 50/50, percebe-se que o teor de amostra não solubilizada foi superior na formulação não irradiada (26,22%) e dentre as submetidas à irradiação, a dose de 2,5 kGy apresentou a menor solubilização (22,90%). Para a blenda 30/70, o maior teor de amostra restante foi observado para a dose de 2,5 kGy (22,12%) enquanto na dose zero o resíduo foi de 10,0%.

A partir dos ensaios, pode-se concluir que o uso de radiação gama para formação de hidrogéis é eficiente. Isso é perceptível nas blendas com composição HCP/pectina 30/70, uma vez que o percentual de material não solubilizado aumentou em cerca de 12% quando irradiada à 2,5 kGy. Apesar disso na composição 50/50 o percentual de resíduo para a blenda não irradiada foi maior que para todas as outras blendas. Isso evidencia dois pontos que devem ser considerados na produção dos hidrogéis propostos: 1º – na mistura, a pectina aparentemente apresenta maior tolerância à irradiação que o hidrocoloide e, portanto, o seu teor deve ser superior ao de hidrocoloide; 2º – composições meio-a-meio possuem dose ótima menor que 2,5 kGy. Baseado nos resultados dos demais testes, um terceiro ponto a ser levantado para a eficiência da produção do hidrogel é o aumento da concentração de biopolímero, no caso a pectina (pois o hidrocoloide tende a não solubilizar em concentrações maiores que 1% m/v) de maneira que haja mais macromoléculas disponíveis para formação das ligações reticuladas.

6. CONCLUSÕES

Na análise da composição centesimal do hidrocoloide foram determinados os seguintes valores: cinzas (12,68%), umidade (3,9%), proteínas (7,49%), lipídeos (7,43%), fibra bruta (5,78%) e extractivos não nitrogenados (62,75%). Esses dados mostram que ele é principalmente composto por carboidratos, os quais compreendem cerca de 68,53% (E.N.N. e fibra bruta) do hidrocoloide seco contra 33,72% da semente.

O aumento de viscosidade das formulações de HC entre varreduras e o PCZ revelam que o hidrocoloide possui a capacidade de formação de aglomerados devido a presença de cargas superficiais nos pHs trabalhados. É interessante notar que ele também possui a capacidade de formar um hidrogel físico quando submetido à baixas temperaturas. Esse tipo de hidrogel foi produzido a partir da formação de pequenos núcleos de água congelada ao redor do qual as cadeias do hidrocoloide puderam se emaranhar por meio de interações intermoleculares.

Os filmes produzidos a partir das soluções do primeiro bloco não apresentaram propriedades físicas satisfatórias, sendo rígidos e com pouca resistência à quebra. A opção por trabalhar com o pH nativo da solução e aumentar o teor de glicerol para 20% realizada na produção dos filmes do segundo bloco se revelou uma boa opção para melhorar as propriedades físicas conforme observado nos filmes com doses de 0,0 e 2,5 kGy. Porém, doses superiores se mostraram um problema, pois ao invés de aumentar, diminuíram a resistência dos filmes, não sendo indicadas para produção do hidrogel químico. Os espectros de infravermelho FTIR-ATR, as microscopias de fratura, os termogramas de DSC e o ensaio de extração aquosa com soxhlet corroboraram para essa conclusão.

No caso do FTIR-ATR há um decréscimo da razão entre as bandas de -OH e C–O–C nas formulações irradiadas com 2,5 kGy em relação às amostras não irradiadas, indicando que o oxigênio hidroxílico atuou na formação de ligações cruzadas C–O–C, ou seja, a quantidade de hidroxila diminuiu e a de grupos éter aumentou. Entretanto o mesmo não foi observado para doses superiores.

Nos MEVs de fratura são observadas regiões bastante heterogêneas nas formulações à 0,0 kGy contendo HCP. A Pec Gli 20% 0,0 kGy, entretanto é bem mais homogênea, mas quando comparamos todas as formulações à 0,0 kGy com as de 2,5 kGy, observamos um aumento substancial da homogeneidade dessas regiões e uma redução dela para as amostras irradiadas à 10,0 kGy. A partir dessas informações, é possível concluir que a dose de 2,5 kGy

é a melhor dentre as empregadas, pois é capaz de aumentar a aproximação das cadeias biopoliméricas, sugerindo que houve reticulação.

Nos termogramas de DSC dos filmes, os picos de maior temperatura de eliminação de água foram observados nos filmes irradiados à 10,0 kGy, permitindo inferir que nessa dose, as soluções poliméricas sofreram processos de degradação das ligações cruzadas como desmetoxilação dos grupos éster que levaram à formação de grupos carboxílicos que se associam mais fortemente às moléculas de água.

O ensaio de extração aquosa com soxhlet das blendas HCP-Pec 30/70 Gli 20% mostraram que o emprego da dose 2,5 kGy foi o melhor, pois apresentou a maior quantidade de resíduo insolúvel dentre as blendas (22,12% vs. 10,0% da formulação 0,0 kGy). Com isso, é possível concluir que houve formação de ligações cruzadas entre as cadeias biopoliméricas. Porém, no caso das blendas HCP-Pec 50/50 Gli 20%, a maior porcentagem de resíduo foi observada na formulação não irradiada (26,22%) sendo a segunda maior a de 2,5 kGy (22,90%). A partir desse dado, é possível inferir a dose ótima de reticulação do hidrocoloide é menor que 2,5 kGy.

Os resultados obtidos nesse trabalho foram satisfatórios, permitindo selecionar as doses e formulações para aprimorar a aplicabilidade de hidrogéis sólidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC Approved Methods of Analysis, 11th Ed. Method 46-11.02. **Crude Protein – Improved Kjeldahl Method, Copper Catalyst Modification.** Approved October 8, 1976. Cereals & Grains Association, St. Paul, MN, U.S.A. <https://doi.org/10.1094/AACCIIntMethod-46-11.02>.

ÁLVAREZ-CHÁVEZ, Luz Magali *et al.* Chemical Characterization of the Lipid Fraction of Mexican Chia Seed (*Salvia hispanica L.*). **International Journal Of Food Properties**, [s.l.], v. 11, n. 3, p. 687-697, 18 jul. 2008. Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1080/10942910701622656>.

ANTON PAAR. **Viscosity and Viscometry.** Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/en/basic-of-viscometry/#dynamic-viscosit>. Acesso em: 16 nov. 2019.

AOCS OFFICIAL METHOD BA 6A-05. **Crude Fiber Analysis in Feeds By Filter Bag Technique.** Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, The American Oil Chemists' Society, Champaign, IL. 2005.

ASTM E1755-01. **Standard Method for the Determination of Ash in Biomass.** In: 2003 Annual Book of ASTM Standards, Volume 11.05. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, International.

BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V. *et al.* **Water Activity in Foods: fundamentals and applications.** Fundamentals and Applications. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007. 435 p. <https://doi.org/10.1002/9780470376454>.

BIERHALZ, Andréa Cristiane Krause. **Confecção e Caracterização de Biofilmes Ativos à Base de Pectina BTM e de Pectina BTM/Alginato Reticulados com Cálcio.** 2010. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos.** v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011. Universidade Federal de Campina Grande.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. Introdução Geral. In: CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. **Ciência dos polímeros:** Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2002. Cap. 1. p. 26-27.

CANTERI, M. H. G. *et al.* Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.149-157, 10 abr. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000024>.

CAPITANI, M. I. *et al.* Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica L.*) seeds of Argentina. **Lwt - Food Science And Technology**, [s.l.], v. 45, n. 1, p. 94-102, jan. 2012. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.07.012>.

CIRIMINNA, R. *et al.* Pectin: A new perspective from the biorefinery standpoint. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [s.l.], v. 9, n. 4, p. 368-377, 13 abr. 2015. Wiley. <https://doi.org/10.1002/bbb.1551>.

DETMANN, E. *et al.* **Métodos para análise de alimentos**. Visconde do Rio Branco: Suprema, 2012. 214p.

DICK, M. *et al.* Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 130, p. 198-205, out. 2015. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.040>.

EMPÓRIO CALIL. Semente de Chia. Disponível em: <https://www.emporiocalil.com.br/media/product/610/semente-de-chia-fb8.jpg>. Acesso em: 08 ago. 2019.

EVERYDAY YOUNG. 6 Reasons Chia Seed Is A Plant-Based Diet Staple! Disponível em: <https://i1.wp.com/www.everydayyoungmag.com/wp-content/uploads/2017/02/Untitled-design-43.png?fit=560%2C315&ssl=1>. Acesso em: 08 ago. 2019.

GARCÉS, Yamilé Jaramillo. **La chía (*Salvia hispanica L.*), una fuente de nutrientes para el desarrollo de alimentos saludables**. 2013. 43 f. Monografia (Especialização) - Curso de Alimentação e Nutrição, Facultad de Ingenierías, Corporación Universitaria Lasallista, Caldas, 2013.

GE, L. *et al.* Development and characterization of dialdehyde xanthan gum crosslinked gelatin based edible films incorporated with amino-functionalized montmorillonite. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 51, p. 129-135, out. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.04.029>.

GOH, K. K. T. *et al.* The physico-chemical properties of chia seed polysaccharide and its microgel dispersion rheology. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 149, p. 297-307, set. 2016. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.126>.

GOMES, Marcos Paulo Salgado. **Caracterização de poliacrilamida hidrolisada em regime concentrado.** 2011. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. Disponível em:

https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17676/1/MarcosPSG_DISSSERT.pdf.

Acesso em: 17 fev. 2020.

HACHANA, Natnicha *et al.* Influence of Crosslinking Agent and Chain Extender on Properties of Gamma-Irradiated PLA. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 25, n. 2, p. 323-333, 16 ago. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0812-5>.

HE, C. *et al.* Crosslinking of poly(L-lactide) nanofibers with trially isocyanurate by gamma-irradiation for tissue engineering application. **Journal of Biomedical Materials Research**, [s.l.] v. 99A, n. 4 p. 655-665, set. 2011. Wiley Periodicals, Inc. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.33235>.

HERNÁNDEZ, Loreto Muñoz. **Mucilage from Chia Seeds (Salvia hispanica):** Microstructure, Physico-Chemical Characterization and Applications in Food Industry. 2012. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engineering Sciences, Escuela de Inginieria, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile, 2012.

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

JO, C. *et al.* Pectin- and gelatin-based film: effect of gamma irradiation on the mechanical properties and biodegradation. **Radiation Physics and Chemistry**, [s.l.], v. 72, n. 6, p.745-750, abr. 2005. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.05.045>.

KAYA, M. *et al.* Characterization of citrus pectin samples extracted under different conditions: influence of acid type and pH of extraction. **Annals of Botany**, [s.l.], v. 114, n. 6, p.1319-1326, 31 jul. 2014. Oxford University Press (OUP). <https://doi.org/10.1093/aob/mcu150>.

KANG, H. J. *et al.* A combination of gamma irradiation and CaCl immersion for a pectin-based biodegradable film. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 60, n. 4, p.547-551, 20 jun. 2005. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.02.016>.

LIMA, Luís Spencer. Radiação gama. **Revista de Ciência Elementar**, [s.l.], v. 2, n. 4, p.84-85, 30 dez. 2014. ICETA. <https://doi.org/10.24927/rce2014.084>.

LOREVICE, M. V. *et al.* Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 52, p.732-740, jan. 2016. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.08.003>.

LUCAS, Elizabete F; SOARES, Bluma G; MONTEIRO, Elisabeth e C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MA, W. *et al.* Characterization of gelatin-based edible films incorporated with olive oil. **Food Research International**, [s.l.], v. 49, n. 1, p. 572-579, nov. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.07.037>

MAITRA, J.; SHUKLA, V. K. Cross-linking in Hydrogels: A Review. **American Journal Of Polymer Science**, Gautam Budh Nagar, v. 4, n. 2, p. 25-31, 2014. <https://doi.org/10.5923/j.apjs.20140402.01>

MANE, S.; PONRATHNAM, S.; CHAVAN, N. Effect of Chemical Crosslinking on Properties of Polymer Microbeads: A Review. **Canadian Chemical Transactions**, [s.l.], p. 473-485, 11 jan. 2016. Borderless Science Publishing. <https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2015.03.04.0245>.

MARINELI, R. S. *et al.* Chemical characterization and antioxidant potential of Chilean chia seeds and oil (*Salvia hispanica L.*). **Lwt - Food Science And Technology**, [s.l.], v. 59, n. 2, p.1304-1310, dez. 2014. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.04.014>.

MEZGER, Thomaz G. Flow behavior and viscosity. In: MEZGER, Thomaz G. **The Rheology Handbook**. 4. ed. Hanover: Vincentz Network, 2014. Cap. 2. p. 21-28.

MUÑOZ, L. A. *et al.* Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 111, n. 3, p.511-518, ago. 2012. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.031>.

NIKOLIĆ, M. V.; MOJOVIC, L. Hydrolysis of apple pectin by the coordinated activity of pectic enzymes. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 101, n. 1, p. 1-9, jan. 2007. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.12.053>

PAVIA, Donald L. *et al.* Espectroscopia no infravermelho. In: PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. 5. ed. Stamford: Cengage Learning, 2015. Cap. 2, p. 29.

REDDY, N.; REDDY, R.; JIANG, Q. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. **Trends In Biotechnology**, [s.l.], v. 33, n. 6, p. 362-369, jun. 2015. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.03.008>

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation for application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)**. Progress report. University of Illinois. Chicago. p. 4-7, 2004.

SAMATEH, M. *et al.* Unravelling the secret of seed-based gels in water: the nanoscale 3D network formation. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 1-8, 9 maio 2018. Springer Nature. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25691-3>.

SEGURA-CAMPOS, M. *et al.* Whole and crushed nutlets of chia (*Salvia hispanica*) from Mexico as a source of functional gums. **Food Science And Technology (campinas)**, [s.l.], v. 34, n. 4, p. 701-709, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <https://doi.org/10.1590/1678-457x.6439>.

ŠEŠLIJA, S. *et al.* Edible blend films of pectin and poly(ethylene glycol): Preparation and physico-chemical evaluation. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 77, p.494-501, abr. 2018. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.10.027>.

SHAHABI-GHAHFAROKHI, I. *et al.* Effect of γ -irradiation on the physical and mechanical proprieties of kefiran biopolymer film. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 74, p. 343-350, dec. 2014. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.038>.

SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID, M.; MOHAMMAD, F. Green Chemistry Approaches to Develop Antimicrobial Textiles Based on Sustainable Biopolymers – A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 52, n. 15, p. 5245-5260, 2 abr. 2013. American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/ie303627x>.

SILVA, I. S. V. *et al.* Polymeric blends of hydrocolloid from chia seeds/apple pectin with potential antioxidant for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 202, p. 203-210, dez. 2018. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.061>.

SOARES, R. M. D. *et al.* Electrospinning and electrospray of bio-based and natural polymers for biomaterials development. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 92, p. 969-982, nov. 2018. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.004>.

SOUSA, André Luiz Nascimento de. **Extração, caracterização e modificação química da pectina do melão caipira (*Cucumis melo var. acidulus*)**. 2015. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

SYNYTSYA, A. *et al.* Fourier transform Raman and infrared spectroscopy of pectins. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 54, n. 1, p. 97-106, 1 out. 2003. Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(03\)00158-9](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(03)00158-9).

TAKINAMI, Patrícia Yoko Inamura. **Obtenção de Biopolímeros de Gelatina por Radiação Ionizante**. 2014. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências - Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

TAVARES, Lucas Silveira. **Extração e Caracterização da Mucilagem de Chia e de Subprodutos da Semente de Chia (*Salvia hispanica L.*)**. 2015. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência de Alimentos, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

TIMILSENA, Y. P. *et al.* Rheological and microstructural properties of the chia seed polysaccharide. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 81, p. 991-999, nov. 2015. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.09.040>.

TRAMPUS, Bruna Camara. **Estratégias Baseadas em Reticulação de Polímeros para Evitar Perdas de Circulação em Poços de Petróleo**. 2016. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 79, n. 3, p.711-716, fev. 2010. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.029>.

VALERO-VALDIVIESO, M. F.; ORTEGÓN, Y.; USCATEGUI, Y. Biopolímeros: avances y perspectivas. **Dyna**, [en linea], v. 80, n. 181, p. 171-180, out. 2013. Universidade Nacional de Colombia. ISSN: 0012-7353.

WANG, W. *et al.* Applications of power ultrasound in oriented modification and degradation of pectin: A review. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 234, p. 98-107, out. 2018. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.04.016>.

WANG, X.; LÜ, X. Characterization of pectic polysaccharides extracted from apple pomace by hot-compressed water. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 102, p.174-184, fev. 2014. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.012>.

WWF BRASIL. **Solucionar a Poluição Plástica: Transparência e Responsabilização.** Genebra: Dalberg Advisors. Março, 2019. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>. Acesso em: 28 fev. 2020.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 31, n. 6, p. 576-602, jun. 2006. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>