

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Cécile Chaves Hernandez

OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS À BASE DE AMIDO E NANOCELULOSE
PARA POTENCIAL APLICAÇÃO NA AGRICULTURA

Sorocaba
2025

Cécile Chaves Hernandez

OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS À BASE DE AMIDO E NANOCELULOSE
PARA POTENCIAL APLICAÇÃO NA AGRICULTURA

Trabalho de Conclusão de Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. Área de concentração: Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Coorientador: Prof. Dr. Robson Valentim Pereira

Sorocaba – SP

2025

Hernandez, Cécile Chaves

Obtenção de hidrogéis à base de amido e nanocelulose para potencial aplicação na agricultura. / Cécile Chaves Hernandez -- 2025.
110f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Aparecido Junior de Menezes
Banca Examinadora: Farayde Matta Fakhouri, Daniel Komatsu, Vitor Hugo de Lima, Alexandre Cavagis
Bibliografia

1. hidrogéis. 2. nanocelulose. 3. amido. I. Hernandez, Cécile Chaves. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Cécile Chaves Hernandez, realizada em 11/04/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes (UFSCar)

Profa. Dra. Farayde Matta Fakhouri (UPC/Espanha)

Prof. Dr. Daniel Komatsu (PUC)

Prof. Dr. Vitor Hugo de Lima (CNPEM)

Prof. Dr. Alexandre Donizeti Martins Cavagis (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela saúde, sabedoria e discernimento para seguir com meus estudos.

Agradeço ao Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes, meu orientador paciente, que aceitou me orientar e compartilhar comigo seus conhecimentos neste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Robson Valentim Pereira pela orientação do trabalho.

Agradeço à minha família, meus filhos, Alice e Dom, nascidos durante esse doutorado e ao meu companheiro Aldo. Vocês são meu ponto de apoio e meu maior incentivo para continuar.

Agradeço aos meus colegas de grupo de pesquisa, em especial ao Henrique e ao Giovani por contribuírem com caracterizações de amostras.

Agradeço ao Prof. Dr. Daniel Komatsu e Dr. Rodrigo Gomes do laboratório de Biomateriais da PUC Sorocaba, por realizarem alguns ensaios de amostras.

Agradeço à FATEC Sorocaba, onde trabalho e que me deu suporte para realizar o doutorado, permitindo a realização de ensaios laboratoriais em suas dependências.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Martin Luther King

RESUMO

Os hidrogéis, devido à sua estrutura tridimensional porosa, possuem a capacidade de intumescerem, absorvendo e/ou adsorvendo fluidos, propriedade muito importante quando se tem a intenção de utilizá-lo, por exemplo, no campo da agricultura, assim como sendo um polímero superabsorvente, pode ser utilizado em tratamentos de efluentes e solo para remoção de íons de metais que se acumulam em tais substratos, na biomedicina e engenharia de tecidos para a construção de arcabouços e membranas curativas, entre outras aplicações. O presente estudo traz como proposta o preparo de um hidrogel obtido através de matriz de amido (mandioca, milho e araruta) /goma xantana e amido (mandioca, milho e araruta) /goma xantana juntamente com nanofibrilas de celulose (CNFs) ionicamente, covalentemente e duplamente reticulados, formando um nanocompósito, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e físico-químicas. As técnicas de caracterização utilizadas neste estudo foram: calorimetria exploratória diferencial (DSC), determinação de massa molar viscosimétrica (Mv), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região de infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), difração de raios-X (DRX) e análise de intumescimento. Observou-se que as diferentes morfologias e teores de amilose/amilopectina dos amidos influenciam suas viscosidades, interferindo diretamente nas propriedades analisadas e que a presença da goma xantana e as reticulações contribuem para a formação de estrutura densa e compacta nos hidrogéis. A dupla reticulação produz um aspecto de inflexibilidade e rigidez no hidrogel. A densidade da rede formada após as reticulações e a presença das CNFs interferiram nas propriedades térmica e intumescimento, causando a diminuição da estabilidade térmica e da perda de massa, sendo o maior pico de perda de massa entre 153 °C e 167 °C, enquanto para o amido ocorre acima de 300 °C. Após essas análises, pode-se concluir que a presença de NFC nos hidrogéis reduziu o poder de intumescimento, visto que as interações entre NFC e amido reduzem a mobilidade da rede. Foram obtidos bons resultados para os diferentes hidrogéis de amido e que a reticulação covalente confere maior poder de inchamento ao material, com poder de intumescimento acima de 1000 %. Os resultados obtidos para as amostras reticuladas covalentemente superiores aos obtidos por reticulação iônica e duplamente reticulados.

Palavras-chave: *hidrogéis, nanocelulose, amido de araruta, amido de mandioca, amido de milho*

ABSTRACT

Hydrogels, due to their porous three-dimensional structure, have the ability to swell, absorbing fluids, a very important property when they are intended to be used in the field of agriculture as a superabsorbent polymer, helping to control soil moisture; as a soil conditioner, performing a controlled delivery of fertilizers and other agrochemicals or even for the removal of metal ions that accumulate in the soil due to its natural non-degradation. The present study proposes the preparation of a hydrogel obtained through a matrix of starch (cassava and arrowroot)/xanthan gum and starch (cassava and arrowroot)/xanthan gum with cellulose nanofibrils (CNFs) ionically, covalently and double crosslinked, forming a nanocomposite, to obtain better mechanical and physicochemical properties. The characterization techniques used in this study were: Differential Scanning Calorimetry (DSC), determination of Viscosity Average Molar Mass (M_v), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD) and swelling analysis. It was observed that the different morphologies and amylose/amylopectin contents of the starches influence their viscosities, which directly interferes in the analyzed properties and that the presence of xanthan gum, and the crosslinks contribute to the formation of a dense and compact structure in the hydrogels. Double crosslinking produces an appearance of inflexibility and rigidity in the hydrogel. The density of the network formed after crosslinking and the presence of CNFs interfered in the thermal and swelling properties, causing a decrease in thermal stability and mass loss, with the main peak of mass loss between 153 °C and 167 °C, while for starch it occurs above 300 °C. After these analyses, it can be concluded that the presence of NFC in the hydrogels reduced the swelling power, since the interactions between NFC and starch reduce the mobility of the network. Good results were obtained for the different starch hydrogels and that covalent crosslinking confers greater swelling power to the material, with swelling power above 1000%. The results obtained for the covalently crosslinked samples being superior to those obtained by ionic crosslinking and doubly crosslinked.

Keywords: *hydrogels, nanocellulose, arrowroot starch, cassava starch, corn starch*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura de hidrogel: a) químico; b) físico.....	20
Figura 2 - Estrutura química do amido, formado por: (a) amilose e (b) amilopectina.	22
Figura 3 - Estrutura granular do amido: a) grânulo com hilo central; b) visualização da estrutura do anel granular, com regiões semicristalinas e amorfas.	24
Figura 4 - Esquema de inchamento e saída das ramificações de amilopectina dos grânulos de amido.....	25
Figura 5 - Estrutura química da celulose.	28
Figura 6 - Esquema de extração de micro- ou nanofibrilas de celulose de fontes vegetais lignocelulósicos.	29
Figura 7 - Reação de reticulação do amido com glutaraldeído.....	36
Figura 8 - Reação de reticulação do amido com cloreto de alumínio.....	37
Figura 9 - Curva de DSC de primeiro aquecimento para o complexo de amilose-LPC utilizado na quantificação do teor de amilose do amido de mandioca.	52
Figura 10 - Curva de DSC de primeiro aquecimento para o complexo de amilose-LPC utilizado na quantificação do teor de amilose do amido de araruta.....	52
Figura 11 - Curva de DSC de primeiro aquecimento para o complexo de amilose-LPC utilizado na quantificação do teor de amilose do amido de milho.	53
Figura 12 - Gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações do amido de mandioca (MAN).....	55
Figura 13 - Gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações do amido de araruta (ARA).....	57
Figura 14 - Gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações do amido de araruta (ARA).....	59
Figura 15 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN, (b) ARA e (c) MIL (ampliação de 200x)	60
Figura 16 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-G e (b) ARA-G (ampliação de 200x).....	62
Figura 17 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-RI e (b) ARA-RI (ampliação de 200x)	63
Figura 18 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-DR e (b) ARA-DR (ampliação de 200x)	63

Figura 19 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN_NFC-RI e (b) ARA_NFC-RI (ampliação de 200x)	64
Figura 20 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN_NFC-DR e (b) ARA_NFC-DR (ampliação de 200x).....	65
Figura 21 - Espectros obtidos por FTIR das amostras MAN, MAN-G, MAN-RI, MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR	66
Figura 22 - Espectros obtidos por FTIR das amostras ARA, ARA-G, ARA-RI, ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR	66
Figura 23 – Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de mandioca MAN, MAN-G, MAN-RI, MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR.....	68
Figura 24 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) MAN, (b) MAN-G, (c) MAN-RI, (d) MAN-DR, (e) MAN_NFC-RI e (f) MAN_NFC-DR	69
Figura 25 - Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de araruta ARA, ARA-G, ARA-RI, ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR.....	72
Figura 26 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) ARA, (b) ARA-G, (c) ARA-RI, (d) ARA-DR, (e) ARA_NFC-RI e (f) ARA_NFC-DR.....	73
Figura 27 - Curvas de intumescimento das amostras MAN-RI e MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.....	76
Figura 28 - Curvas de intumescimento das amostras ARA-RI e ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.	77
Figura 29 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-RI2, (b) ARA-RI2 e (c) MIL-RI2 (ampliação de 300x)	78
Figura 30 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-RC2, (b) ARA-RC2 e (c) MIL-RC2 (ampliação de 300x)	79
Figura 31 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-DR2, (b) ARA-DR2 e (c) MIL-DR2 (ampliação de 300x)	80
Figura 32 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN_NFC-DR2, (b) ARA_NFC-DR2 e (c) MIL_NFC-DR2 (ampliação de 300x).....	81
Figura 33 - Espectros obtidos por FTIR das amostras MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2.....	82
Figura 34 - Espectros obtidos por FTIR das amostras ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2	83

Figura 35 - Espectros obtidos por FTIR das amostras MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2	83
Figura 36 – Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de mandioca MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2	84
Figura 37 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) MAN-RI2, (b) MAN-RC2, (c) MAN-DR2, (d) MAN_NFC-DR2.....	85
Figura 38 – Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de araruta ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2	87
Figura 39 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) ARA-RI2, (b) ARA-RC2, (c) ARA-DR2, (d) ARA_NFC-DR2	88
Figura 40 – Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de milho MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2	90
Figura 41 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) MIL-RI2, (b) MIL-RC2, (c) MIL-DR2, (d) MIL_NFC-DR2.....	91
Figura 42 - Padrões DRX das amostras de amido de mandioca MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2. O símbolo '*' foi usado para indicar picos em todos os padrões.	93
Figura 43 - Padrões DRX das amostras de amido de mandioca ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2. O símbolo '*' foi usado para indicar picos em todos os padrões.	93
Figura 44 - Padrões DRX das amostras de amido de mandioca MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2. O símbolo '*' foi usado para indicar picos em todos os padrões.	94
Figura 45 - Curvas de intumescimento das amostras MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2 nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.	96
Figura 46 - Curvas de intumescimento das amostras ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2 nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.	97
Figura 47 - Curvas de intumescimento das amostras MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2 nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de fontes naturais e monômeros sintéticos para a obtenção de hidrogéis	21
Tabela 2 - Agroquímicos e polímeros utilizados em materiais de liberação lenta/controlada	39
Tabela 3 - Denominação das amostras utilizadas nesse trabalho.	51
Tabela 4 - Tempos de Eluição do solvente e das soluções de amido de mandioca (MAN), viscosidade relativa, viscosidade específica e viscosidade reduzida.....	54
Tabela 5 – Valores de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica do amido de mandioca (MAN).....	56
Tabela 6 - Tempos de Eluição do solvente e das soluções de amido de araruta (ARA), viscosidade relativa, viscosidade específica e viscosidade reduzida.....	56
Tabela 7 - Valores de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica do amido de araruta (ARA).....	58
Tabela 8 - Tempos de Eluição do solvente e das soluções de amido de milho (MIL), viscosidade relativa, viscosidade específica e viscosidade reduzida.....	58
Tabela 9 - Valores de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica do amido de milho (MIL).....	59
Tabela 10 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de mandioca MAN, MAN-G, MAN-RI, MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR.....	70
Tabela 11 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de araruta ARA, ARA-G, ARA-RI, ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR	74
Tabela 12 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de mandioca MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2	86
Tabela 13 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de araruta ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2	89
Tabela 14 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de milho MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CAGR – taxa de crescimento anual composta
- NCCs – nanocristais de celulose
- NFC – nanofibrilas de celulose
- GA – glutaraldeído
- IPN – hidrogéis poliméricos interpenetrantes multipolímero
- MeV – megaelétron-volt
- MFC – microfibrilas de celulose
- MOFs – estruturas metal-orgânicas
- Mw – massa molar média ponderada
- pH – potencial hidrogeniônico
- PVA – álcool polivinílico
- SAP – Polímeros superabsorventes
- T_o – temperatura inicial
- T_m – temperatura de fusão
- T_c – temperatura de cristalização
- TPS – amido termoplástico
- UV – Ultravioleta
- ΔH – variação de entalpia
- 3D – Estrutura tridimensional

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	17
2.	Revisão de literatura	19
2.1	Hidrogéis	19
2.2	Amido termoplástico	21
2.3	Hidrogéis de Amido	26
2.4	Celulose	28
2.5	Hidrogéis de celulose.....	31
2.6	Síntese de hidrogéis	33
2.6.1	Reticulação física.....	34
2.6.2	Reticulação química	34
2.7	Algumas aplicações de hidrogéis	38
2.7.1	Aplicações na agricultura	38
2.7.2	Outras aplicações	40
3.	Objetivos.....	42
3.1	Objetivos gerais	42
3.2	Objetivos específicos	42
4.	Metodologia.....	43
4.1	Materiais	43
4.2	Reagentes.....	43
4.3	Experimental.....	43
4.3.1	Processo 1	43
4.3.1.1	Retrogradação do amido	44
4.3.1.2	Suspensão de amido e goma xantana.....	44
4.3.1.3	Obtenção de hidrogel de amido por reticulação iônica	44
4.3.1.4	Obtenção de hidrogel de amido por dupla reticulação	44
4.3.1.5	Obtenção de hidrogel amido/NFC por reticulação iônica	45
4.3.1.6	Obtenção de hidrogel amido/NFC por dupla reticulação	45
4.3.2	Processo 2	45
4.3.2.1	Retrogradação do amido	45
4.3.2.2	Suspensão de amido e goma xantana.....	46

4.3.2.3	Obtenção de hidrogel de amido por reticulação covalente	46
4.3.2.4	Obtenção de hidrogel de amido por reticulação iônica	46
4.3.2.5	Obtenção de hidrogel de amido por dupla reticulação	46
4.3.2.6	Obtenção de hidrogel amido/NFC por dupla reticulação	46
4.4	Caracterização	47
4.4.1	Determinação de teor de amilose via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
4.4.2	Massa molar viscosimétrica dos amidos	48
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
4.4.4	Espectroscopia na região de infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR).....	49
4.4.5	Termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG).....	50
4.4.6	Difração de Raios-X (DRX).....	50
4.4.7	Análise de intumescimento.....	50
4.5	Nomenclatura das amostras	50
5.	Resultados e discussões	51
5.1	Resultados e discussão para as amostras de amido puro.....	51
5.1.1	Determinação de teor de amilose via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	51
5.1.2	Massa molar viscosimétrica dos amidos	54
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos amidos	60
5.2	Resultados e discussão para as amostras obtidas no processo 1	61
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
5.2.2	Espectroscopia na região de infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR).....	65
5.2.3	Termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG).....	67
5.2.4	Análise de intumescimento.....	75
5.3	Resultados e discussão para as amostras obtidas no processo 2	78
5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
5.3.2	Espectroscopia na região de infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR).....	82
5.3.3	Termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG).....	84
5.3.4	Difração de Raios-X (DRX).....	92

5.3.5	Análise de intumescimento.....	95
6.	Conclusões.....	99
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A	109
	APÊNDICE B.....	110

1. INTRODUÇÃO

O campo da ciência e tecnologia tem investido no desenvolvimento de novos materiais, que podem ser aplicados a diversas áreas, desde a biomedicina, engenharia tecidual, tratamento de resíduos, agricultura, entre outros. Dentre os materiais pesquisados e desenvolvidos estão os polímeros, que podem ser encontrados em forma de blendas, copolímeros, compósitos, nanocompósitos e hidrogéis (KABIR *et al.*, 2018; LIU; HUANG, 2016; MILANI *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2011).

Guancha-Chalapud, Serna-Cock e Tirado (2022) citam em seu estudo que o mercado global de hidrogel foi avaliado em US\$ 22,1 bilhões em 2019 e está projetado para atingir US\$ 31,4 bilhões até 2027, com taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 6,7% de 2020 a 2027 devido ao aumento da demanda por produtos pessoais, saúde, higiene e produtos agrícolas.

Os hidrogéis, devido à sua estrutura tridimensional (3D) porosa, possuem a capacidade de intumescer, absorvendo água e outros fluidos, propriedade muito importante quando se tem a intenção de utilizá-lo no campo da agricultura, da biomedicina, tratamento de água e solo etc. (AOUADA *et al.*, 2011; SPAGNOL *et al.*, 2012; SHEN *et al.*, 2023).

Esse material pode ser utilizado como um polímero superabsorvente, aquele capaz de absorver grandes quantidades de água e manter a irrigação de maneira contínua, mantendo a umidade do solo por longos períodos (BUWALDA *et al.*, 2014); também pode ser utilizado como condicionante de solo, realizando uma entrega controlada de fertilizantes e outros agroquímicos (OLAD *et al.*, 2018; RASHIDZADEH; OLAD, 2014); além da utilização para a remoção de íons de metais que se acumulam no solo devido sua não degradação natural, sendo este acúmulo causado pelo uso de fertilizantes, herbicidas e inseticidas (MILANI *et al.*, 2017).

Na medicina, os hidrogéis tiveram aumento de aplicação no mercado de curativos, com crescimento constante na procura desse material no mercado mundial, havendo também um aumento exponencial no número de publicações sobre esse assunto na última década, conforme aponta o estudo de Shen *et al.* (2023). A utilização de hidrogéis trouxe melhorias na performance de curativos, devido sua flexibilidade para adaptar-se a diferentes curvaturas, podendo ser carregado com diferentes medicamentos e realizar entrega controlada no local da ferida, tendo ação antibacteriana, capacidade hemostática e resistência mecânica, dependendo do projeto e composição específicos.

Vários poluentes podem contaminar a água, como metais, antibióticos e vários corantes, trazendo prejuízos ao meio ambiente. Para o tratamento e descontaminação, estruturas metal-orgânicas (MOFs), hidrogel, carvão ativado, zeólitos etc., são considerados adsorventes

eficazes, e a combinação de alguns desses materiais podem melhorar a adsorção e resistência para o tratamento, como hidrogéis/MOFs, visto que a combinação promove materiais com maior flexibilidade e estabilidade à água, verificando assim a eficiência dessas estruturas para o tratamento de água incluindo adsorções de íons metálicos, poluentes orgânicos e antibióticos (MIAO *et al.*, 2022).

Alguns materiais poliméricos já foram estudados para a produção de hidrogéis como o álcool polivinílico (TUMMALA; BACHI; MIHRANYAN, 2019), a poliacrilamida (AOUADA *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2011), o polietilenoglicol (HOU *et al.*, 2017; SHAO *et al.*, 2017), a celulose (LIU; HUANG, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2017), o amido (BAKRUDEEN; SUDARVIZHI; REDDY, 2016; SPAGNOL *et al.*, 2012), dentre outros (MILANI *et al.*, 2017), o que demonstra que existe uma grande variedade de possíveis matérias primas para a obtenção de hidrogéis.

Atentando-se a vasta aplicação de hidrogéis apresentada até aqui de maneira sucinta e a variedade de materiais que podem ser utilizados para a produção de hidrogéis, viabiliza-se a contínua pesquisa nesse campo de atuação. Existem estudos sobre o seu desenvolvimento e aplicação (BAKRUDEEN; SUDARVIZHI; REDDY, 2016; SPAGNOL *et al.*, 2012) que demonstraram que o amido termoplástico (TPS) pode ser utilizado para a produção de hidrogéis, um material que possui métodos de preparo relativamente simples, sendo possível a substituição de hidrogéis sintéticos nas áreas agrícola, biomédica, reciclagem de água e indústrias alimentícias (CUI *et al.*, 2022). A incorporação de nanocelulose modificada (MILANI *et al.*, 2017; OLAD *et al.*, 2018; ÖZEN; OKYAY; ULAŞ, 2018), pode trazer melhorias significativas ao desempenho do hidrogel, por esse motivo, torna-se importante uma pesquisa mais detalhada das características que esse nanocompósito pode apresentar, comparando-o a um hidrogel obtido somente com a matriz de amido termoplástico.

Considera-se que o hidrogel deve apresentar uma estrutura tridimensional capaz de reter uma boa quantidade de substância, então, visando melhorar a performance do hidrogel, o presente estudo apresenta o preparo de um hidrogel obtido através de matriz de amido juntamente com nanocelulose, formando um nanocompósito, com o objetivo de obter melhores propriedades mecânicas e físico-químicas, bem como a viabilidade incorporar à nanocelulose outras substâncias, para que esse hidrogel possa atuar como um agente de entrega controlada.

Conseqüentemente a isto, o texto da tese está estruturado da seguinte forma: neste capítulo, uma breve introdução dos sistemas conhecidos, a problemática e a motivação para a realização do trabalho. No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica sobre os hidrogéis, amido termoplástico, hidrogéis de amido, celulose, hidrogéis de celulose, síntese de hidrogéis

e aplicações de hidrogéis. Nos capítulos 3 e 4 são apresentados os objetivos do trabalho, bem como os procedimentos e os materiais utilizados para alcançá-los. Já no capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos e a discussão elaborada sobre estes. Finalizando, no capítulo 6 as conclusões, seguidas das referências utilizadas para o desenvolvimento do estudo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HIDROGÉIS

Hidrogéis são estruturas tridimensionais (3D) em rede, constituídos de material polimérico insolúvel que contém uma grande quantidade de grupos hidrofílicos que formam poros, o que possibilita o seu intumescimento por absorção de água e/ou outros fluidos biológicos, até um estado de equilíbrio (AOUADA *et al.*, 2011; SPAGNOL *et al.*, 2012).

Há um mecanismo sequencial de como ocorre o processo de intumescimento do hidrogel, onde na primeira etapa ocorre a hidratação dos grupos hidrofílicos presentes no polímero, com fortes ligações com a água. Em um segundo momento, são feitas ligações mais fracas, devido a interação entre a água e os grupos hidrofóbicos expostos. Por fim, reticulações químicas ou físicas minimizam o efeito das forças osmóticas que resultariam na diluição da rede polimérica, e por essa razão, a rede retém a água (MILANI *et al.*, 2017).

Então, quando na presença de água os hidrogéis podem absorvê-la e intumescer até atingir o estado de equilíbrio, devido a presença de grupos hidrofílicos, incluindo $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ e $-SO_3H$ em suas redes poliméricas, tendo como princípio básico do processo de intumescimento a pressão osmótica gerada a partir da energia livre que proporciona a difusão do solvente no hidrogel (SHAO; YANG, 2020).

De acordo com Ahmed (2015), os hidrogéis podem ser classificados conforme sua composição polimérica da seguinte maneira:

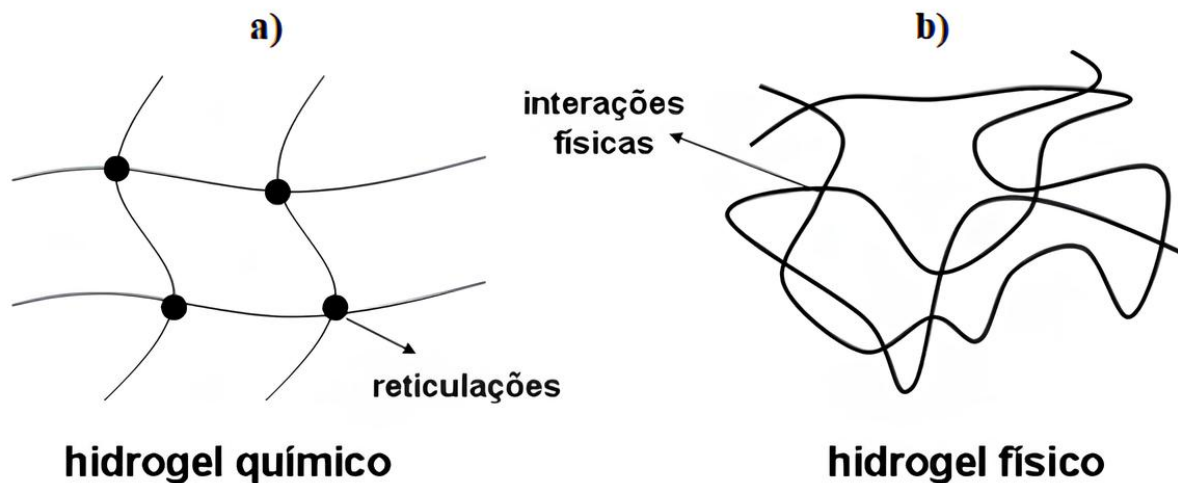
- a) Hidrogéis homopoliméricos: possuem redes poliméricas formadas por apenas um monômero, podendo ter estrutura esquelética reticulada dependendo da natureza do monômero e da técnica de polimerização.
- b) Hidrogéis copoliméricos: compostos por duas ou mais espécies de monômeros diferentes, sendo um dos componentes hidrofílico, dispostos em uma configuração aleatória, em bloco ou alternada ao longo da cadeia da rede polimérica.
- c) Hidrogéis poliméricos interpenetrantes multipolímero (IPN): compostos de dois componentes poliméricos sintéticos e/ou naturais reticulados independentes,

contidos em uma forma de rede. No hidrogel semi-IPN, um componente é um polímero reticulado e o outro componente é um polímero não reticulado.

Para que a estrutura 3D permaneça intacta após sofrer o intumescimento, é necessário que haja interações físicas (emaranhamento de cadeias, forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, associações de cristalitos, interações iônicas etc.) ou ligações cruzadas químicas (ligação covalente), responsáveis por impedir a dissolução de hidrogéis no solvente (SHAO; YANG, 2020).

Os hidrogéis que possuem suas estruturas formadas por ligações cruzadas são conhecidos como hidrogéis do tipo químico ou permanente (Figura 1a), pois a partir do momento que se obtém a estrutura em rede, ela não pode ser dissolvida. Já os hidrogéis formados por interações físicas, conhecidos como hidrogéis físicos ou temporários (Figura 1b), podem ter sua estrutura em rede dissolvida quando submetido a um estímulo interno, como por exemplo, mudança de pH, mudança de temperatura, solução salina etc. (AOUADA; MATTOSO, 2009).

Figura 1 - Representação da estrutura de hidrogel: a) químico; b) físico.



Fonte: AOUADA; MATTOSO, 2009.

Ao analisar o comportamento reológico dos hidrogéis, verifica-se que para polímeros solúveis em água em concentrações baixas ou intermediárias, onde não é observado um emaranhamento considerável entre as cadeias poliméricas, é observado comportamento “newtoniano”, já quando há a inserção de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, os hidrogéis passam a ter comportamento “viscoelástico” ou puramente “elástico” (AKHTAR; HANIF; RANJHA, 2016).

Existem vários materiais naturais e sintéticos que podem ser utilizados para a síntese de hidrogéis (AOUADA; MATTOSO, 2009). Biopolímeros naturais têm sido utilizados para a produção de hidrogel, devido à apresentarem características como não toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (SILVA *et al.*, 2021).

Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de fontes naturais e monômeros sintéticos utilizados na síntese de hidrogéis.

Tabela 1 - Exemplos de fontes naturais e monômeros sintéticos para a obtenção de hidrogéis

Polímeros Naturais	Monômeros Sintéticos
Quitosana	Metacrilato de hidroxietila
Alginato	N-(2-hidroxipropil) metacrilato
Colágeno	N-vinil-2-pirrolidona
Gelatina	Acrilamida
Ácido Hialurônico	Acetato de Vinila
Celulose	N-isopropil-acrilamida
Amido	Ácido metacrílico
Celulose/Quitosana	Etileno glicol diglicidil
	Ácido acrílico

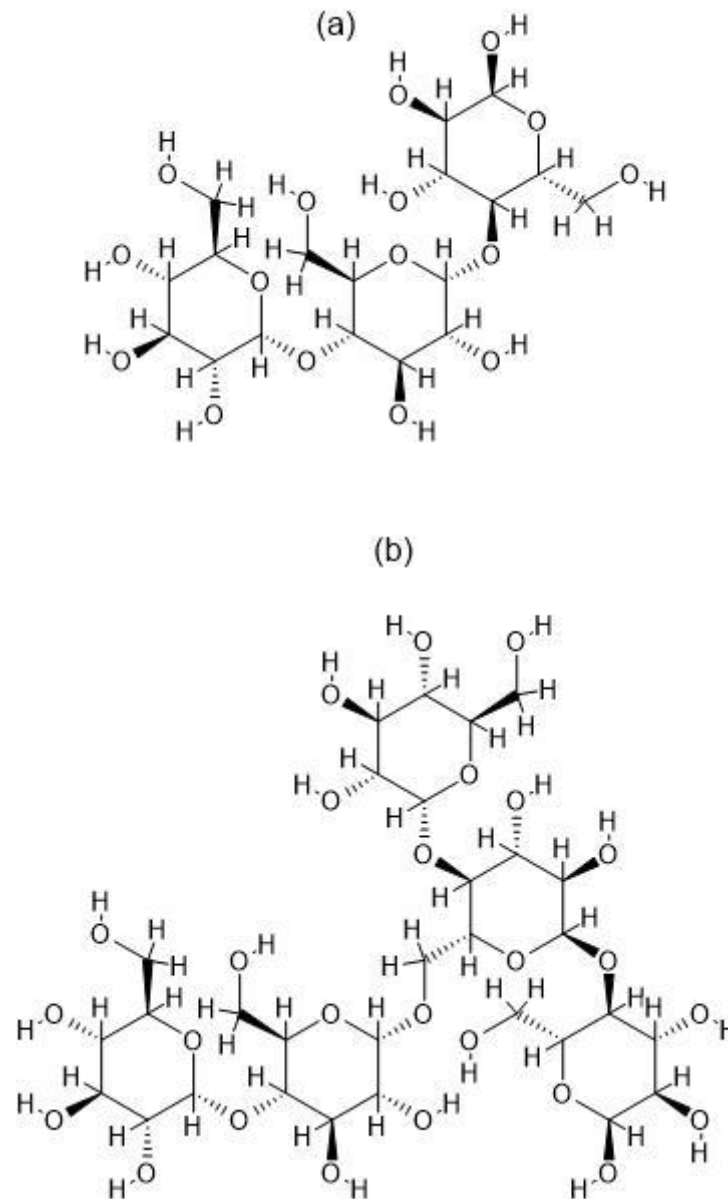
Fonte: AOUADA; MATTOSO, 2009; KABIR *et al.*, 2018; PATHAK; AMBROSE, 2020.

Conforme relacionado na Tabela 1, dentre os materiais utilizados para a produção de hidrogéis está o amido.

2.2 AMIDO TERMOPLÁSTICO

O amido está presente na estrutura de diversas plantas e trata-se de um polissacarídeo que é totalmente biodegradável. Quando na forma granular, sua composição é principalmente amilose (estrutura linear) e amilopectina (altamente ramificada), estruturas representadas na Figura 2a e 2b, respectivamente (CARMONA, 2011).

Figura 2 - Estrutura química do amido, formado por: (a) amilose e (b) amilopectina.



Fonte: Autoria própria.

A amilose e a amilopectina são compostas de unidades de glicose ligadas por ligações glicosídicas α -D-(1-4) e/ou α -D-(1-6). A amilose compreende a menor porção da estrutura do amido, entre 15 e 35% em massa (VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

A amilose tem grau médio de polimerização entre 900 e 3.300 aproximadamente e consiste em cadeias com comprimento médio correspondente a 270-525 unidades de glicosil. Quando a amilose está em solução, cristaliza-se prontamente, um fenômeno conhecido como retrogradação, na forma de duplas hélices canhotas que são empacotadas de maneira paralela formando alomorfos do tipo A ou B, tendo o primeiro uma célula unitária com o grupo espacial

monoclínico B2 e as dimensões dos eixos a, b e c sendo 2,083, 1,145 e 1,058 nm, e o segundo uma célula unitária com o grupo hexagonal P6₁ e as dimensões a=b=1,85 nm e c=1,04 nm (VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

Ao se comparar a estrutura de amilopectina com a amilose, verifica-se que a amilopectina possui estrutura mais complexa, com grau de polimerização maior, entre 4800 e 15.900, com valores da massa molar média ponderada (Mw) na ordem de 10⁷–10⁸ g/mol e comprimento médio de cadeias de apenas 18 a 27 unidades de glicose (VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

Na forma granular, o amido não possui características de um termoplástico, mas ao ser submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas entre 90-180 °C, e na presença de um agente plastificante, como a água ou o glicerol, ele passa a apresentar característica de um material fundido. Quando se apresenta no estado fundido, as cadeias de amilose e amilopectina ficam intercaladas, perdendo, assim, a estrutura semicristalina original do grânulo, e é denominado como amido termoplástico, ou amido plastificado, ou amido desestruturado (CARMONA, 2011; MOHAMMADI NAFCHI *et al.*, 2013).

Há variação de morfologia e tamanho dos grânulos do amido dependendo da espécie de planta utilizada como fonte de obtenção, assim como seu diâmetro pode variar de 1 µm a 100 µm, sendo verificado que cereais possuem grânulos pequenos se comparados aos grânulos obtidos de raízes e tubérculos. Como exemplo, pode-se citar que o grânulo de amido obtido de batata é de cerca de 5 a 100 µm, enquanto o diâmetro dos grânulos de amido de milho é de cerca de 2 a 30 µm (CUI *et al.*, 2022; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

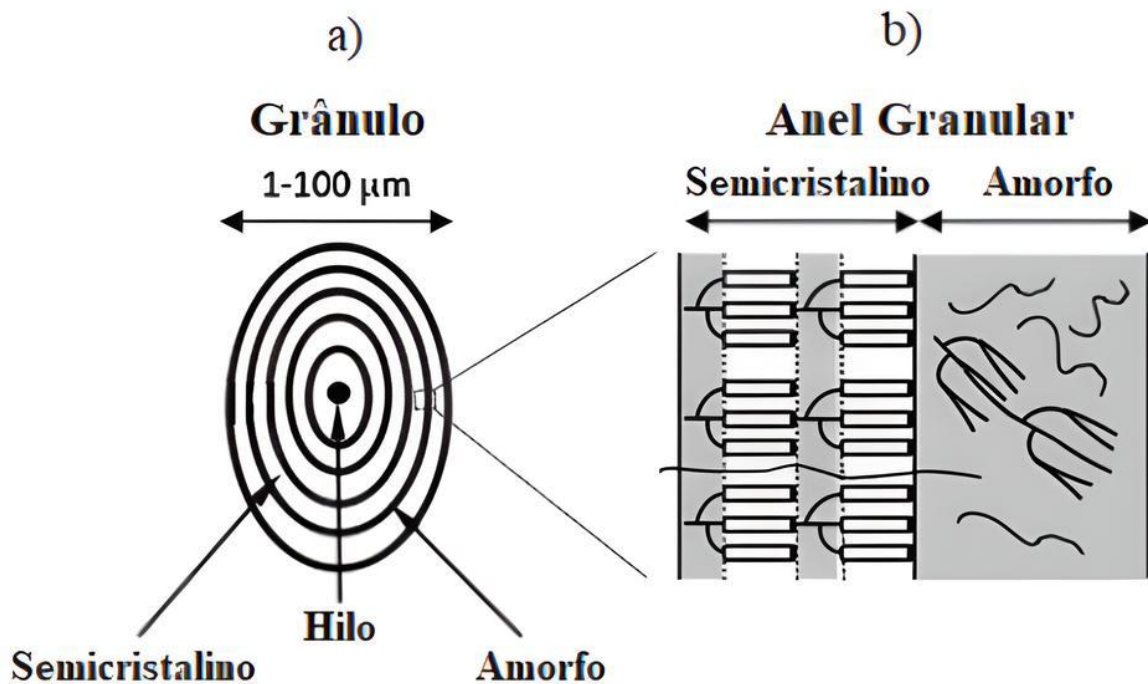
A estrutura dos grânulos é semicristalina, tendo partes cristalinas envoltas em partes amorfas. O crescimento das estruturas dos grânulos de amido ocorre em forma de anéis ou conchas, comumente conhecidos como “anéis de crescimento”, com estruturas amorfas e semicristalinas alternadas e espessura típica de 100-400 nm. A amilose encontra-se na parte amorfa desses anéis, mas também pode-se observar a presença de amilopectina nesses anéis, visto que existem grânulos isentos de amilose (VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

Os anéis semicristalinos consistem em pilhas de lamelas cristalinas e amorfas alternadas com uma distância repetida de aproximadamente 9 nm. Essa estrutura é organizada pelo componente amilopectina, embora a amilose também esteja presente e interfira diretamente nas propriedades do grânulo de amido (VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

A estrutura granular é representada na Figura 3, que mostra a estrutura anelar e regiões semicristalinas e amorfas. Observa-se na Figura 3a os anéis alternados do grânulo com uma região de hilo, normalmente considerada como amorfo e centrado em seu meio. Já a Figura 3b

traz o arranjo principal dos anéis semicristalinos de acordo com a estrutura do aglomerado de amilopectina (VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

Figura 3 - Estrutura granular do amido: a) grânulo com hilo central; b) visualização da estrutura do anel granular, com regiões semicristalinas e amorfas.



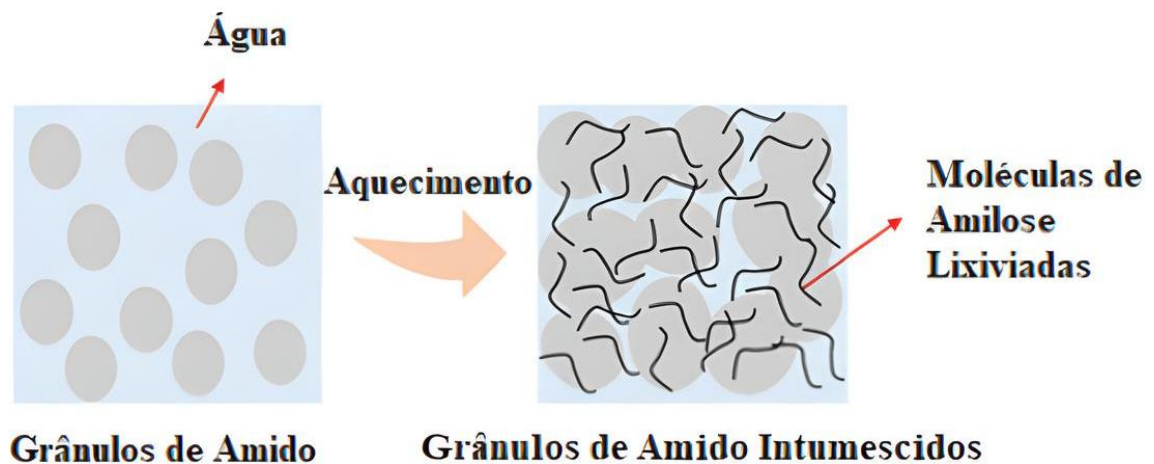
Fonte: Adaptado de VAMADEVAN; BERTOFT, 2015.

A formação do gel de amido ocorre em meio aquoso sob gelificação térmica, pelos processos de gelatinização e retrogradação. Ocorre um processo de recristalização das moléculas de glucano gelatinizadas por meio de ligações de hidrogênio para a obtenção de hidrogéis de amido (CUI *et al.*, 2022).

Os grânulos de amido, podem absorver até 30 % do seu peso em água fria e ao serem aquecidos na presença de grande quantidade de água, sofrem alterações na estrutura, ocorrendo um processo de transformação conhecido como gelatinização; nesse processo as estruturas altamente ordenadas são destruídas. Trata-se de um processo endotérmico que necessita de um meio aquoso que agiria como plastificante. Nesse processo ocorrem alterações físico-químicas nas estruturas dos grânulos, a saber: processo de intumescimento dos grânulos, seguido pela destruição das estruturas ordenadas e posterior solubilização das moléculas de amido, lembrando que a solubilização do amido só é possível quando utilizada temperatura elevada, visto que em temperatura ambiente as moléculas são praticamente insolúveis em água (CUI *et al.*, 2022; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015; WATERSCHOOT *et al.*, 2015).

Conforme explicado por Ghoshal *et al.* (2020), durante o inchamento, a fase amorfa do amido granular é totalmente plastificada pelo solvente e a amilose começa a lixiviar, sendo esse processo influenciado pela temperatura (Figura 4). Dependendo da concentração inicial de amido na água, uma precipitação ou um gel elástico branco (preparado a partir de um sistema concentrado) pode ser obtido quando o sistema é deixado em repouso e resfria até a temperatura ambiente.

Figura 4 - Esquema de inchamento e saída das ramificações de amilopectina dos grânulos de amido.



Fonte: Adaptado de CUI *et al.*, 2022.

Existem fatores que interferem diretamente no intumescimento dos grânulos de amido, como a composição de glucana (proporção amilopectina para amilose que compõe a espécie do amido), morfologia dos grânulos, estrutura fina da amilopectina e outros constituintes não-carboidratos da estrutura, como proteínas, monoacilglicerol, fosfolipídios e monoéster de fosfato. Fatores externos também podem influenciar a hidratação, intumescimento e solubilidade do amido, como os danos causados pela moagem e isolamento do amido (VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

Além disso, Vamandevan e Bertoft (2015) afirmam que amidos de diferentes origens genéticas exibem variados atributos de temperatura de gelatinização (temperatura inicial (T_0), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c)), faixa de temperatura de gelatinização (T_c-T_0) e ΔH .

Ao aquecer o amido na presença de umidade, ocorre transição vítrea no fundo amorfo antes da gelatinização, que é uma transição de fase irreversível. Durante esse processo, ocorre

a perda de sua ordem cristalina e, portanto, sua birrefringência (VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

Após esse processo de aquecimento, ao ser resfriada a solução de amido, há a formação de um gel elástico, o que envolve interações principalmente por ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido, processo conhecido como retrogradação. Nesse processo, observa-se a propensão das moléculas de amilose à formação de dupla hélice com o mesmo tipo de moléculas, bem como com os ramos longos da amilopectina. As moléculas de amilopectina também sofrem um processo de recristalização com os mesmos tipos de moléculas. Isso resulta na reassociação do amido gelatinizado em uma estrutura ordenada (GHOSHAL *et al.*, 2020).

Cui *et al.* (2022) explica que o processo de retrogradação do amido ocorre em dois estágios, sendo o primeiro mais curto e o segundo de longo prazo. O primeiro estágio consiste na cristalização da amilose, iniciado com a formação de uma pasta de amido, podendo durar dois dias. Já o segundo estágio consiste na recristalização dos ramos externos da amilopectina, processo consideravelmente mais lento e longo do que o ocorrido na amilose, podendo chegar até a 40 dias.

Segundo Mariano (2013), o amido possui forte apelo de utilização como matriz polimérica, por ser um material biodegradável e encontrado em grandes quantidades e em fontes renováveis, apresentando caráter hidrofílico, apesar de baixas propriedades mecânicas quando comparado aos polímeros convencionais, o que o torna insatisfatório para determinadas aplicações, embora a característica de hidrofiliicidade possa ser um ponto positivo para a aplicação em hidrogéis.

2.3 HIDROGÉIS DE AMIDO

A utilização de um polissacarídeo de fácil acesso, como o amido, é um atrativo, visto que é economicamente efetivo (baixo custo), ecologicamente correto e pode sofrer facilmente modificação em sua estrutura. A presença de grupos OH em sua estrutura favorece a formação de estruturas em rede complexas, que podem ter alta capacidade de absorção de água (BAI *et al.*, 2015).

Zou *et al.* (2012) fazem uma breve descrição da evolução da utilização de amido para a obtenção de polímeros superabsorventes (SAP). O primeiro SAP à base de amido foi produzido em 1973 através da hidrólise alcalina de amido-enxerto-poliacrilonitrila e os SAPs subsequentes à base de amido foram desenvolvidos enxertando amido com monômero acrílico

e acrilamida e ϵ -caprolactona. Outras formas de obter esses materiais é através da copolimerização química e o uso de raios gama.

O processo de irradiação para materiais foi utilizado por Zhang *et al.* (2014), onde a copolimerização de enxerto por meio de radiação do amido de mandioca com acrilamida foi realizada usando uma irradiação de feixe de elétrons de energia mais alta (10 MeV) como iniciador.

Devido a sua propriedade absorvente, os hidrogéis de amido são amplamente utilizados nas indústrias alimentícia, agrícola, biomédica e farmacêutica, Cui *et al.* (2022) ainda ressaltam que os hidrogéis de amido vêm substituindo hidrogéis sintéticos em muitas áreas de aplicação, como alimentícia, biomedicina, reciclagem de água e agricultura, devido ao seu método de preparo ser relativamente simples.

A modificação da estrutura do amido inicia quando ele é colocado em contato com a água, ocorrendo o intumescimento dos grânulos e ao ser aquecido, ocorre a destruição da estrutura granular e a formação de uma gelatina de amido. Na etapa de retrogradação, as redes formadas sofrerão envelhecimento e ocorre a reorganização da estrutura do polissacarídeo. Esse processo de gelatinização do amido ocorre entre 60 e 80 °C. A formação do hidrogel dependerá da quantidade de amilose presente no amido utilizado, visto que ela será responsável pela formação da estrutura em rede do gel, e da temperatura de formação da gelatina (KADAM; TIWARI; O'DONNELL, 2015; QAMRUZZAMAN; AHMED; MONDAL, 2022).

Conforme relatado por Qamruzzaman, Ahmed e Mondal (2022) a utilização dos hidrogéis de amido em diversas áreas tem vantagens e desvantagens. Como aspectos positivos, pode-se citar: facilmente encontrado na natureza; disponível em todo o mundo; barato e atrativo; métodos de preparação fáceis; ecologicamente amigáveis; alta absorção de solventes e aplicável em muitos processos. Já como desvantagem é citada sua baixa área superficial específica; sua baixa durabilidade e que para aumentar sua capacidade de sorção é necessária a derivatização química.

Conforme foi apresentado por Bakrudeen (2016), o amido termoplástico apresentou resultado satisfatório para a obtenção de hidrogéis, que foram utilizados para a entrega controlada de fármacos em usos transdérmicos.

Lin *et al.* (2021) relatam que o amido pode ser modificado quimicamente para a melhoria de suas propriedades físico-químicas se comparado ao amido nativo. Em seu estudo, utiliza o hidroxipropilamido, um amido eterificado, não tóxico, estável, com alta transparência, sendo utilizado nas indústrias de alimentos, papel e têxteis. A utilização desse tipo de amido melhora a elasticidade do hidrogel.

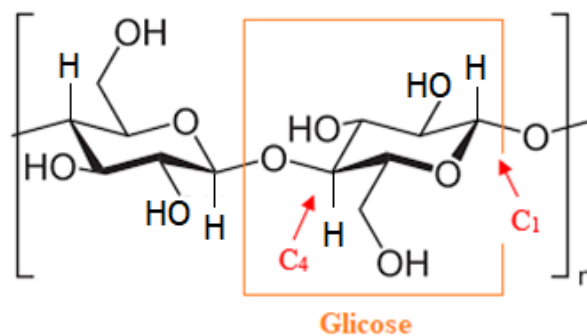
Já González *et al.* (2018) utilizaram o amido como matriz polimérica para a produção de um hidrogel modificado por partículas de grafeno, obtendo um material com boas propriedades de ação antimicrobiana e de condutividade elétrica, visando a aplicação no campo da biomedicina. O uso das partículas de grafeno também proporcionou melhorias nas propriedades mecânicas do hidrogel.

No entanto, os hidrogéis de amido apresentam baixas propriedades mecânicas como baixa elasticidade e fragilidade, limitando sua utilização. A melhoria dessas propriedades pode ser obtida pela utilização de alguns polímeros sintéticos e agentes químicos e mais recentemente com a utilização de nanocelulose (LIN *et al.*, 2021; SAMPATH *et al.*, 2017; SHAO *et al.*, 2017).

2.4 CELULOSE

A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear, que possui sua estrutura formada por D-anidroglicose com ligações repetidas de 1,4-β-D-glicosídeo ligadas nas posições C₁ e C₄ e apresentam grau de polimerização de aproximadamente 10000 (HERNANDEZ; ROSA, 2016; ZAINAL *et al.*, 2021). Sua estrutura química é apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura química da celulose.



Fonte: Autoria própria.

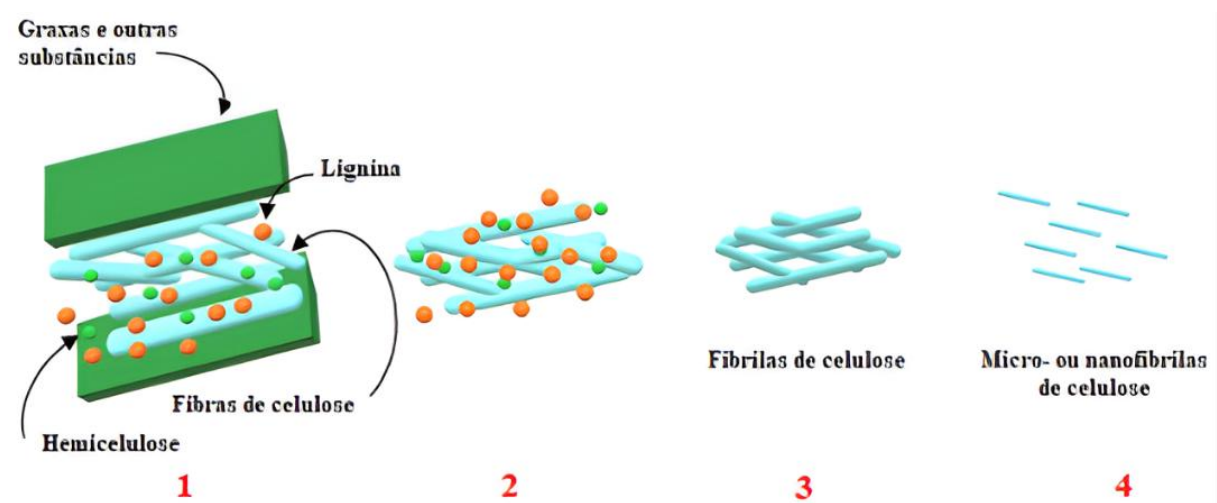
Cada unidade repetida em sua estrutura contém três grupos hidroxila, sendo que esses grupos e as ligações de hidrogênio são responsáveis pela direção do empacotamento cristalino e pelas propriedades físicas da celulose (HERNANDEZ; ROSA, 2016).

Trata-se de um polímero natural encontrado em abundância na natureza, em plantas, frutas, hortaliças e madeira, que apresenta vantagens como biocompatibilidade, biodegradabilidade e boa resistência mecânica. Além disso, trata-se de um material insípido, inodoro, insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. É um material hidrofílico com

ligações de hidrogênio intra/intermoleculares e forças de van der Waals que dificultam a sua dissolução (HERNANDEZ; ROSA, 2016; ZAINAL *et al.*, 2021).

Apesar da celulose estar presente em maior quantidade nas estruturas de vegetais, ao utilizar essas fontes para sua obtenção, deve-se considerar a presença de outros constituintes em suas composições tais como a hemicelulose, lignina e alguns extrativos. Em decorrência, as fibras naturais são consideradas como compósitos naturais, onde a fibrilas de celulose estão envoltas em uma matriz de lignina (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012; HERNANDEZ; ROSA, 2016; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016; PUGLIA *et al.*, 2015). Quando há a remoção de hemicelulose, lignina e extrativos, seja por tratamentos químicos ou meios mecânicos, se obtém as fibras de celulose que podem ser desintegradas em subestruturas de unidade micro e nano (Figura 6), resultando em micro e nanofibrilas (MFC e NFC), classificadas como nanoceluloses (PUGLIA *et al.*, 2015).

Figura 6 - Esquema de extração de micro- ou nanofibrilas de celulose de fontes vegetais lignocelulósicos.



Fonte: Autoria própria.

Conforme observado na Figura 6 e relatado por Hernandez, Ferreira e Rosa (2018), o processo de extração é composto por etapas, a saber:

- 1) Estrutura de vegetais, composta por celulose envolta em lignina e hemicelulose, recoberta por graxas e outras substâncias orgânicas.
- 2) O primeiro tratamento químico alcalino tem a função de remover graxas e outras substâncias orgânicas de baixa massa molar, com a intenção de limpar e aumentar a

área de superfície específica das fibras, melhorando a adsorção e favorecendo o acesso aos grupos hidroxila das fibras de celulose.

- 3) O processo de branqueamento tem como finalidade a remoção de hemicelulose e lignina, expondo as fibras de celulose, tornando-as brancas e as preparando para a obtenção de nanocelulose.
- 4) Após o processo de branqueamento, por meio de tratamento químico ácido ou enzimático ou por meio mecânico, obtém-se as micro- ou nanofibrilas de celulose.

As NFCs incluem grupos de cadeias de celulose que estão ligadas entre si por ligação de hidrogênio, onde moléculas de celulose são sempre sintetizadas na forma de fibrilas nanométricas, contendo até 100 cadeias de glucano agregadas em conjunto para formar fibras de nano-dimensão. Para que as MFCs sejam consideradas NFCs, elas devem possuir tamanho <100 nm em uma dimensão (JONOBI *et al.*, 2015). As NFCs são estruturas que possuem dimensões laterais em nanoescala, tipicamente, a NFC tem um diâmetro de 5-50 nm e comprimento de poucos micrômetros, que contém domínios de celulose amorfa e cristalina (ABITBOL *et al.*, 2016; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Devido sua flexibilidade, propriedades mecânicas e razão de aspecto, as NFCs são potenciais alternativas em muitas aplicações, em especial para serem utilizados como reforço em aplicações em que se exige alta qualidade em biocompósitos (JONOBI *et al.*, 2015).

Alguns fatores devem ser considerados ao se utilizar hidrogéis na agricultura, por exemplo, a pressão exercida pela planta e pela camada do solo sobre o hidrogel que influencia na perda da capacidade de intumescimento, elasticidade e rigidez. Então, visando manter a elasticidade do polímero, moléculas de cadeia longa e cruzamentos adequados são necessários para dissipar as tensões mecânicas externas ao hidrogel. Uma alternativa é o uso de celulose em micro/nanoescala como material de reforço em hidrogéis (GUANCHA-CHALAPUD; SERNA-COCK; TIRADO, 2022).

Shao *et al.* (2017) encapsularam nanocristais de celulose em matriz de polietilenoglicol para a obtenção de hidrogéis, que apresentaram não somente melhores propriedades mecânicas de resistência à tração e alongamento final se comparados ao hidrogel sem a nanocelulose, como também exibiram excelente memória de forma e propriedade de autocura. Já Sampath *et al.* (2017) comprovaram em seu estudo que a utilização de nanocelulose como reforço em hidrogéis de quitosana proporcionaram melhorias na máxima compressão do hidrogel.

Guanha-Chalapudi, Serna-Cock e Tirado (2022) relatam que ao adicionar nanofibrilas de celulose em hidrogéis pode-se aumentar a resistência a compressão em até 50% e a

capacidade de recuperar sua forma original (elasticidade) a partir da aplicação de forças externas, em até 80% em relação à sua altura original.

A combinação das propriedades do amido termoplástico com a nanocelulose poderão ser potencializadas quando unidas a outras substâncias, trazendo ainda mais vantagens para a utilização no manejo de solo, entrega controlada de medicamentos, remoção de contaminantes de solo e água etc., através do emprego de materiais inteligentes como os hidrogéis.

2.5 HIDROGÉIS DE CELULOSE

Os hidrogéis de celulose, quando em base polimérica hidrofóbica, possuem desvantagens, como baixa absorção de umidade devido à essa característica hidrofóbica da matriz utilizada, o que o torna um material de baixa qualidade. A utilização de outros polímeros hidrofílicos juntamente à celulose traz vantagens para o material que podem variar conforme a matriz polimérica utilizada, auxiliando na melhoria da transparência, propriedades mecânicas e comportamento de intumescimento (TENG BAN; MAHADIN; KARIM, 2021).

Na literatura são encontrados vários estudos promissores de desenvolvimento e aplicabilidade dos hidrogéis contendo celulose em sua composição (GUANCHACHALAPUD; SERNA-COCK; TIRADO, 2022; TENG BAN; MAHADIN; KARIM, 2021; WANG *et al.*, 2022).

Wang *et al.* (2022) apresentam em seu estudo a utilização de hidrogéis de nanocelulose nas áreas de armazenamento de energia e bioeletrônica. Trata-se de um hidrogel elástico, condutor e tolerante ao congelamento, que é mecanicamente resistente, reforçados por nanocelulose e com capacidade de intumescimento. Verifica-se ao longo de seu estudo que o módulo de tração e resistência mecânica do hidrogel aumentam conforme aumenta a porcentagem de nanocristais de celulose (NCCs) na composição do hidrogel, sendo essas propriedades mecânicas melhoradas sem que haja prejuízos para a tenacidade do material.

No entanto, com o aumento da porcentagem de NCCs na composição do hidrogel, ocorre o aumento da rigidez e tenacidade, devido às propriedades mecânicas do NCC transferido para a matriz de álcool polivinílico (PVA), bem como às interações químicas, como por exemplo as ligações de hidrogênio, que facilita a transferência de tensões no hidrogel (WANG *et al.*, 2022).

Guanha-Chalapudi, Serna-Cock e Tirado (2022) utilizaram nanofibrilas de celulose para reforçar o hidrogel acrílico para utilização na agricultura e fizeram a análise do comportamento mecânico e de intumescimento. A composição de 3% da nanocelulose na

estrutura do hidrogel aumentou a interação entre a nanofibrila da celulose e a matriz de acrilamida, favorecendo a estabilidade da rede polimérica. Ao encontrar a quantidade ideal de nanofibrila para a composição da estrutura do hidrogel visando a melhoria das propriedades mecânicas, garante-se a dispersão das nanofibrilas na rede polimérica de maneira adequada, resultando na obtenção de hidrogéis com maior resistência mecânica.

A dispersão uniforme de nanofibrilas celulósicas na estrutura do hidrogel garante que o material suportará cargas mais elevadas devido à forte adesão interfacial entre a cadeia polimérica quimicamente ligada aos grupos -OH das nanofibrilas (ZHOU *et al.*, 2011).

Também se observou que ao acrescentar nanocelulose em hidrogéis ocorre a melhoria da capacidade de intumescimento do hidrogel, aumentando a presença de grupos hidrofílicos, o que resulta na melhora da difusão de líquidos na matriz, resultando na formação de poros na estrutura, pois resulta na redução dos pontos de cruzamento do hidrogel e aumenta os vazios da rede, proporcionando a permeação de substâncias no interior do polímero (GUANCHACHALAPUD; SERNA-COCK; TIRADO, 2022).

Em outro estudo, nanocelulose oriunda de bagaço de cana-de-açúcar foi utilizada para obter hidrogel polimérico pelo grupo de pesquisa de Teng Ban, Mahadin e Karim (2021). A obtenção desse hidrogel se deu a partir da utilização do agente reticulante glutaraldeído (GA) e poli (vinil álcool) (PVA), sendo estes utilizados para a estabilização e melhoria do intumescimento da celulose. O grau de intumescimento do hidrogel melhora com a presença do glutaraldeído e do PVA.

O glutaraldeído é utilizado como agente reticulante de celulose pois confere a ela resiliência e estabilidade dimensional. Ele consiste em um grupo funcional CHO, responsável pela reticulação com a celulose, capazes de formar uma rede hidrofílica tridimensional via ligação covalente a diferentes moléculas da celulose (TENG BAN; MAHADIN; KARIM, 2021).

Durante o processo de reticulação do hidrogel de bagaço de cana-de-açúcar com glutaraldeído, os grupos aldeído do GA e os grupos hidroxila da celulose foram consumidos, o que foi observado através da análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A análise de FTIR mostrou que o processo de reticulação foi bem-sucedido (TENG BAN; MAHADIN; KARIM, 2021).

Em relação ao grau de intumescimento, Teng Ban, Mahadin e Karim (2021) observaram que a utilização de GA aumenta esse grau, sendo esse resultado explicado pelo hidrogel ter apresentado uma redução em sua cristalinidade após ocorrer a reação de reticulação, tornando-

o mais amorfo, contribuindo para que haja uma maior capacidade de absorção de água, resultando no aumento do grau de intumescimento do hidrogel.

Sartika *et al.* (2021) utilizaram nanocristais de celulose extraída de fibra de sumaúma (*Ceiba pentandra*) para o reforço de hidrogel de alginato. A fibra de sumaúma é considerada uma boa fonte de obtenção de celulose, visto que possui aproximadamente 69 % de celulose em sua composição e após branqueamento e hidrólise química, pode atingir 71 % de cristalinidade e estabilidade térmica com temperatura máxima de degradação de aproximadamente 300 °C, o que a caracteriza como um bom reforço para compósitos poliméricos. Ao ser acrescentada em hidrogel de alginato, traz melhorias às propriedades mecânicas, ficando evidenciado pelo aumento da dureza e tensão de compressão. Apesar disso, o teor de água e sinérese (liberação ou expulsão de líquido do gel) diminuíram.

Como verificado até o momento, o estudo de compósitos poliméricos que sejam ambientalmente favoráveis tem sido uma crescente no meio acadêmico e a utilização de polissacarídeos apresenta grande potencial de aplicabilidade, por se tratar de um material abundante e ambientalmente amigável, como a celulose (SARTIKA *et al.*, 2021).

2.6 SÍNTESE DE HIDROGÉIS

Thivya, Akalya e Sinija (2022) relatam que para cada aplicação específica de hidrogéis, existem métodos específicos para sua síntese e que elas resultam em diferentes propriedades químicas, mecânicas, densidades, biodegradação, interações biológicas e ambientais.

A síntese do hidrogel pode ocorrer por meio da reticulação das cadeias poliméricas, onde a reticulação representa a formação da ligação entre duas cadeias poliméricas, obtendo uma solução de polímero no estado de “gel” (sólido) restringindo o movimento da cadeia de polímero. Existem três métodos principais de reticulação empregados na síntese de hidrogel: reticulação física, reticulação química e reticulação por radiação. As propriedades dos hidrogéis, como inchaço, resistência mecânica, elasticidade e cinética de liberação dependem fortemente da natureza e do grau de reticulação (THIVYA; AKALYA; SINIJA, 2022).

A seguir serão apresentados os métodos de reticulação física e química para a obtenção de hidrogéis.

2.6.1 Reticulação física

A formação dos hidrogéis fisicamente reticulados ocorre através de forças secundárias, incluindo as ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e interações físicas entre componentes de hidrogel, como as eletrostáticas, hidrofóbicas e químicas supermoleculares (SHOJAEIARANI; BAJWA; SHIRZADIFAR, 2019).

Os hidrogéis formados por reticulação física são reversíveis, devido a mudanças de conformação causadas por ligações não covalentes, como forças atrativas entre redes poliméricas, que podem ser induzidas por uma variedade de métodos, como aquecimento ou resfriamento de solução polimérica, interação iônica, coacervação complexa e ligação de hidrogênio (LIU *et al.*, 2022; THIVYA; AKALYA; SINIJA, 2022).

Estímulos externos podem induzir as interações entre as cadeias poliméricas, como pH, pressão, temperatura, radiação, campo elétrico, campo magnético e forças iônicas dos componentes do hidrogel, além de controlar a transição de fase em hidrogéis fisicamente reticulados (SHOJAEIARANI; BAJWA; SHIRZADIFAR, 2019; THIVYA; AKALYA; SINIJA, 2022).

A desvantagem das junções físicas temporárias é que geralmente se obtém produtos com propriedades mecânicas de alongamento e compressão inferiores aos hidrogéis químicos, visto que a quantidade de ligações cruzadas interfere diretamente na estabilidade da estrutura 3D (LIU *et al.*, 2022).

2.6.2 Reticulação química

Os hidrogéis quimicamente reticulados são obtidos através da mistura entre o principal componente do hidrogel com grupos funcionais reativos complementares, que são oriundos de agentes reticulantes (SHOJAEIARANI; BAJWA; SHIRZADIFAR, 2019).

Pode-se classificar esses hidrogéis em duas categorias: hidrogéis homopolímeros, que têm a estrutura formada por um único tipo de unidade monomérica que se repetirá por todo o hidrogel e os hidrogéis copolímeros, que são sintetizados usando polissacarídeos juntamente com unidades sintéticas (KUNDU *et al.*, 2022).

A reticulação química é irreversível e mais estável, se comparada à reticulação física, ou seja, não se dissolve em água sem clivar ligações covalentes, sendo que a reticulação irá ocorrer por polimerização de radicais livres, esterificação, adição, condensação etc. (KUNDU *et al.*, 2022; THIVYA; AKALYA; SINIJA, 2022).

No método de polimerização por radicais livres, amplamente utilizado para fabricar a rede de hidrogel quimicamente reticulada, as ligações covalentes podem ser construídas entre monômeros de vinil. Para a realização desse método uma quantidade variada de monômeros e iniciadores são misturados em solução aquosa, onde radicais livres são gerados dando início à reação de polimerização por sistemas de indução química, por exemplo, fotopolimerização ultravioleta (UV), iniciadores térmicos (por exemplo, persulfato de amônio e peróxido de benzoíla), sistemas induzidos redox (Na_2SO_3 e bissulfito) e nitrato de cério (LIU *et al.*, 2022).

Hidrogéis podem ser formados também através do método de enxerto, que consiste na polimerização de um monômero na espinha dorsal de um polímero pré-formado, ativando-o com um iniciador. O enxerto químico envolve a adição de um reagente químico que ativa a estrutura macromolecular do polímero (THIVYA; AKALYA; SINIJA, 2022).

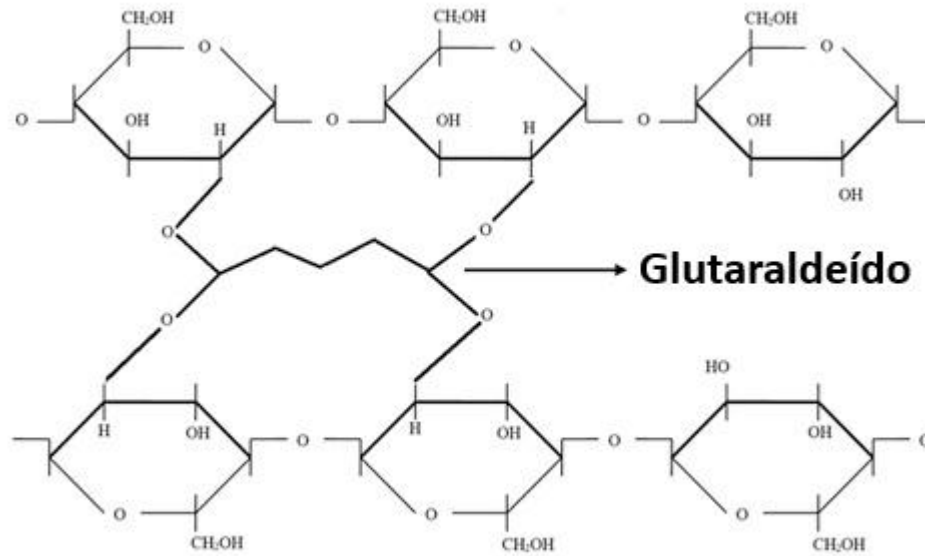
Por meio de reação de condensação também é possível obter hidrogéis químicos, que possuem ligações amida em suas ligações cruzadas, que são formadas quando grupos hidroxila ou amina na espinha dorsal dos polímeros reagem com ácidos carboxílicos ou seus derivados (THIVYA; AKALYA; SINIJA, 2022).

Conforme citado por Gonenc e Us (2019) muitos reagentes químicos podem ser utilizados para a reticulação como, por exemplo, o trimetafosfato de sódio (STMP), o tripolifosfato de sódio (STPP), a epiclorigrina (EPCH), o cloreto de fosforila (POCl_3), uma mistura de ácido adípico e anidrido acético, o diacrilato de tetraetilenoglicol, o fosfato monossódico, uma mistura de anidrido succínico e o acetato de vinila.

Para a formação de ligações covalentes no hidrogel de amido pode-se utilizar o glutaraldeído, um dialdeído alifático de cinco carbonos, que possui uma estrutura rígida sem grupos hidrofílicos. Portanto, quando reticula uma molécula, reduz o caráter hidrofílico dela (GONENC; US, 2019).

A reticulação do amido geralmente se dá pelo tratamento do amido granular com reagentes multifuncionais capazes de formar ligações éter ou éster com grupos hidroxila no amido. No caso da reação de reticulação do amido com glutaraldeído, irá ocorrer a adição nucleofílica de um grupo hidroxila ao grupo carbonila para formar ligações hemiacetais, conforme pode ser observado na Figura 7 (GONENC; US, 2019).

Figura 7 - Reação de reticulação do amido com glutaraldeído



Fonte: Adaptado de GONENC; US, 2019.

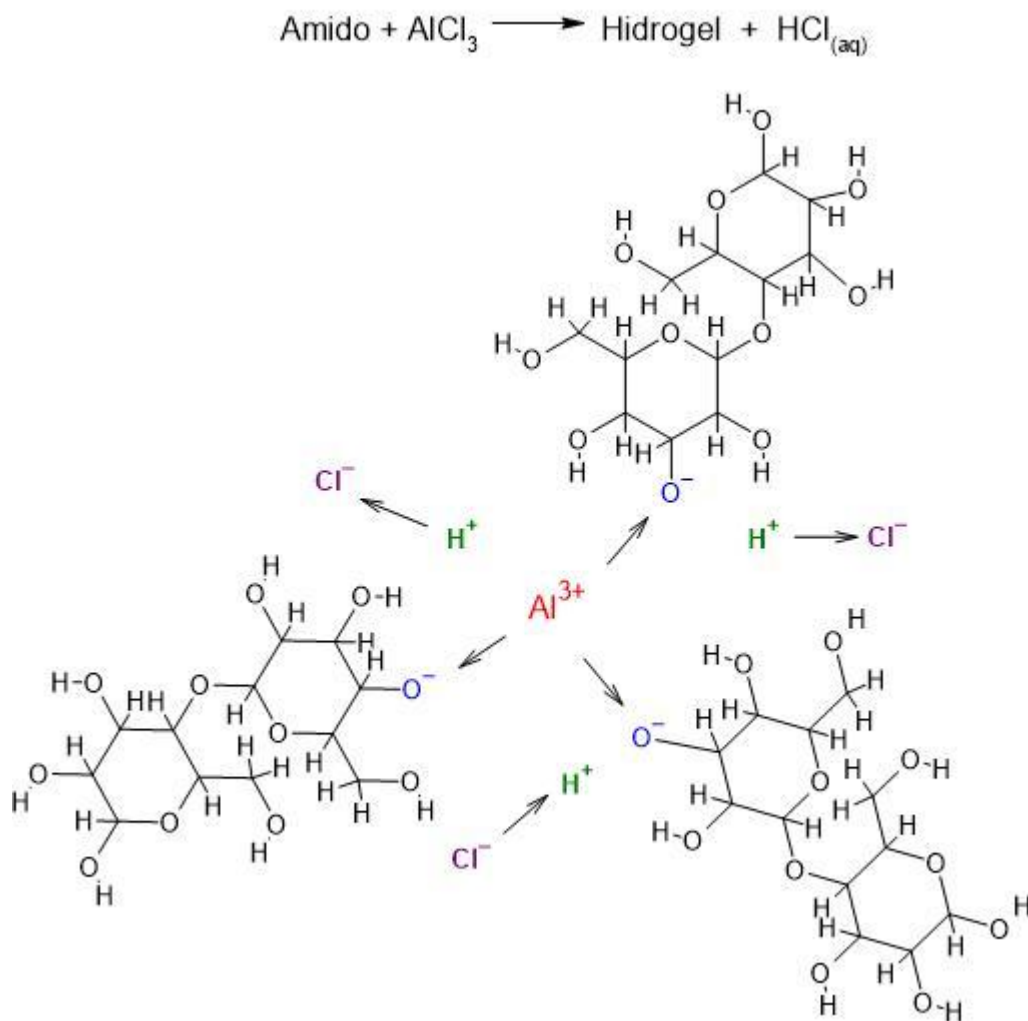
Outro tipo de hidrogel quimicamente obtido é o hidrogel iônico, formados por polissacarídeos reticulados com uma unidade iônica, utilizando-se juntamente um agente de reticulação (KUNDU *et al.*, 2022).

Segundo Pourjavadi, Harzandi e Hosseinzadeh (2005) a cinética de inchaço dos hidrogel é alterada quando em contato com soluções salinas aquosas de cloreto de lítio, cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de cálcio e cloreto de alumínio, havendo diminuição da capacidade de inchaço com o aumento da força iônica do meio. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de triagem de carga para cátions monovalentes, bem como à reticulação iônica para cátions multivalentes.

A utilização de cloreto de alumínio promove reticulação mais rápida na estrutura do hidrogel, devido aos íons Al^{3+} (OLIVEIRA CARDOSO *et al.*, 2017). Segundo Maiti *et al.* (2011), esse íon foi capaz de estabelecer múltiplas ligações com os grupos carboxila das cadeias de gelana, resultando em uma estrutura de gel mais forte.

Um esquema da reação de reticulação do amido com o cloreto de alumínio é apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Reação de reticulação do amido com cloreto de alumínio



Fonte: Autoria própria.

O hidrogel iônico pode ser do tipo catiônico ou aniônico, em que o catiônico apresenta boa propriedade de intumescimento em pH baixo porque suas cadeias podem se dissociar facilmente nesse pH, enquanto é vice-versa para hidrogéis aniônicos (KUNDU *et al.*, 2022).

Bhaladhare e Das (2022) em seu estudo, relatam que os hidrogéis quimicamente irreversíveis são viscoelasticamente estáveis, redes rígidas e mecanicamente robustas e que as propriedades físico-químicas de hidrogéis quimicamente reticulados dependem do grau de reticulação, composições de hidrogel e resposta a estímulos (sensibilidade ao pH, temperatura, luz, campo magnético etc.).

Os hidrogéis obtidos por esse método apresentam excelentes propriedades físicas e viscoelásticas e são usados para muitas aplicações, por exemplo, biomédicas, tecidos engenharia, produtos de cuidados pessoais e agricultura (BHALADHARE; DAS, 2022).

2.7 ALGUMAS APLICAÇÕES DE HIDROGÉIS

Os hidrogéis podem ser aplicados em produtos higiênicos, agricultura, sistemas de distribuição de medicamentos, vedação, desidratação de carvão, neve artificial, aditivos alimentares, produtos farmacêuticos, aplicações biomédicas, engenharia tecidual e medicamentos regenerativos, diagnóstico, curativo, separação de biomoléculas ou células e materiais de barreira para regular aderências biológicas e biossensores (AHMED, 2015).

Um levantamento de aplicações de hidrogéis foi realizado por Kundu *et al.* (2022) discute o uso na agricultura, na área biomédica, aplicando-o na cicatrização de feridas, como curativos e na engenharia tecidual; para a purificação de água, remoção de metais pesados e em supercapacitores ambientalmente benéficos.

Como verificado, as aplicações são variadas, então serão apresentadas nos tópicos abaixo algumas pesquisas relacionadas à áreas distintas com o objetivo de explanar a amplitude da utilização dos hidrogéis.

2.7.1 Aplicações na agricultura

A aplicação dos hidrogéis tem crescido devido suas propriedades únicas, incluindo alto desempenho mecânico e hidrofílico, podendo ser utilizado para diversas finalidades. Por exemplo, na agricultura, o desenvolvimento de tecnologias proporciona a melhoria da qualidade do solo e permite o seu gerenciamento através do uso de suprimentos inteligentes (agroquímicos, superabsorventes de liberação controlada ou lenta e biossorventes). Dentre os materiais com grande potencial de aplicação no setor agrícola estão os polímeros, que podem ser encontrados em forma de blendas, copolímeros, compósitos, nanocompósitos e mais recentemente em forma de hidrogéis (AOUADA *et al.*, 2011; KABIR *et al.*, 2018; LIU; HUANG, 2016; MILANI *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2011).

O uso desse material na agricultura tem se mostrado viável, conforme é apresentado em pesquisas já realizadas (KABIR *et al.*, 2018; MILANI *et al.*, 2017; PEREZ *et al.*, 2018).

A Tabela 2 baseia-se na tabela apresentada por Milani *et al.* (2017), trazendo também informações de agroquímicos utilizados em materiais de liberação lenta/controlada.

Tabela 2 - Agroquímicos e polímeros utilizados em materiais de liberação lenta/controlada

Agroquímico utilizado	Polímero utilizado	Referências
Ureia	Quitosana; Polihidroxibutirato (PHB), etilcelulose; Polietileno, acetato de polivinila, poliuretano, poli acrílico, poliácido lático.	HUSSAIN; DEVI; MAJI, 2012; COSTA <i>et al.</i> , 2013; AZEEM <i>et al.</i> , 2014.
KH ₂ PO ₄	Quitosana, goma gelana.	SABADINI; MARTINS; PAWLICKA, 2015.
NPK	Quitosana; Celulose, goma natural, breu, ceras; Parafinas, copolímeros de éster, compósitos de uretano, epóxi, resinas alquídicas, poliolefinas.	NOPPAKUNDILOGRAT; PHEATCHARAT; KIATKAMJORNWONG, 2015; LUBKOWSKI; GRZMIL, 2007; SENNA <i>et al.</i> , 2015.
CaH ₄ P ₂ O ₈	Quitosana	AHMAD; FERNANDO; UZIR, 2015.
KNO ₃	Quitosana; Quitosana- argila (montmorilonita); Xantana	MELAJ; DARAIO, 2014; SANTOS <i>et al.</i> , 2015; MESSA <i>et al.</i> , 2016.

Fonte: Adaptado de MILLANI (2017).

Milani *et al.* (2017) trazem em seu estudo um levantamento das possíveis aplicações de polímeros na agricultura, dando ênfase em um dos tópicos abordados aos hidrogéis poliméricos superabsorventes. Esse trabalho ainda traz uma tabela onde são listados polímeros já estudados para a aplicação em sistemas agrícolas, como a quitosana, o polihidroxibutirato, a etil celulose, o polietileno, o acetato de polivinil, o poliácido lático, o poliuretano, a poliacrilamida, o poliestireno, entre outros, estando entre os materiais citados o amido e a celulose.

Kabir *et al.* (2018), relatam que hidrogéis já foram utilizados em vários aspectos do sistema agrícola, visando a melhoria de propriedades do solo (permeabilidade, densidade, estrutura, textura, evaporação da água, taxa de filtração); para a liberação e transporte de agrotóxicos; para auxiliar no cultivo em áreas áridas e afetadas pela seca, entre outros.

Segundo Milani *et al.* (2017) a alta demanda por água doce, o aumento dos custos para a produção de agroquímicos e a conscientização populacional sobre os problemas ecológicos causados pelo mal uso dos recursos naturais e saturação/contaminação do solo, tornam importante o desenvolvimento de alternativas que sobressaiam às práticas insustentáveis.

Perez *et al.* (2018) relatam que o aumento pela demanda de alimentos resulta em um aumento no consumo de fertilizantes e pesticidas, resultando em muitos problemas ambientais como a eutrofização, acidificação do solo, contaminação da água e salinização do solo.

2.7.2 Outras aplicações

Também é crescente a utilização de hidrogéis na engenharia de tecidos, devido sua composição e estrutura que se assemelha à matriz extracelular natural, proporcionando migração, proliferação, diferenciação, neovascularização e biomineralização celular. Outra vantagem é a capacidade de absorver o exsudado da superfície da ferida e a sua capacidade de promover a proliferação de fibroblastos, a migração celular e a queratinização (HUTOMO *et al.*, 2023).

Os hidrogéis impressos em 3D desempenham importante papel para a produção de arcabouços para a aplicação em engenharia de tecidos. O desafio é a melhoria de suas propriedades mecânicas para essa aplicação, o que pode ser alcançada com a aplicação de compósitos poliméricos. Suas propriedades reológicas e mecanismos de reticulação são parâmetros importantes para a definição da capacidade de impressão 3D, havendo uma dependência da adequação das suas propriedades físico-químicas sob as condições transferidas para o equipamento de biofabricação, para assim garantir a qualidade do hidrogel impresso (TAJIK *et al.*, 2023).

Tavakoli *et al.* (2021) apresentam o desenvolvimento de um hidrogel híbrido de amido com nanocelulose revestido com carragenina para utilização como um material para controle de hemorragia. Comprova-se no estudo que o recobrimento do hidrogel trouxe melhorias para suas propriedades físicas e mecânicas, aumentando a resistência à compressão do hidrogel e estabilizando os poros da estrutura formada, com tamanhos menores, o que também contribuiu para o aumento da resistência mecânica do material. Foi verificado também que o material é atóxico, sendo compatível com o organismo humano e que promove a proliferação de fibroblastos. Devido às características que o hidrogel apresentou, considerando também sua taxa de intumescimento e taxa de degradação, ele apresenta propriedades mecânicas e atividade de coagulação sanguínea aprimoradas.

Ainda na área medicinal, Kundu *et al.* (2022) citam a utilização para a aplicação de insulina via oral. Geralmente, a insulina é aplicada na camada subcutânea através de injeções, o que traz desconforto e pode causar alguns danos ao tecido humano. A insulina não é aplicada diretamente via oral por ter um comportamento ácido que danifica o tecido gástrico do paciente. Então, introduzindo esse hormônio no hidrogel, que fará uma entrega controlada do medicamento torna a administração medicamentosa por via oral vantajosa.

Para a purificação de água, a utilização de hidrogéis é benéfica devido sua alta capacidade absorvente, visto que a substância poluente entra na rede do hidrogel de celulose ou quitina e interage com os grupos ($-NH_2$) e/ou hidroxila ($-OH$) do hidrogel por meio de complexação com o par isolado ou atração eletrostática, valores de pH apropriados. Outra característica importante do hidrogel que favorece o processo de purificação é sua capacidade de adsorção de substâncias, devido sua característica hidrofílica e porosa (KUNDU *et al.*, 2022; SHEN *et al.*, 2016).

Wang *et al.* (2023) desenvolveram um mecanismo eficiente para purificação de água e aplicações movidas a energia solar. Utilizando hidrogéis com matriz de celulose obtidos de algodão, composto por partículas de sulfeto de cobre (CuS) fixadas à essa matriz, foi produzido um evaporador solar. Quando esse sistema é submetido à luz solar controlada, estabelece-se uma zona de aquecimento na superfície superior do hidrogel, o CuS pode absorver e conter de maneira eficiente luz em forma de calor, onde a rede hidrofílica do hidrogel de celulose proporciona um suprimento de água adequado e uma baixa entalpia de vaporização de água. O evaporador mostrou-se vantajoso devido sua ampla absorção de luz, conversão fototérmica eficiente, ativação de água suficiente, bom isolamento térmico, fornecimento adequado de água e resistência ao sal, com uma taxa de evaporação máxima de 2,2 kg/m²/h sob insolação total. Sua tecnologia pode ser aplicada tanto para a dessalinização quanto para a purificação de água e degradação de poluentes orgânicos (WANG *et al.*, 2023).

Li *et al.* (2022) desenvolveram um meio para a separação de água e óleo utilizando hidrogel em seu processo. O hidrogel obtido apresentou repelência ao óleo e afinidade à água quando exposto a essa combinação no ar, debaixo d'água e submerso em óleo. Devido sua característica de molhabilidade, a rede do hidrogel pode ser utilizada para a separação de água e óleo, sendo a eficiência de separação medida de 98%.

Este mesmo hidrogel foi capaz de separar partículas de corantes da água, devido sua super hidrofílicidade e grupos funcionais ativos, que permitiu que moléculas de corante dissolvidas em água fossem adsorvidas pelo hidrogel, mostrando sua eficiência para a

purificação da água. Também foi analisada sua performance para purificação diária de águas residuais por meio de destilação solar (LI *et al.*, 2022).

Como observado neste tópico, as aplicações dos hidrogéis são variadas e eficazes, devido suas características de tridimensionalidade, hidrofiliçidade, propriedades reológicas, mecânicas, entre outras, que podem variar conforme material e processo utilizado para sua obtenção. Dessa forma, torna o seu estudo importante para o desenvolvimento de novos materiais e métodos, buscando ampliar ainda mais a aplicabilidade e eficiência dos hidrogéis.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Obter hidrogéis preparados com amidos de diferentes fontes naturais (araruta, mandioca e milho), utilizando reticulação iônica, reticulação covalente, dupla reticulação, reticulação iônica com reforço de nanocelulose e dupla reticulação com reforço de nanocelulose e caracterizá-los para verificar suas propriedades físico-químicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar os hidrogéis de amido de araruta, mandioca e milho com reticulação iônica utilizando cloreto de alumínio como agente reticulante.
- Preparar os hidrogéis de amido de araruta, mandioca e milho reticulados covalentemente utilizando glutaraldeído.
- Preparar os hidrogéis de amido de araruta, mandioca e milho duplamente reticulados utilizando glutaraldeído.
- Preparar os hidrogéis ionicamente reticulado e duplamente reticulado com reforço de nanofibrilas de celulose utilizando persulfato de potássio.
- Caracterizar os amidos através de FTIR, massa molar viscosimétrica, DSC para determinação de teor de amilose, MEV, TG e DTG.
- Caracterizar os hidrogéis através de FTIR, TG e DTG, MEV e DRX.
- Verificar a capacidade de intumescimento dos hidrogéis.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Foram utilizados amido de araruta nativa (*Maranta arundinacea Linn*) doado pelo grupo de pesquisa da Prof. Dr. Farayde Matta Fakhouri (Universidade Politécnica da Catalunha - UPC), amido de mandioca comercial da marca Pinduca® e amido de milho comercial da marca Yoki®. A goma xantana utilizada foi comprada à granel em loja cerealista. As nanofibrilas de celulose utilizadas foram fornecidas pela empresa Suzano Papel e Celulose e trata-se de dispersão aquosa de celulose nanofibrilada, concentração de aproximadamente 3%, obtida de polpa kraft branqueada de eucalipto.

4.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram: Cloreto de Alumínio Hexahidratado, ReagentPlus®, grau de pureza 99%, massa molar 241,43 g/mol, da marca Sigma-Aldrich; Glutaraldeído, Grade II, solução de 25% em água, massa molar 100,12 g/mol, da marca Sigma-Aldrich e Persulfato de Potássio, reagente padrão American Chemical Society (ACS), grau de pureza $\geq 99.0\%$, massa molar 270,32 g/mol, da marca Sigma-Aldrich.

4.3 EXPERIMENTAL

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram realizados dois processos para a obtenção dos hidrogéis. O Processo 2 trata-se de melhorias de etapas realizadas no Processo 1, estudo da reticulação covalente, bem como a aplicação do método para o amido de milho, não estudado no primeiro processo.

4.3.1 Processo 1

A metodologia do Processo 1, utilizada para a obtenção das amostras de hidrogéis, está descrita nas próximas etapas. O mesmo procedimento foi realizado com os amidos de araruta e mandioca. Os procedimentos empregados nas etapas descritas a seguir foram baseados na metodologia previamente descrita na literatura (OLIVEIRA CARDOSO *et al.*, 2017). O fluxograma da metodologia é apresentado no Apêndice A.

4.3.1.1 Retrogradação do amido

Para a retrogradação do amido utilizou-se 5 % de amido puro em 95 % de água destilada. A mistura foi agitada mecanicamente por 30 minutos a 80 °C, sendo a temperatura definida considerando o estudo de Kadam, Tiwari e O'donnell (2015). A seguir, foi colocada em autoclave a 120±2 °C sob 1 bar de pressão por 15 minutos. Após processo de autoclavagem, o material foi deixado em uma geladeira a 4 °C para resfriamento e estabilização pelo período de 8 dias.

4.3.1.2 Suspensão de amido e goma xantana

Foi preparada suspensão aquosa de goma xantana de concentração 1 %, com 1g da goma e 99 mL de água destilada sob agitação mecânica a 80 °C por 20 minutos. Essa dispersão foi adicionada ao amido retrogradado obtido conforme procedimento do item 4.3.1.1 e agitada mecanicamente por 25 minutos a temperatura ambiente. As amostras foram secas em estufa a 50 °C.

4.3.1.3 Obtenção de hidrogel de amido por reticulação iônica

A solução de cloreto de alumínio (AlCl_3) de concentração 0,04 mol/L foi preparada com 0.5 g de soluto e 100 mL de água destilada. A solução de AlCl_3 foi adicionada à dispersão preparada no item 4.3.1.2 e mantida sob agitação mecânica por 30 minutos em temperatura ambiente. Após esse processo, a amostra foi seca em estufa a 37 °C.

4.3.1.4 Obtenção de hidrogel de amido por dupla reticulação

Foi preparada solução de glutaraldeído na proporção 1:20 (v/m), ou seja, 1 mL de glutaraldeído para 20 g do hidrogel seco obtido no item 4.3.1.3 em 25 mL de água destilada e agitou-se mecanicamente por 20 minutos em temperatura ambiente. A dispersão foi colocada para secar na estufa a 37 °C.

4.3.1.5 Obtenção de hidrogel amido/NFC por reticulação iônica

Foram medidos 20 g da dispersão do item 4.3.1.2 e adicionado a 50 mL de água destilada e agitado por 10 minutos a 60 °C. Após, foi adicionado 0,15 g de persulfato de potássio e agitado por 10 minutos a 60 °C. Foram pesados 2 g de gel de NFC, adicionados à dispersão de amido gelatinizado e mantido sob agitação por 20 minutos a 60 °C, em seguida, foi adicionado 0,5 g de cloreto de alumínio em 50 mL de água destilada e essa solução foi adicionada à dispersão de amido/NFC, agitando por 30 minutos a temperatura ambiente. A amostra foi seca em estufa a 37 °C.

4.3.1.6 Obtenção de hidrogel amido/NFC por dupla reticulação

Foi preparada solução de glutaraldeído na proporção 1:20 (v/m), ou seja, 1 mL de glutaraldeído para 20 g do hidrogel seco obtido no item 4.3.1.5 em 25 mL de água destilada e agitou-se mecanicamente por 20 minutos em temperatura ambiente. A dispersão foi colocada para secar na estufa a 37 °C.

4.3.2 Processo 2

A metodologia do Processo 2, utilizada para a obtenção das amostras de hidrogéis, está descrita nas próximas etapas. O mesmo procedimento foi realizado com os amidos de mandioca, araruta e milho. O fluxograma da metodologia é apresentado no Apêndice B.

4.3.2.1 Retrogradação do amido

Para a retrogradação do amido utilizou-se 10 % de amido em 90 % de água destilada. A mistura foi agitada mecanicamente por 30 minutos a 65 °C, sendo o ajuste da temperatura em relação ao processo 1, definida considerando o estudo de Kadam, Tiwari e O'donnell (2015). A seguir, foi colocada em autoclave a 120 ± 2 °C sob 1 bar de pressão por 15 minutos. Após processo de autoclavagem, o material foi deixado em uma geladeira a 4 °C para resfriamento e estabilização pelo período de 8 dias.

4.3.2.2 Suspensão de amido e goma xantana

Foi preparada suspensão aquosa 2 % de goma xantana em água destilada sob agitação mecânica a 65 °C por 20 minutos. A dispersão de goma xantana foi adicionada ao amido retrogradado obtido conforme procedimento do item 4.3.2.1 e agitada mecanicamente por 25 minutos a temperatura ambiente. Essa amostra obtida foi dividida em 4 partes.

4.3.2.3 Obtenção de hidrogel de amido por reticulação covalente

Foi preparada solução de glutaraldeído na proporção 1:20 (v/m) considerando 25 % da massa obtida no item 4.3.2.2 em 12,5 mL de água destilada. A mistura foi agitada mecanicamente por 10 minutos a temperatura ambiente. Após, a amostra foi seca em estufa a 40 °C.

4.3.2.4 Obtenção de hidrogel de amido por reticulação iônica

Para essa etapa, 50 mL da solução de cloreto de alumínio (AlCl_3) foi utilizada na concentração de 0,04 mol/L. A solução de AlCl_3 foi adicionada à 75 % da dispersão preparada no item 4.3.2.2 e mantida sob agitação mecânica por 30 minutos em temperatura ambiente.

4.3.2.5 Obtenção de hidrogel de amido por dupla reticulação

Foi preparada solução de glutaraldeído na proporção 1:20 (v/m) considerando 25% da massa obtida no item 4.3.2.4 em 12,5 mL de água destilada. A mistura foi agitada mecanicamente por 10 minutos a temperatura ambiente. Metade da dispersão obtida foi colocada para secar na estufa a 37 °C, a outra metade foi reservada para a obtenção do hidrogel com nanocelulose.

4.3.2.6 Obtenção de hidrogel amido/NFC por dupla reticulação

50 % da massa obtida na etapa 4.3.2.5 foi dissolvida em 50 mL de água destilada e agitada por 10 minutos a 60 °C. Juntou-se 0,3 g de persulfato de potássio e agitou-se por mais 10 minutos a 60 °C. Após esse tempo, foi acrescentado 2 g da dispersão de nanocelulose e agitado por 20 minutos a 60 °C. Foi acrescentado 0,5 g de cloreto de alumínio e agitado por 10

minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, foi acrescentado 0,3 mL de glutaraldeído e agitado por 10 minutos a temperatura ambiente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Determinação de teor de amilose via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A metodologia aplicada para a determinação de teor de amilose via DSC baseou-se em Kugimiya e Donovan (1981), Mestres *et al.* (1996), com adaptações realizadas por Teixeira *et al.* (2005).

Foi utilizado um equipamento TA Instruments modelo Discovery 25 equipado com um refrigerador RCS90. O amido foi mantido em estufa de secagem durante 24 horas a 80 °C. A água utilizada na preparação da dispersão foi coletada do equipamento de osmose reversa.

Foi utilizada uma balança de precisão para quantificar três miligramas (3 mg) de amido nativo seco e misturar em solução de 10 µL de volume contendo 2 % m/m de L- α -Lisofosfatidilcolina (LPC) com água deionizada. A mistura foi inserida diretamente no cadinho de alumínio hermeticamente selado para o ensaio. Armazenou-se as amostras por 1 hora. A amostra de referência possuía somente 10 µL de água deionizada em cadinho de alumínio hermeticamente selado. O experimento foi realizado sob as seguintes condições: de 25 até 200 °C sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e isoterma de 2 minutos, seguida de um resfriamento até 25 °C sob taxa de resfriamento de 5 °C/min e isoterma de 5 minutos, com posterior rampa de reaquecimento e resfriamento nas mesmas condições (TEIXEIRA *et al.*, 2005). Empregou-se N₂ como atmosfera inerte em fluxo de 300 mL/min.

Para o cálculo da porcentagem de amilose, foi utilizada a equação 1:

$$\% \text{ amilose} = \frac{\Delta_H \text{ amostra}}{\Delta_H \text{ padrão}} \times 100 \quad (1)$$

A entalpia (ΔH) padrão para amilose pura utilizada foi obtida através da literatura, sendo 22,1 J/g (VAN SOEST; ESSERS, 1997). Os valores de entalpia da curva obtida foram calculados pelo software TRIOS e a linha de base utilizada foi ajustada em consideração ao início e ao fim de cada pico a ser medido.

4.4.2 Massa molar viscosimétrica dos amidos

As dispersões de amido de mandioca, de araruta e de milho em água destilada foram preparadas em concentrações entre 0,025 e 0,250 g/50 mL de solução de 90% dimetilsulfóxido (DMSO)/10% água destilada (v/v) sob agitação magnética por 1 hora. Os tempos de eluição foram obtidos através de um viscosímetro Cannon-Fenske tamanho 100, posicionado em um banho termostático de água sob temperatura ambiente de 20 ± 2 °C.

As medidas de viscosidade das soluções foram determinadas pela comparação entre o tempo de escoamento (t) requerido para o escoamento de um dado volume de solução por um tubo capilar e o tempo de escoamento do solvente puro (t_0). Foi calculada a média das medidas de 3 tempos de cada amostra para obtenção dos valores de viscosidade relativa utilizando a equação 2:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

Onde:

η = viscosidade da solução polimérica

η_0 = viscosidade do solvente puro

A concentração das soluções não deve ser muito alta, pois dificulta a extrapolação para a dissolução infinita. Deve ser escolhida a concentração de modo que η/η_0 recaia entre 1,1 e 1,5.

A partir do cálculo da viscosidade relativa é possível realizar o cálculo da viscosidade específica, que é obtida pela equação 3:

$$\eta_{esp} = \eta_r - 1 = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad (3)$$

A viscosidade específica está relacionada ao quanto a viscosidade relativa se afasta da unidade e terá valores entre 0,2 e 0,6.

Após obter os valores de viscosidade específica, calcula-se a viscosidade reduzida através da equação 4:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (4)$$

Onde:

C = concentração em g/mL,

A equação acima foi utilizada para plotar o gráfico viscosidade reduzida versus concentração (g/mL) e os dados extrapolados a zero por regressão linear, onde o valor de viscosidade intrínseca $[\eta]$ é obtido pela intersecção. Esse valor está relacionado à concentração em (g/mL) e deve ser passado para litro para a determinação da massa molar viscosimétrica, devendo ser multiplicado por 10^3 e inserido na equação de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada (equação 5).

$$[\eta] = k (\overline{M}_v)^a \quad (5)$$

Onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, k e a são constantes obtidas para uma determinada combinação de polímero-solvente e \overline{M}_v é a massa molar viscosimétrica.

As constantes k e a utilizadas foram 0,59 mL/g e 0,29, respectivamente, conforme apresentado por Tran, Nguyen e Tran (2022).

Este método é descrito por Canevarolo (2019) e utilizado por diversos autores na literatura para medição de massas molares de diversos tipos de amido (CHAMBERLAIN; RAO, 2000; HARDING; ADAMS; GILLIS, 2016; MILLARD *et al.*, 1997; SALEMIS; RINAUDO, 1984).

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas por MEV, buscando a determinação do tamanho das partículas e os seus aspectos morfológicos. As amostras foram analisadas em microscópio de bancada modelo compacto TM3000 da marca Hitachi e a análise foi realizada a 5kV. As imagens medições de diâmetros foram feitas utilizando o *software* Gwyddion.

4.4.4 Espectroscopia na região de infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR)

Foi utilizado FTIR para identificação e determinação de grupos funcionais e as possíveis alterações das estruturas químicas das macromoléculas presentes em cada uma das amostras.

Para esse ensaio, foi utilizado o equipamento de FTIR da marca Perkin Elmer Spectrum, modelo Frontier, com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} , 16 *scans* em ATR e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.5 Termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada buscando obter as características sobre o comportamento de materiais diante de um aumento progressivo de temperatura, ou seja, analisar sua estabilidade térmica. Foi utilizado o equipamento da marca TA Instruments, Modelo Discovery TGA 55, com atmosfera dinâmica de Nitrogênio (N_2) fluxo de 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em uma faixa de temperatura de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$.

4.4.6 Difração de Raios-X (DRX)

As medições de difração de raio-x foram realizadas em um instrumento Shimadzu XRD-6100, com uma faixa de varredura de 5–45 $^{\circ}$ e uma velocidade de varredura de 2 $^{\circ}$ min^{-1} . Foi utilizado um tubo de raio-X de Cu operado a 40 kV e 30 mA.

4.4.7 Análise de intumescimento

Os hidrogéis com massas previamente medidas foram colocados em água destilada e suas massas medidas nos tempos: 5, 10, 15, 30, 45, 90, 120 e 180 minutos. O resultado da porcentagem de intumescimento foi calculado de acordo com a equação 6:

$$\% \text{Int} = \frac{mf - mo}{mo} \times 100 \quad (6)$$

Sendo:

mf = massa final

mo = massa inicial

4.5 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

As amostras de amido de araruta e mandioca foram identificadas conforme a Tabela 3, onde as siglas a seguir significam: ARA – araruta, MAN – mandioca, MIL – milho, G –

gelatinizada, RI – reticulação iônica, RC – reticulação covalente, DR – dupla reticulação, NFC – nanofibrilas de celulose, sem número – processo 1, com número 2 – processo 2.

Tabela 3 - Denominação das amostras utilizadas nesse trabalho.

Amostras				
Processo 1		Processo 2		
Araruta	Mandioca	Araruta	Mandioca	Milho
ARA	MAN	ARA	MAN	MIL
ARA-G	MAN-G	ARA-G	MAN-G	MIL-G
ARA-RI	MAN-RI	ARA-RI2	MAN-RI2	MIL-RI2
ARA-DR	MAN-DR	ARA-RC2	MAN-RC2	MIL-RC2
ARA_NFC-RI	MAN_NFC-RI	ARA-DR2	MAN-DR2	MIL-DR2
ARA_NFC-DR	MAN_NFC-DR	ARA_NFC-DR2	MAN_NFC-DR2	MIL_NFC-DR2

Fonte: Autoria própria.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

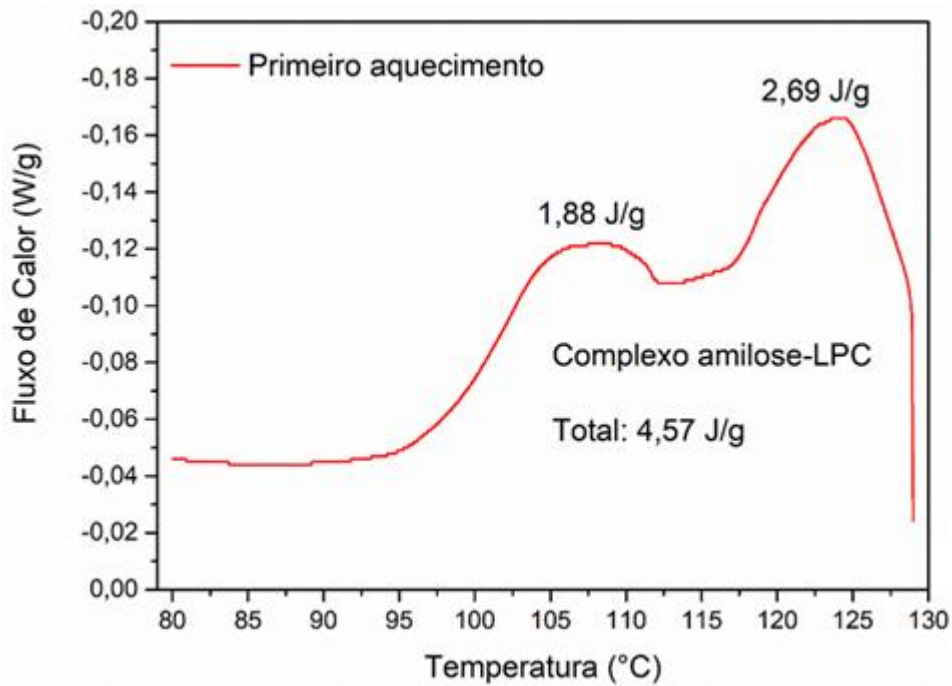
As amostras para obtenção dos hidrogéis foram obtidas através dos processos 1 e 2, sendo apresentados os resultados e suas discussões em tópicos separados apresentados neste capítulo, bem como as caracterizações dos amidos puros.

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA AS AMOSTRAS DE AMIDO PURO

5.1.1 Determinação de teor de amilose via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

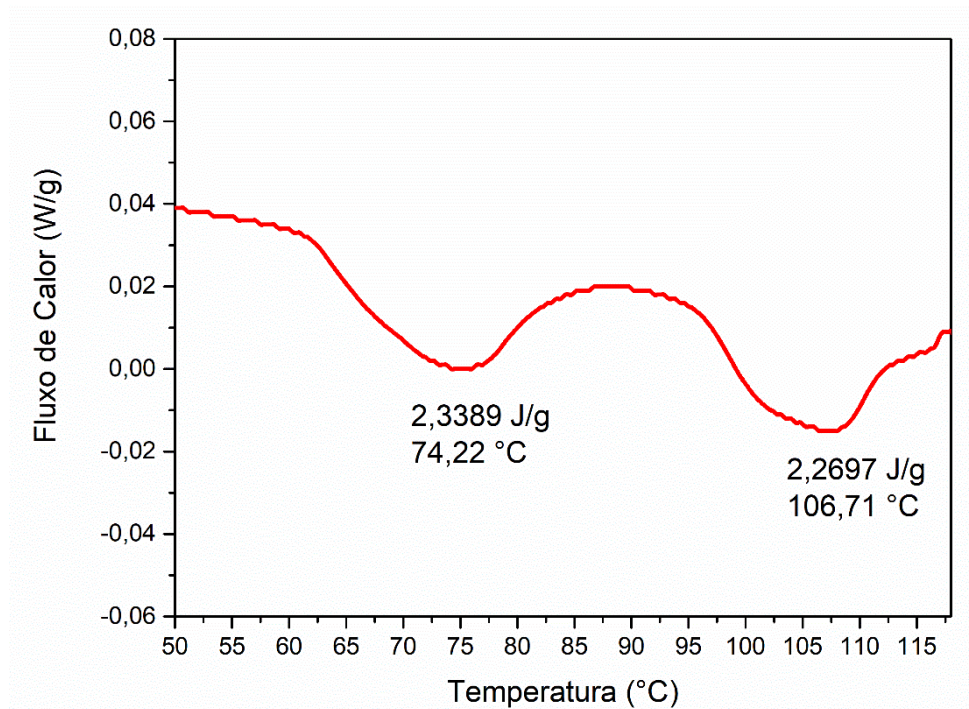
As Figuras 9, 10 e 11 apresentam as curvas de DSC das amostras de amido de mandioca (MAN), de araruta (ARA) e de milho (MIL) em solução 2 % de LPC.

Figura 9 - Curva de DSC de primeiro aquecimento para o complexo de amilose-LPC utilizado na quantificação do teor de amilose do amido de mandioca.



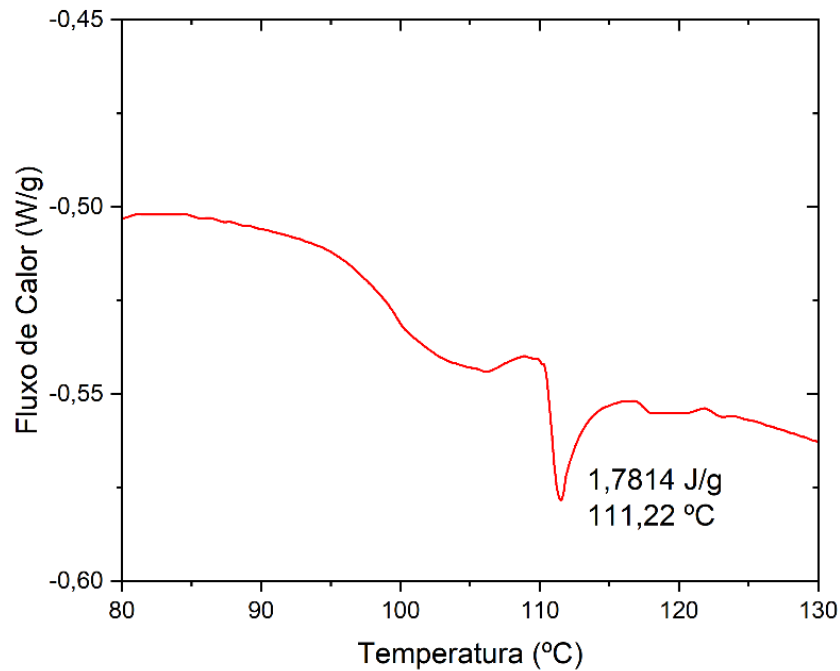
Fonte: Autoria própria.

Figura 10 - Curva de DSC de primeiro aquecimento para o complexo de amilose-LPC utilizado na quantificação do teor de amilose do amido de araruta.



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 - Curva de DSC de primeiro aquecimento para o complexo de amilose-LPC utilizado na quantificação do teor de amilose do amido de milho.



Fonte: Autoria própria.

Foi utilizada a Equação 1 para determinar a quantidade de amilose presente em todas as amostras de amido. Os valores de ΔH obtidos através das curvas de DSC para MAN, ARA e MIL foram de 4,57, 2,27 e 1,78 J/g, respectivamente. O ΔH padrão é 22,10 J/g, obtendo o teor de amilose de 20,67 % para a amostra de mandioca, 10,27 % para a araruta e 8,05 % para a de milho.

Segundo a literatura o teor de amilose do amido de mandioca é 16-20 % (TARIQUE *et al.*, 2022; TRAN; NGUYEN; TRAN, 2022), estando o valor obtido por esta análise de acordo com o valor encontrado nos estudos.

Os amidos podem ser obtidos de diversas fontes e por isso apresentam diferentes distribuições dos tamanhos dos grânulos, formas, teores de amilose e lipídios, distribuições dos comprimentos da cadeia na amilopectina e estruturas cristalinas (cristalinidades, tipos polimórficos, tamanhos dos cristais) (AHMAD *et al.*, 1999).

Segundo Ahmad *et al.* (1999) a proporção de amilose para amilopectina varia com a fonte de amido, mas é tipicamente 20:80, mas essa proporção pode variar conforme o tipo de amido analisado, por exemplo, o amido de milho apresenta cerca de 28 % de amilose em sua

estrutura, podendo ser concluído pelo resultado obtido nesta análise que o resultado do amido de milho está muito abaixo do encontrado na literatura.

Tarique *et al.*, (2022) relatam que o amido de araruta apresenta um teor de amilose mais elevado que outros amidos, sendo esse teor de 40,86 %. O baixo teor obtido pela análise de DSC pode estar relacionada com a amostra utilizada, que apresentava fibras do bagaço de amido de araruta junto aos grânulos de amido, visto que precisa estar o mais puro possível para ser analisado, o que pode ter interferido na obtenção de um valor mais preciso desse teor.

Ainda segundo Tarique *et al.*, (2022) o amido de araruta possui 38,1% de bagaço de fibras e essas fibras são mais grossas e longas se comparadas às fibras do bagaço da mandioca. Os grânulos de amido altamente organizados precisam ser decompostos para que se possa determinar as propriedades de macromoléculas individuais.

É importante analisar as proporções de amilose/amilopectina das estruturas dos amidos pois isso influencia as suas características, como textura, solubilidade, viscosidade, estabilidade, gelatinização, retenção de umidade, retrogradação e sinérese (KARAKELLE *et al.*, 2020).

5.1.2 Massa molar viscosimétrica dos amidos

A Tabela 4 apresenta os dados de tempo médio de eluição para cada concentração do amido de mandioca, bem como suas viscosidades relativa, específica e reduzida. Os resultados de viscosidade reduzida são utilizados para plotar o gráfico viscosidade versus concentração. Também é apresentado o resultado médio de eluição do solvente puro.

Tabela 4 - Tempos de Eluição do solvente e das soluções de amido de mandioca (MAN), viscosidade relativa, viscosidade específica e viscosidade reduzida

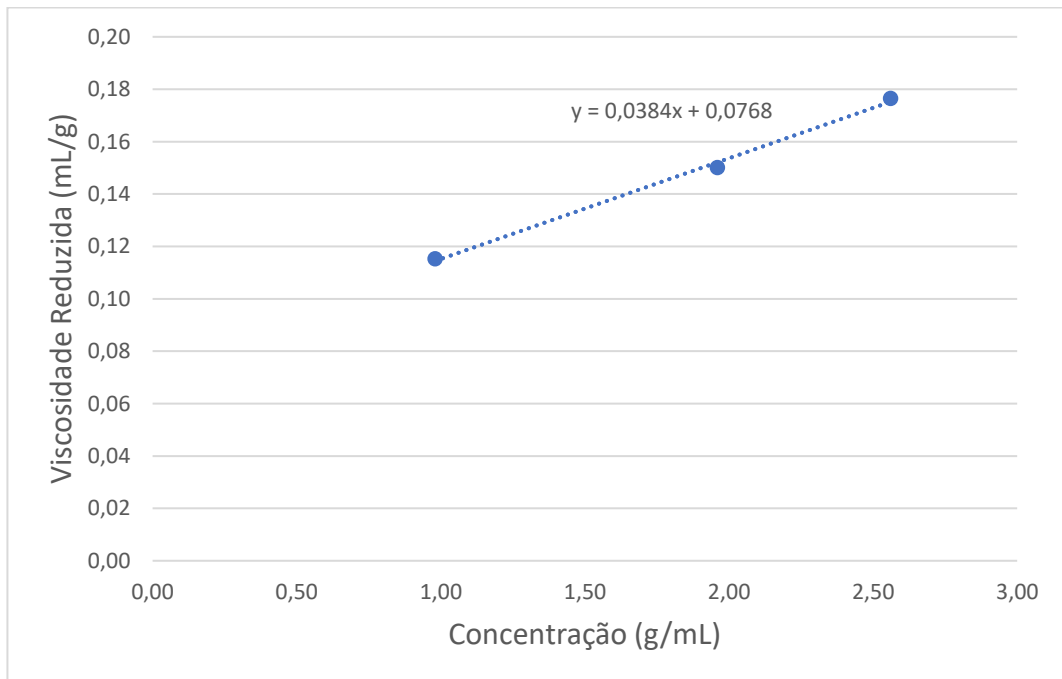
Concentração (g/mL)	Média (s)	Desvio Padrão (s)	Viscosidade Relativa	Viscosidade Específica	Viscosidade Reduzida
Solvente puro	151,87	0,17	-	-	-
0,98	169,01	0,68	1,11	0,11	0,12
1,96	196,53	1,34	1,29	0,29	0,15
2,56	220,47	2,70	1,45	0,45	0,18
3,02	282,33	0,70	1,86	0,86	0,28
4,20	385,80	1,87	2,54	1,54	0,37

Fonte: Autoria própria.

Segundo Canevarolo (2019), os valores de concentrações devem ser escolhidos de modo que os resultados de viscosidade relativa recaiam entre 1,1 e 1,5. Dessa maneira, para a plotagem do gráfico para a determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ do amido de mandioca, foram utilizadas as concentrações destacadas em azul na Tabela 4, sendo elas 0,98, 1,96 e 2,56 g/mL.

Na Figura 12 é apresentado o gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações, evidenciando a intersecção da regressão linear na fórmula $y = 0,0384x + 0,0768$, através da qual é possível determinar o valor da intersecção ao assumir o valor de $x = 0$, ou seja, concentração 0, determinando que a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é igual a 76,80.

Figura 12 - Gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações do amido de mandioca (MAN)



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$, constantes K e a e o valor da massa molar viscosimétrica de $1,96 \cdot 10^7$ g/mol, obtida através da fórmula de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada.

Tabela 5 – Valores de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica do amido de mandioca (MAN)

Viscosidade Intrínseca	76,80
K (mL/g)	0,59
a	0,29
M_v (g/mol)	$1,96 \times 10^7$

Fonte: A autoria própria.

Tran, Nguyen e Tran (2022) apresentam o resultado de $8,91 \pm 0,26 \cdot 10^7$ g/mol para M_v de amido de mandioca nativa, essa diferença de viscosidade entre o valor da literatura e o encontrado pode ser explicado pelos amidos serem de espécies de mandioca diferentes, apresentando variação na quantidade de amilose e amilopectina.

Millard *et al.* (1997) relatam que pequenas quantidades de partículas aglomeradas não solubilizadas totalmente podem influenciar diretamente nos valores de viscosidade, ocasionando resultados elevados.

A Tabela 6 apresenta os valores de tempo médio de eluição para cada concentração do amido de araruta e os valores de viscosidades relativa, específica e reduzida. Os resultados de viscosidade reduzida são utilizados para plotar o gráfico viscosidade versus concentração. Também é apresentado o resultado médio de eluição do solvente puro.

Tabela 6 - Tempos de Eluição do solvente e das soluções de amido de araruta (ARA), viscosidade relativa, viscosidade específica e viscosidade reduzida

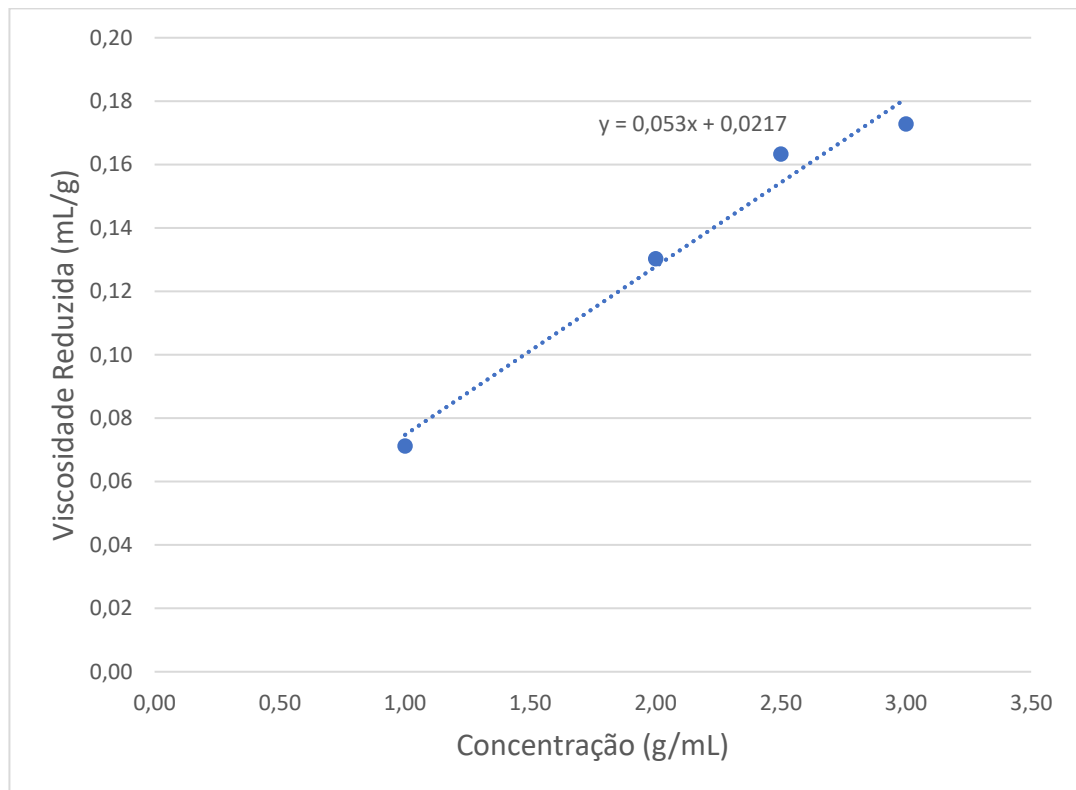
Concentração (g/mL)	Média (s)	Desvio Padrão (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade Específica	Viscosidade Reduzida
Solvente puro	151,87	0,17	-	-	-
1,00	162,68	4,28	1,07	0,07	0,07
2,00	191,45	0,82	1,26	0,26	0,13
2,50	213,86	1,24	1,41	0,41	0,16
3,00	230,60	4,37	1,52	0,52	0,17

Fonte: A autoria própria.

Assim como para o amido de mandioca, os valores de concentração utilizados para a plotagem do gráfico viscosidade reduzida versus concentração foram definidos levando em consideração os valores entre 1,1 e 1,5 (CANEVAROLO, 2019). As concentrações utilizadas foram 1,00, 2,00, 2,50 e 3,00 g/mL.

Na Figura 13 é apresentado o gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações, evidenciando a intersecção da regressão linear na fórmula $y = 0,053x + 0,0217$, através da qual é possível determinar o valor da intersecção ao assumir o valor de $x = 0$, ou seja, concentração 0, determinando que a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é igual a 21,70.

Figura 13 - Gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações do amido de araruta (ARA)



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 7 são apresentados os valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$, constantes K e a e o valor da massa molar viscosimétrica obtida através da fórmula de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada, sendo $0,025 \cdot 10^7$ g/mol.

Não foram encontrados valores de referência na literatura para a massa molar viscosimétrica do amido de araruta, impossibilitando um comparativo com o valor obtido nesta análise realizada.

Tabela 7 - Valores de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica do amido de araruta (ARA)

Viscosidade Intrínseca	21,70
K (mL/g)	0,59
a	0,29
Mv (g/mol)	0,025 x 10⁷

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 apresenta os valores de tempo médio de eluição para cada concentração do amido de milho e os valores de viscosidades relativa, específica e reduzida. Os resultados de viscosidade reduzida são utilizados para plotar o gráfico viscosidade versus concentração. Também é apresentado o resultado médio de eluição do solvente puro.

Assim como para os amidos de mandioca e de araruta, os valores de concentração utilizados para a plotagem do gráfico viscosidade reduzida versus concentração foram definidos levando em consideração os valores entre 1,1 e 1,5 (CANEVAROLO, 2019). As concentrações utilizadas foram 1,00, 2,00 e 3,00 g/mL, valores destacados em azul na Tabela 8.

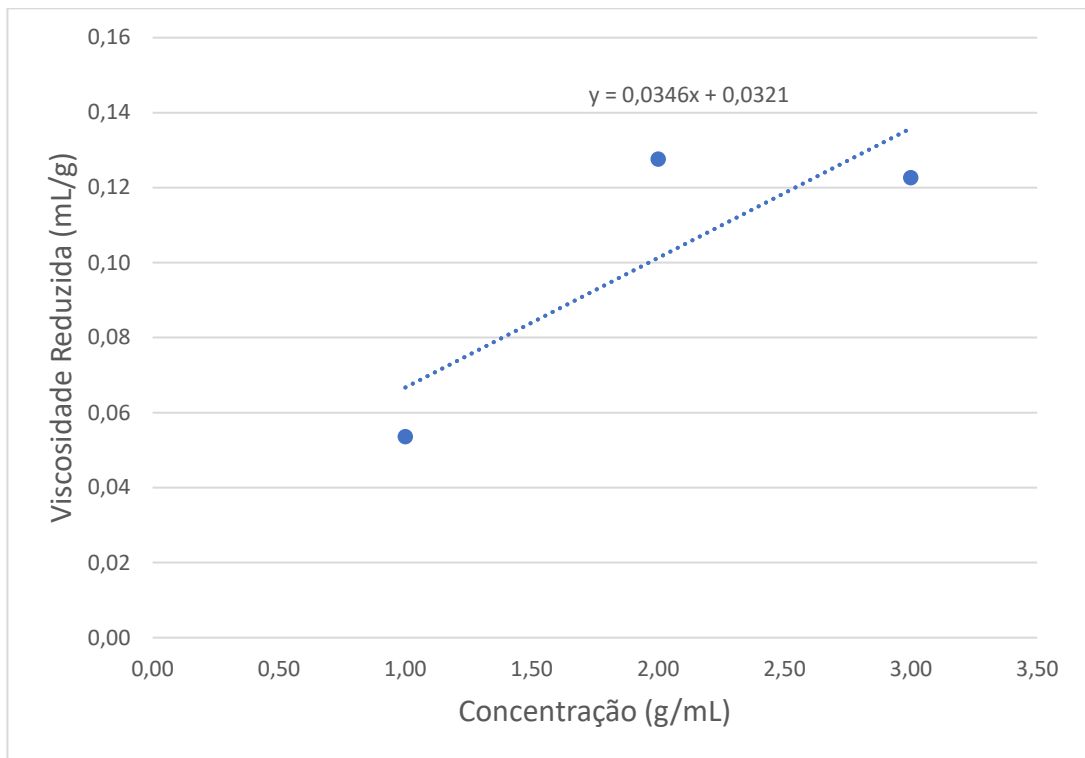
Tabela 8 - Tempos de Eluição do solvente e das soluções de amido de milho (MIL), viscosidade relativa, viscosidade específica e viscosidade reduzida

Concentração (g/mL)	Média (s)	Desvio Padrão (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade Específica	Viscosidade Reduzida
Solvente puro	151,87	0,17	-	-	-
1,00	160,00	0,12	1,05	0,05	0,05
2,00	190,63	0,19	1,26	0,26	0,13
3,00	207,75	0,79	1,37	0,37	0,12
4,00	285,36	5,13	1,88	0,88	0,22

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 14 é apresentado o gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações, evidenciando a intersecção da regressão linear na fórmula $y = 0,0346x + 0,0321$, através da qual é possível determinar o valor da intersecção ao assumir o valor de $x = 0$, ou seja, concentração 0, determinando que a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é igual a 32,10.

Figura 14 - Gráfico de viscosidade reduzida versus concentrações do amido de araruta (ARA)



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 9 são apresentados os valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$, constantes K e a e o valor da massa molar viscosimétrica obtida através da fórmula de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada, sendo $0,097 \cdot 10^7$ g/mol.

Tabela 9 - Valores de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica do amido de milho (MIL)

Viscosidade Intrínseca	32,10
K (mL/g)	0,59
a	0,29
M_v (g/mol)	$0,097 \times 10^7$

Fonte: Autoria própria.

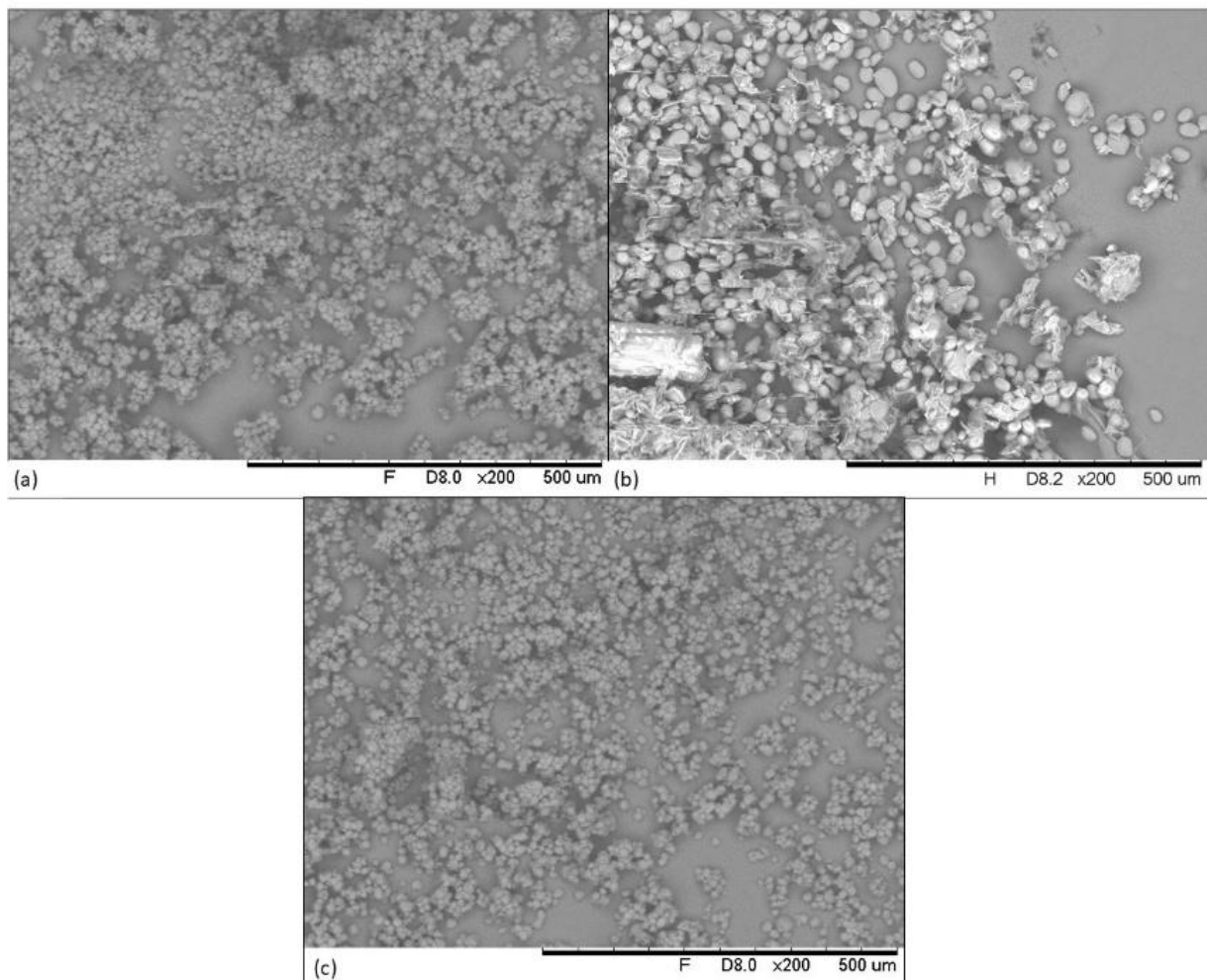
Ao comparar os valores de $[\eta]$ do amido de mandioca, o amido de araruta e o amido de milho, verifica-se que o amido de araruta apresenta um valor de viscosidade inferior, o que corrobora com o resultado obtido de teor de amilose, visto que amido com maior teor de amilose

possuem maior quantidade de estruturas granulares provavelmente devido à não completa ruptura ou gelatinização dos grânulos nativos de alta amilose (VAN SOEST; ESSERS, 1997).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos amidos

Na Figura 15 são apresentadas as micrografias eletrônicas obtidas através de MEV das amostras puras MAN, ARA e MIL.

Figura 15 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN, (b) ARA e (c) MIL (ampliação de 200x)



Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 15 (a) os grânulos de amido de mandioca puro (MAN), com diâmetro médio de 29 µm, valor que está de acordo com o intervalo de 4–45 µm descrito por Vamadevan e Bertoft (2015).

Já na Figura 15 (b), observa-se os grânulos de amido de araruta puro (ARA), com diâmetro médio de 38 μm , valor dentro da faixa entre 29 -126 μm descrita por Sandoval Gordillo *et al.* (2014).

Na Figura 15 (c), observa-se os grânulos de amido de milho puro (MIL), com diâmetro médio de 12 μm , valor próximo ao descrito por Horovitz *et al.* (2011), onde descrevem que os grânulos de amido de milho analisados via MEV, com medidas de diâmetros entre 8 e 10 μm .

O formato dos grânulos de MAN é mais esférico, enquanto alguns grânulos de ARA são ovalados, além de ser notada a presença de fibras de bagaço de araruta junto aos grânulos, já os grânulos de MIL aparentam ser parecidos com os de MAN. Segundo Méndez *et al.* (2022), que também estudaram amido de mandioca apresentando estrutura esférica e amido de banana apresentando estrutura ovalada, esses resultados são coerentes com a massa molar viscosimétrica obtida na seção anterior, visto que a morfologia pode ser relacionada com a viscosidade, evidenciando que a alta viscosidade da solução de amido favorece a formação de gotículas esféricas adquirindo a forma de granulados esféricos, já que as moléculas de amido podem se interligar ou se aglomerar.

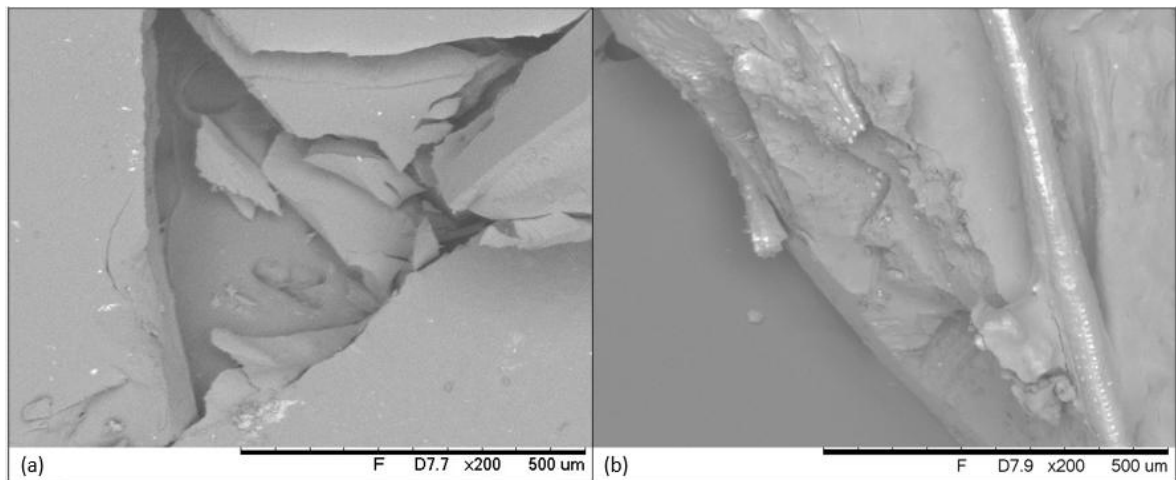
A araruta apresenta grânulos com formato irregular, semelhante ao encontrado em amido de banana, sagu e achira (Sandoval Gordillo *et al.*, 2014).

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS NO PROCESSO 1

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 16 a 20 são apresentadas as micrografias eletrônicas obtidas através de MEV das amostras gelatinizadas MAN-G e ARA-G, reticuladas ionicamente MAN-RI e ARA-RI, duplamente reticuladas MAN-DR e ARA-DR, com NFC reticuladas ionicamente MAN_NFC-RI e ARA_NFC-RI e com NFC duplamente reticuladas MAN_NFC-DR e ARA_NFC-DR, respectivamente.

Figura 16 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-G e (b) ARA-G (ampliação de 200x)



Fonte: Autoria própria.

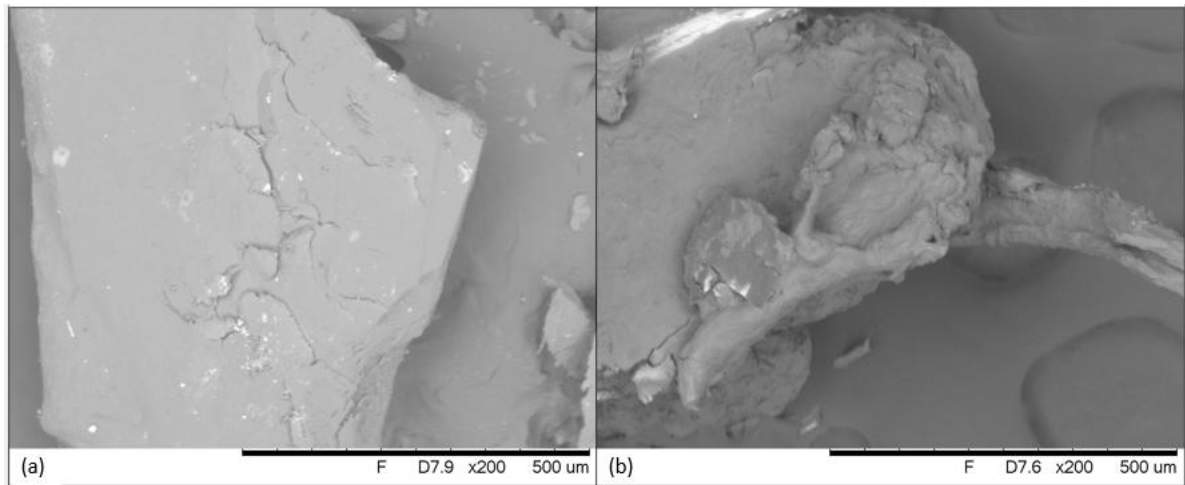
Após a gelatinização com goma xantana, verificou-se na Figura 16 que a amostra não apresentou mais granulação. Os grânulos de amido de mandioca e goma xantana (Figura 16 (a)) foram totalmente incorporados, estando as duas fases intimamente integradas, não sendo possível observar limites entre elas na amostra MAN-G (BAI *et al.*, 2015).

A estrutura da amostra MAN-G é mais densa, ou seja, apresenta uma estrutura compactada, assim como observado por Oliveira Cardoso *et al.* (2017). Esse comportamento pode ser explicado pela presença de amido retrogradado, que apresenta rede estrutural mais organizada e com menos poros, além da presença da goma xantana contribuir para o aumento da densidade do gel (OLIVEIRA CARDOSO *et al.* 2017).

A amostra ARA-G também apresentou total incorporação conforme pode ser observado na Figura 16 (b), também é observado a presença de fibra do bagaço de araruta residual, confirmando os resultados apresentados para a caracterização desse amido.

As amostras MAN-G e ARA-G foram submetidas ao processo de reticulação iônica (Figura 17 (a) e (b) respectivamente) e apresentam morfologia compactada assim como as amostras gelatinizadas, apresentando rede estrutural densa.

Figura 17 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-RI e (b) ARA-RI (ampliação de 200x)

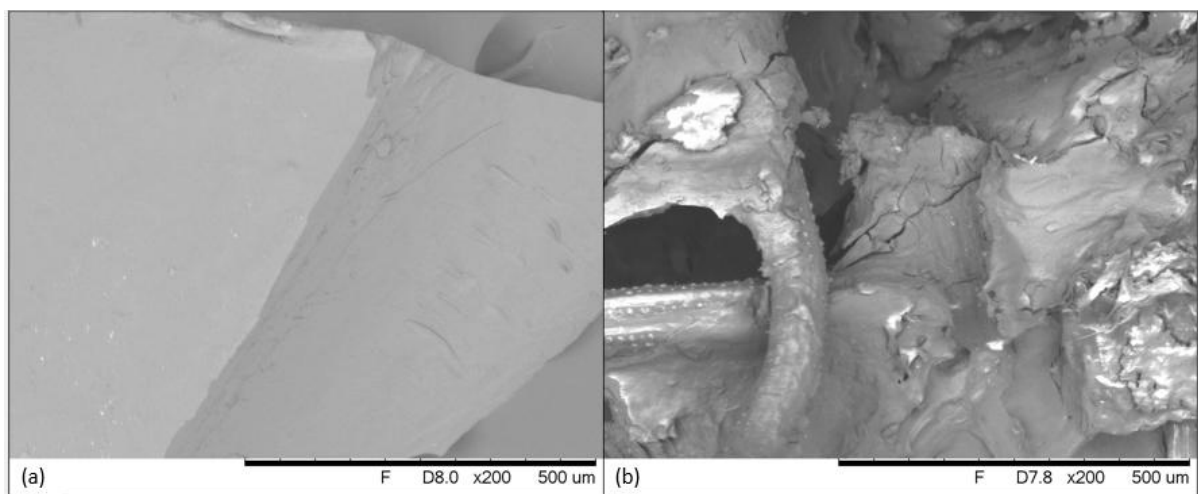


Fonte: Autoria própria.

A concentração de goma xantana influencia na densificação da amostra, visto que ela pode estabelecer fortes interações com os íons Al^{3+} . Comportamento similar foi observado por Oliveira Cardoso *et al.* (2017), onde explicam que devido a essas interações as moléculas em dupla hélice se agregam, formando zonas de junções que diminuem a repulsão eletrostática entre as cadeias, que se aproximam e originam uma rede mais compactada.

Na Figura 18 são apresentadas as micrografias das amostras MAN-DR (a) e ARA-DR (b).

Figura 18 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-DR e (b) ARA-DR (ampliação de 200x)



Fonte: Autoria própria.

Ao observar a Figura 18 (a), nota-se que a amostra MAN-DR apresenta uma superfície mais lisa e densa em locais com fratura, característica de material inflexível e rígido, enquanto a amostra MAN-RI (Figura 17 (a)) apresenta fratura mais rugosa, com escamações. Essa característica pode ser justificada pela introdução de ligações covalentes após a reticulação com glutaraldeído (OLIVEIRA CARDOSO *et al.* 2017).

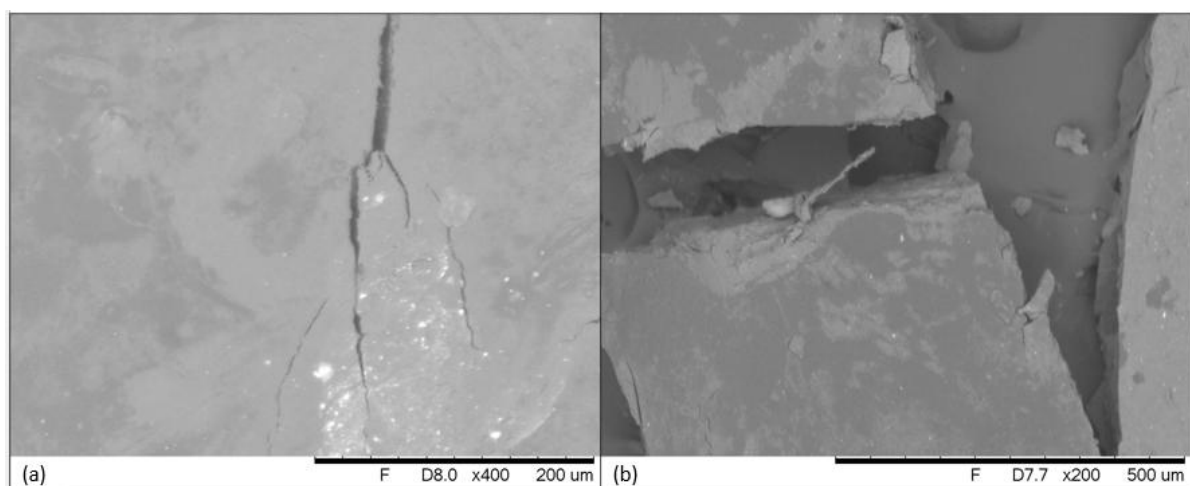
A reticulação entre os grupos hidroxila do polímero e os grupos aldeído do glutaraldeído levou à formação de estrutura tridimensional com cadeias menos móveis e arranjos mais organizados (OLIVEIRA CARDOSO *et al.* 2017; PHROMSOPHA; BAIMARK, 2014). Além disso, a amostra MAN-DR apresenta reticulação iônica (AlCl_3) e covalente ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), o que favorece a formação de redes poliméricas mais complexas (BERGER *et al.*, 2004; OLIVEIRA CARDOSO *et al.* 2017).

A amostra de ARA-DR não apresentou a mesma morfologia observada para MAN-DR, conforme visto na Figura 18 (b) a superfície da amostra não é lisa, embora também seja densa.

Nota-se claramente a presença das fibras de bagaço de araruta na amostra ARA-DR, a presença dessas fibras poderá influenciar em outras propriedades do hidrogel, como degradação térmica, intumescimento e resistência mecânica.

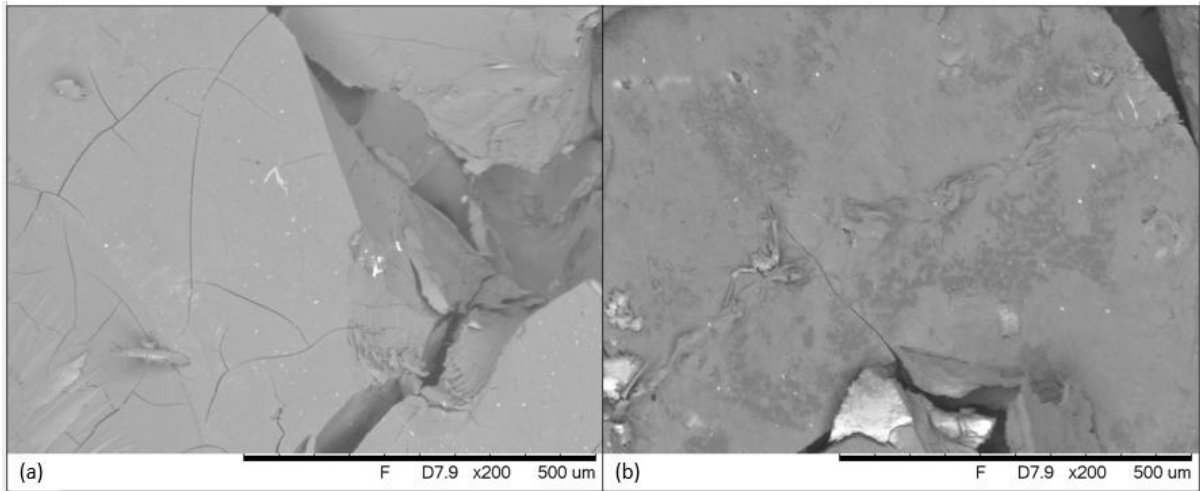
Pode-se observar a característica de distribuição das NFCs formando manchas mais escuras na superfície das amostras MAN_NFC-RI e ARA_NFC-RI (Figura 19 (a) e (b)) e MAN_NFC-DR e ARA_NFC-DR (Figura 20 (a) e (b)), onde aparentemente as NFCs não estão uniformemente dispersas na matriz de amido termoplástico, apresentando aglomeração, mesmo comportamento observado nos hidrogéis a base de NCCs obtidos por Das *et al.* (2021).

Figura 19 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN_NFC-RI e (b) ARA_NFC-RI (ampliação de 200x)



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN_NFC-DR e (b) ARA_NFC-DR (ampliação de 200x)



Fonte: Autoria própria.

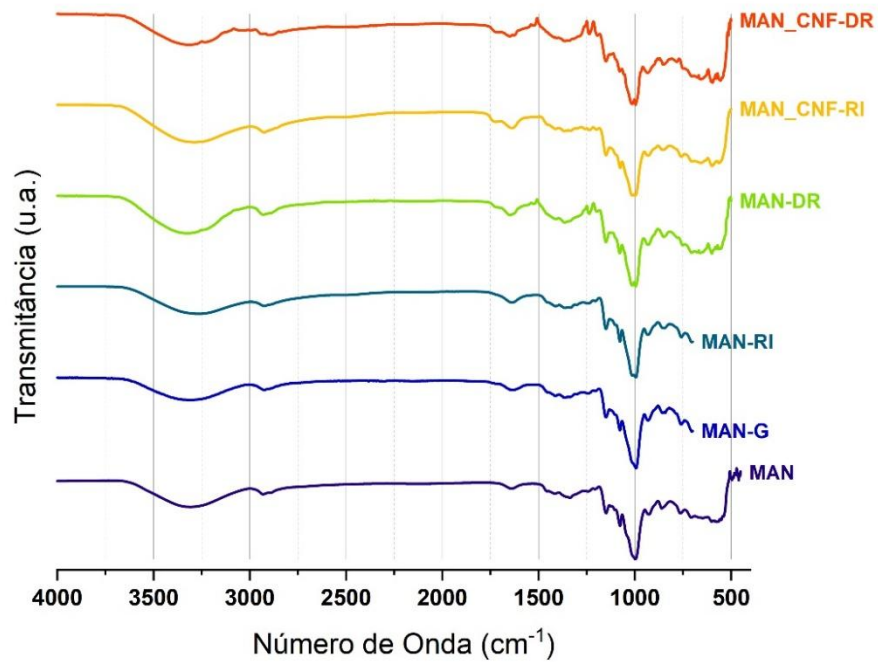
A nanocelulose tem tendência a aglomerar-se durante processo de obtenção e secagem, o que se deve à sua alta área superficial específica, alta energia superficial e presença de grupos hidroxilas na sua superfície, o que ocasiona ligações de hidrogênio extras entre as partículas (DAS *et al.*, 2021; HIETALA; MATHEW; OKSMAN, 2013; KHOSHKAVA; KAMAL, 2014; LEE *et al.*, 2019).

Observa-se na Figura 20 (a) e (b) que as amostras duplamente reticuladas apresentam superfície com trincas, estando esse aspecto relacionado à reticulação entre os grupos hidroxila do polímero e os grupos aldeído do glutaraldeído (OLIVEIRA CARDOSO *et al.* 2017; PHROMSOPHA; BAIMARK, 2014).

5.2.2 Espectroscopia na região de infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR)

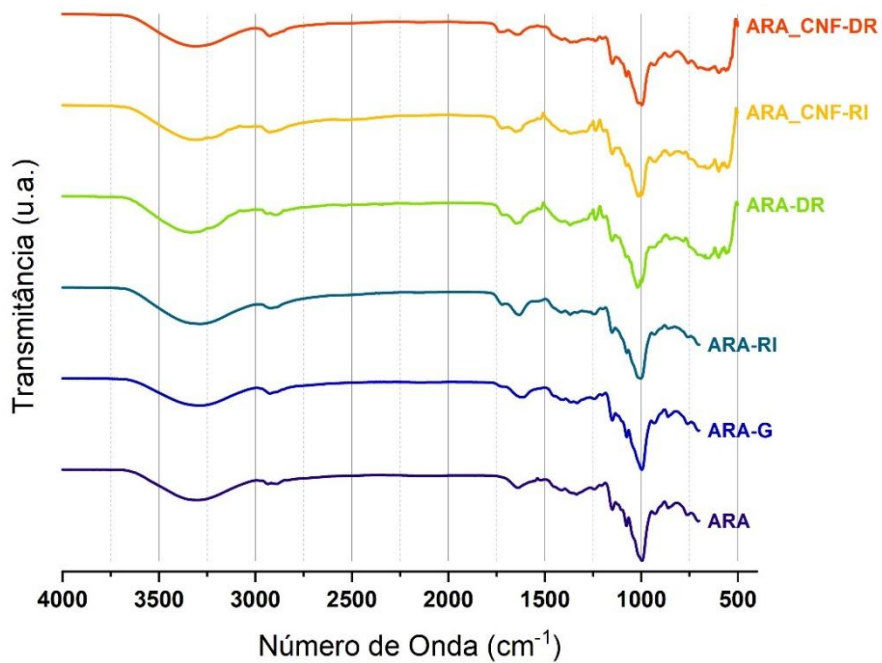
Os espectros de FTIR das amostras de amido de mandioca (MAN, MAN-G, MAN-RI, MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR) e amido de araruta (ARA, ARA-G, ARA-RI, ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR) são apresentadas na Figura 21 e 22 respectivamente.

Figura 21 - Espectros obtidos por FTIR das amostras MAN, MAN-G, MAN-RI, MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR



Fonte: Autoria própria.

Figura 22 - Espectros obtidos por FTIR das amostras ARA, ARA-G, ARA-RI, ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR



Fonte: Autoria própria.

A banda de aproximadamente 3320 cm^{-1} está presente em todas as amostras de amido de mandioca e araruta, atribuído à vibração de alongamento -OH da unidade de glicose (TARIQUE *et al.*, 2022; ZHONG *et al.*, 2013). É importante ressaltar que o poder de intumescimento dos hidrogéis depende diretamente da disponibilidade de grupos -OH livres (QAMRUZZAMAN; AHMED; MONDAL, 2022).

Observa-se também o pico em 2922 cm^{-1} que pode estar associado ao alongamento de C-H, e o pico em 1651 cm^{-1} pode ser atribuído ao alongamento de C-O (ZOU *et al.*, 2012).

Observa-se tanto na Figura 21 quanto na Figura 22 que para as amostras após gelatinização inicia-se o surgimento do pico em 1738 cm^{-1} , que se trata de uma sobreposição da ligação éster e do grupo ácido carboxílico, tornando-se mais pronunciado para as amostras com NFC na composição (PATHAK; AMBROSE, 2020; TARIQUE *et al.*, 2022).

As bandas de absorção situadas na região de 1379 cm^{-1} pertencem aos grupos aromáticos C-C vibrações de alongamento e alongamento do grupo carboxilato (TARIQUE *et al.*, 2022).

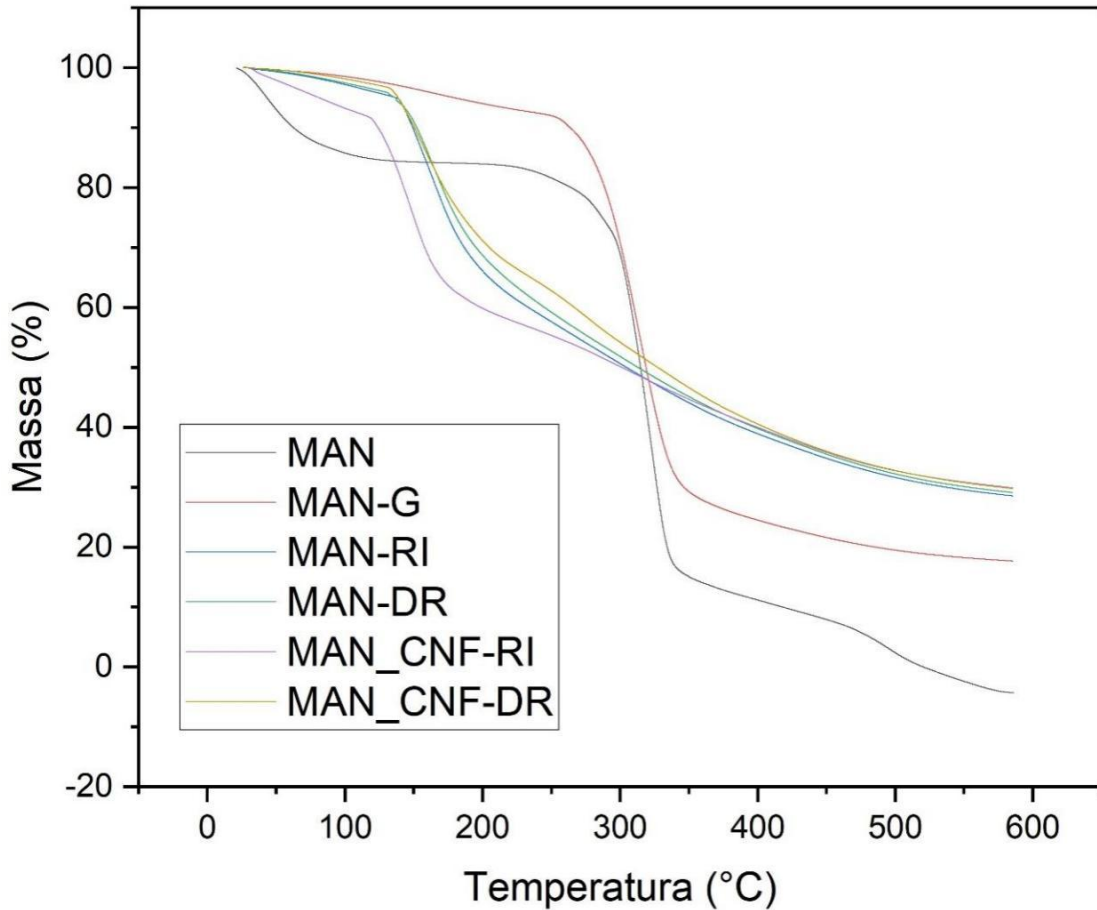
Nos espectros das amostras de MAN-DR e MAN_NFC-DR (Figura 21) observa-se a banda de absorção em 1236 cm^{-1} devido à vibração de flexão no plano de C-H, que também pode ser observado nas amostras ARA-DR e ARA_NFC-RI (Figura 22) (ZHANG *et al.*, 2020).

As bandas de absorção em aproximadamente 1010 cm^{-1} , 1076 cm^{-1} e 1154 cm^{-1} são atribuídas à vibração de alongamento do C-O da unidade de glicose e estão presentes em todas as amostras por se tratar de picos característicos do amido (ZHONG *et al.*, 2013). Já a banda 930 cm^{-1} foi atribuída à curvatura O-C em anéis de anidroglicose (QAMRUZZAMAN; AHMED; MONDAL, 2022; TARIQUE *et al.*, 2022).

5.2.3 Termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG)

Um comparativo entre as curvas de TG das amostras de amido de mandioca (MAN, MAN-G, MAN-RI, MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR) é apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de mandioca MAN, MAN-G, MAN-RI, MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR

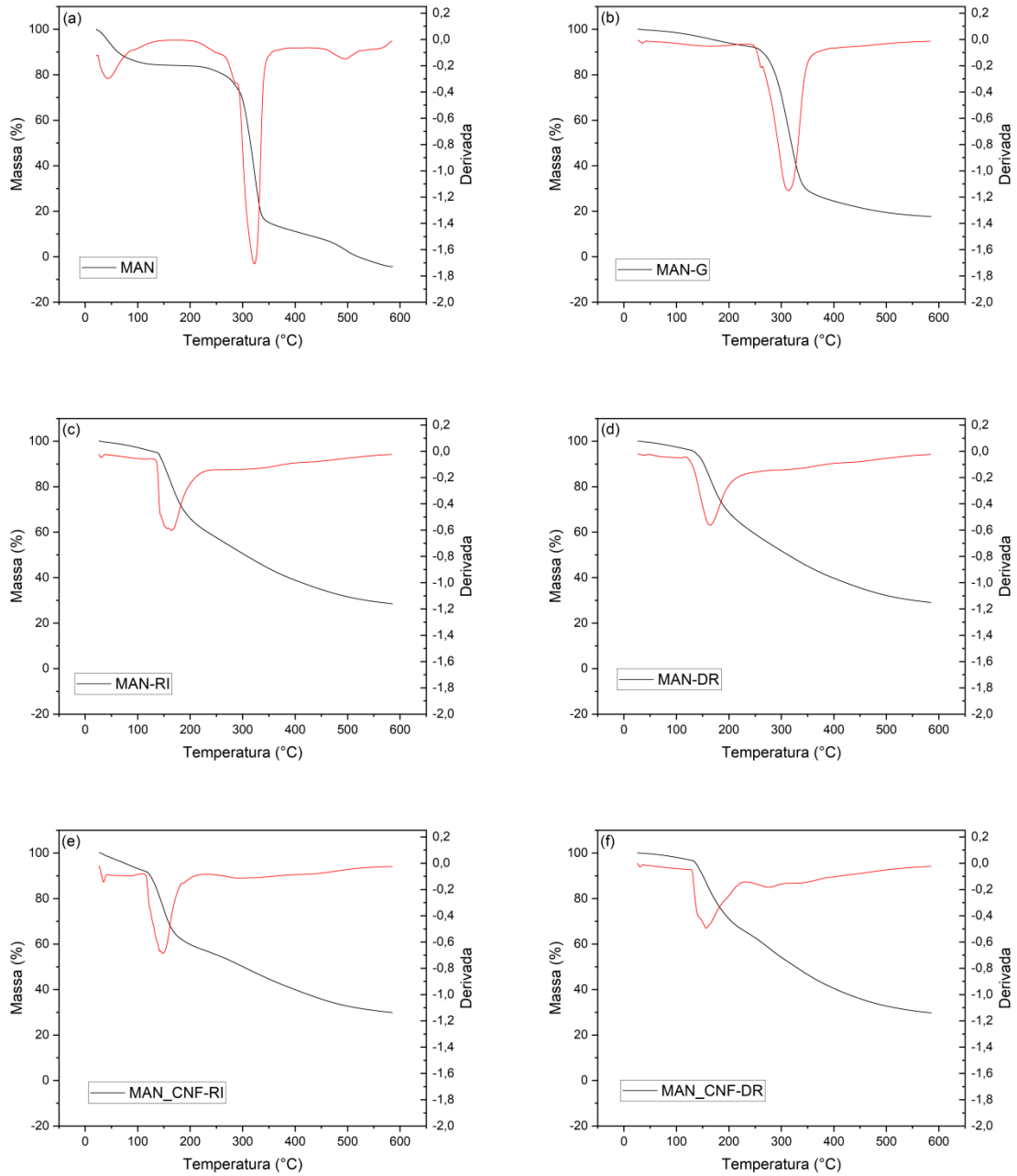


Fonte: Autoria própria.

Analisando as curvas de TG da Figura 23, observa-se claramente a diminuição da estabilidade térmica das amostras após o processo de reticulação iônica e dupla reticulação tanto para as amostras MAN-RI e MAN-DR quanto para MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR.

Na Figura 24 são apresentadas as curvas termogravimétricas e suas derivadas das amostras de mandioca, e na Tabela 10 são detalhados os eventos térmicos das curvas por DTG.

Figura 24 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) MAN, (b) MAN-G, (c) MAN-RI, (d) MAN-DR, (e) MAN_NFC-RI e (f) MAN_NFC-DR



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de mandioca MAN, MAN-G, MAN-RI, MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR

Amostras ↓	Eventos térmicos →	1°	2°	3°	4°
MAN	Temperatura (°C)	30-100	250-282	282-356	459-520
	Perda de massa (%)	14,3	5,1	62,0	7,2
MAN-G	Temperatura (°C)	30-100	243-266	266-365	
	Perda de massa (%)	1,5	2,5	62,2	
MAN-RI	Temperatura (°C)	30-100	131-226		
	Perda de massa (%)	2,8	34,3		
MAN-DR	Temperatura (°C)	30-100	120-222		
	Perda de massa (%)	2,6	32,4		
MAN_NFC-RI	Temperatura (°C)	30-100	116-189	213-295	
	Perda de massa (%)	6,8	30,5	7,9	
MAN_NFC-DR	Temperatura (°C)	30-100	127-234	243-308	
	Perda de massa (%)	1,9	31,8	10,9	

Fonte: Autoria própria.

Nota-se através da curva (a) da Figura 24 que a amostra MAN apresenta um 1° evento térmico entre 30-100 °C mais acentuado que as demais amostras, com perda de massa de 12,9 %, indicando que antes do processo de gelatinização o amido retém maior quantidade de água. As demais amostras das curvas (b), (c), (d), (e) e (f) apresentam perda de massa entre 1,5 e 6,8 % nessa faixa de temperatura, conforme dados apresentados na Tabela 10. A diferença entre os valores pode ser devido à interação com a gelatina, assim, os sítios que apresentam ligações de hidrogênio no amido não modificado passam a ser ocupados pela gelatina (Méndez *et al.*, 2022).

As amostras MAN e MAN-G (Figura 24 (a) e (b)) apresentam dois eventos térmicos interligados correspondentes ao 2° e 3° evento térmico na tabela, que se refere à maior decomposição das amostras com perda de massa ocorrendo em sequência nos intervalos de temperatura 250-282 °C e 282-356 °C para MAN com perda de massa de 5,1 % e 62,0 %

respectivamente, enquanto para MAN-G ocorre nos intervalos de temperatura 243-266 °C e 266-365 °C com perda de massa de 2,5 % e 62,2%, respectivamente.

Para MAN, o principal evento térmico ocorre em 323 °C e para MAN-G ocorre em 312 °C, valores que corroboram com a literatura, onde a temperatura no pico máximo encontrada foi entre 311 e 335 °C (MOHARRAMI; MOTAMEDI, 2020; TEIXEIRA, 2007). Segundo Teixeira (2007) para os amidos esse principal evento térmico corresponde à eliminação de grupos polihidroxílicos, decomposição e despolimerização das cadeias. Além disso, houve uma redução na intensidade desse pico.

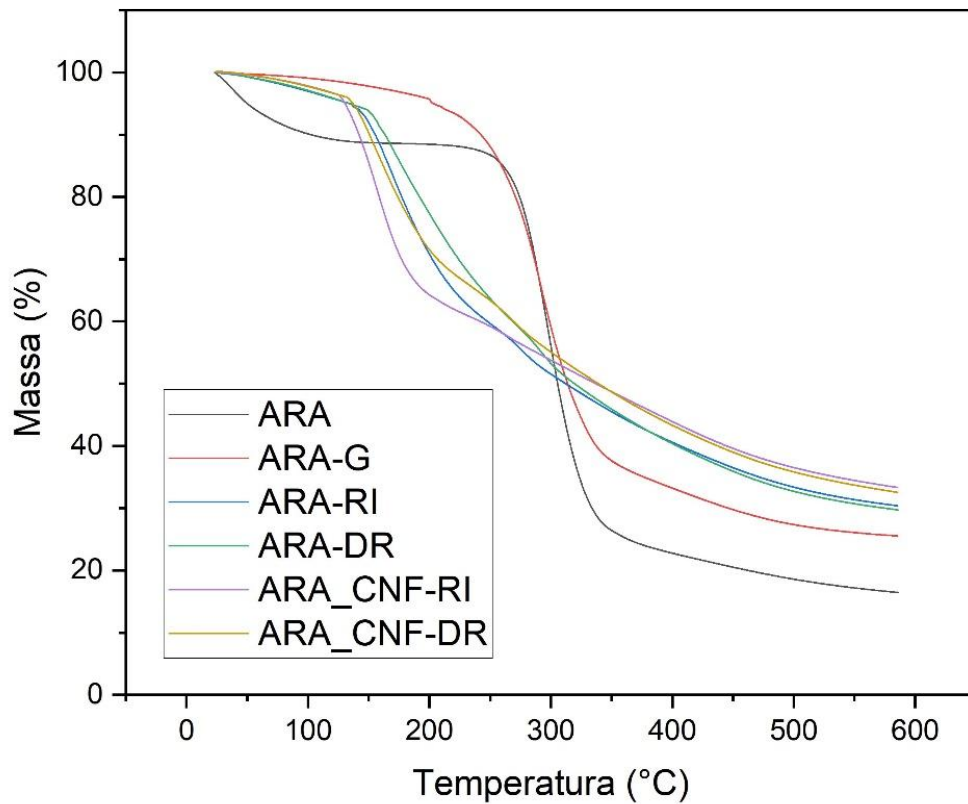
A amostra MAN apresenta ainda um quarto evento térmico entre 459-520 °C assim como observado por Almeida *et al.* (2009), finalizando a degradação do amido.

As amostras MAN-RI e MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR apresentam o 2º evento térmico de decomposição das amostras ocorrendo nos intervalos de 131-226 °C, 120-222 °C, 116-189 °C e 127-234 °C, com perdas de massa de 34,3 %, 32,4%, 30,5 % e 31,8 % respectivamente, conforme pode ser observado na Figura 24 (c), (d), (e) e (f). Os picos máximos de degradação essas amostras ocorrem em 164 °C, 163 °C, 148 °C e 155 °C. Se comparados esses valores às amostras de MAN e MAN-G nota-se que as temperaturas de degradação e perdas de massa das amostras após as reticulações foram mais baixas, apresentando diminuição de estabilidade térmica, devido ao rompimento da estrutura do grânulo, e as cadeias de amido se desorganizam, tornando-o mais suscetível a mudanças estruturais com variações de temperatura (CHAKRABORTY *et al.*, 2022).

Para as amostras MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR (Figura 24 (e) e (f)) o 3º evento térmico nas faixas de temperatura de 213-295 °C e 243-308 °C, com perda de massa de 7,9 % e 10,9 %, respectivamente. Esse 3º evento térmico pode ser atribuído à degradação de NFC, visto que a degradação da celulose ocorre entre 250 e 315 °C, onde diferentes processos de degradação da celulose ocorrem simultaneamente, como despolimerização, desidratação e decomposição de unidades glicosídicas, seguido por uma formação de resíduo carbonizado (HERNANDEZ; ROSA, 2017).

Na Figura 25 é apresentado um comparativo entre as curvas de TG das amostras de amido de araruta ARA, ARA-G, ARA-RI, ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR.

Figura 25 - Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de araruta ARA, ARA-G, ARA-RI, ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR

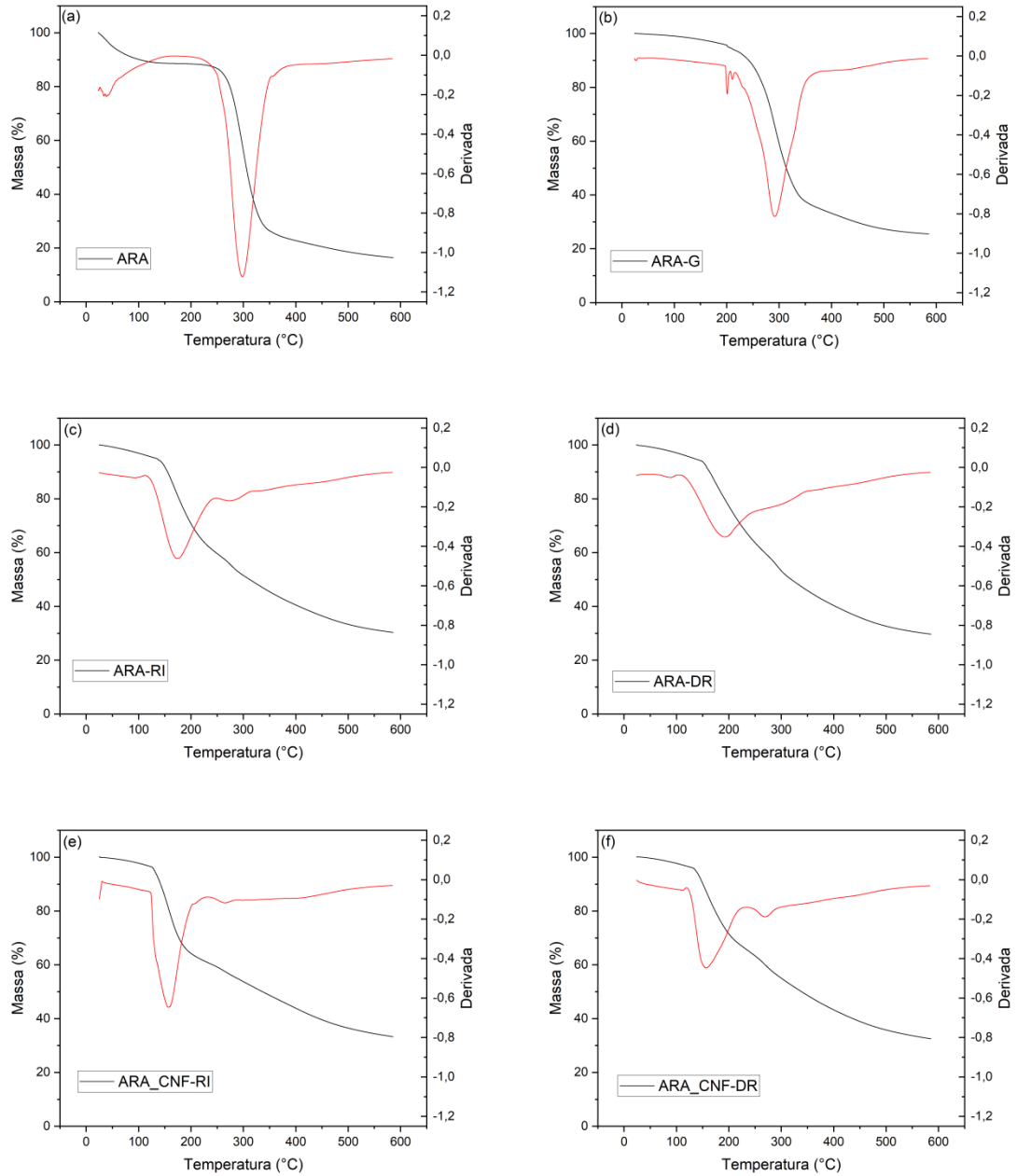


Fonte: Autoria própria.

Comportamentos similares às amostras de mandioca também são observadas para as amostras de araruta com diminuição da estabilidade térmica das amostras após o processo de reticulação iônica e dupla reticulação tanto para as amostras ARA-RI e ARA-DR quanto para ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR.

As curvas termogravimétricas e suas derivadas das amostras de araruta podem ser observadas na Figura 26, e com o detalhamento dos eventos térmicos das curvas na Tabela 11.

Figura 26 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) ARA, (b) ARA-G, (c) ARA-RI, (d) ARA-DR, (e) ARA_NFC-RI e (f) ARA_NFC-DR



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de araruta ARA, ARA-G, ARA-RI, ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR

Amostras ↓	Eventos térmicos →	1°	2°	3°
ARA	Temperatura (°C)	30-100	228-356	
	Perda de massa (%)	9,9	62,3	
ARA-G	Temperatura (°C)	30-100	194-214	230-360
	Perda de massa (%)	0,9	2,1	55,8
ARA -RI	Temperatura (°C)	30-100	114-246	250-317
	Perda de massa (%)	3,0	35,8	10,2
ARA -DR	Temperatura (°C)	30-100	106-253	253-352
	Perda de massa (%)	3,0	33,54	17,5
ARA_NFC-RI	Temperatura (°C)	30-100	119-221	240-284
	Perda de massa (%)	2,2	34,9	4,7
ARA_NFC-DR	Temperatura (°C)	30-100	115-188	227-302
	Perda de massa (%)	6,8	30,8	11,9

Fonte: Autoria própria.

A amostra de ARA apresenta um 1° estágio de perda de massa entre 30 e 100 °C de 9,9 % atribuída à evaporação de água e seu 2° estágio ocorre entre 228 e 356 °C de 62,3 % correspondente à degradação térmica de cadeias de amilose/amilopectina e outros compostos do amido, como lipídios e fibras, com temperatura máxima de degradação em 300 °C, valor também encontrado na literatura (SANDOVAL GORDILLO *et al.*, 2014).

Observa-se um comportamento de perda de massa para ARA-G com 1° evento térmico entre 30-100 °C com 0,9 % de perda de massa devido a evaporação de água, um 2° evento em 194-214 °C com 2,1 % e o 3° evento em 230-360 °C com 55,8 % caracterizando a degradação das cadeias de amido. Sua temperatura máxima de degradação está em 290 °C, valor próximo ao encontrado para ARA.

Sethi *et al.* (2020) relata que as interações físicas como interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre amido e goma xantana podem ter

contribuído para uma maior estabilidade térmica do material, tanto para ARA-G quanto para MAN-G.

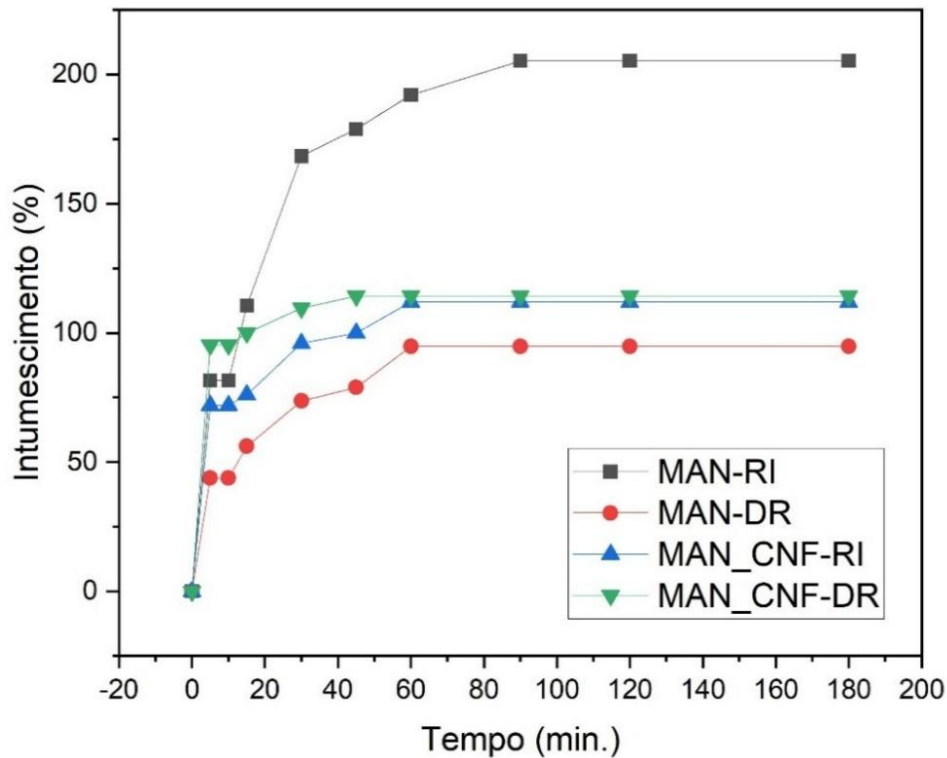
As amostras ARA-RI e ARA-DR (Figura 26 (c) e (d)) apresentaram curvas de TG muito parecidas com os seguintes eventos térmicos a 30-100 °C, 114-246 °C e 250-317 °C com perdas de massa de 3,0 %, 35,8 % e 10,2 %, respectivamente, para ARA-RI e a 30-100 °C, 106-253 °C e 253-352 °C com perdas de massa de 3,0 %, 33,54 % e 17,5 %, respectivamente, para ARA-DR. A temperatura máxima de degradação do principal evento de ARA-RI foi de 176 °C, havendo um pequeno aumento para 193 °C na amostra com dupla reticulação ARA-DR, visto que a reticulação das cadeias de amido, que é a criação de ligações cruzadas entre as moléculas, geralmente aumenta a estabilidade térmica do amido. Isso ocorre porque as ligações cruzadas tornam as moléculas de amido mais resistentes a temperaturas elevadas, reduzindo a sua tendência de desestruturar e gelatinizar (BANGAR *et al.*, 2024).

Analisando as amostras ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR (Figura 26 (e) e (f)), apresentaram o evento de perda de massa principal em 119-221 °C e 115-188 °C, com perdas de 34,9 % e 30,8 %, respectivamente. Suas temperaturas máximas de degradação foram 158 °C para ARA_NFC-RI e 148 °C para ARA_NFC-DR, temperaturas próximas às encontradas para MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR. O 3º evento de perda de massa de 4,7% ocorre em 240-284 °C para ARA_NFC-RI e de 11,9% em 227-302 °C para ARA_NFC-DR.

5.2.4 Análise de intumescimento

Na Figura 27 podem ser observadas as curvas de intumescimento dos hidrogéis de mandioca MAN-RI e MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR.

Figura 27 - Curvas de intumescimento das amostras MAN-RI e MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.



Fonte: Autoria própria.

É verificado que o intumescimento das amostras acontece em duas etapas sendo a primeira caracterizada por um intumescimento rápido até 10 min. de imersão em água para MAN-DR, MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR e até 30 min. para MAN-RI e a segunda com intumescimento mais lento até que o hidrogel adquirisse a quantidade máxima de fluido que é capaz de reter e, assim, atingisse o equilíbrio.

Nota-se que o poder de intumescimento do hidrogel MAN-RI é bem maior que o dos demais, chegando a 205 % de ganho de massa, enquanto o hidrogel com dupla reticulação apresentou ganho de massa de 95 % somente, o que pode ser justificado pela rede mais compacta formada pela dupla reticulação (OLIVEIRA CARDOSO *et al.*, 2017).

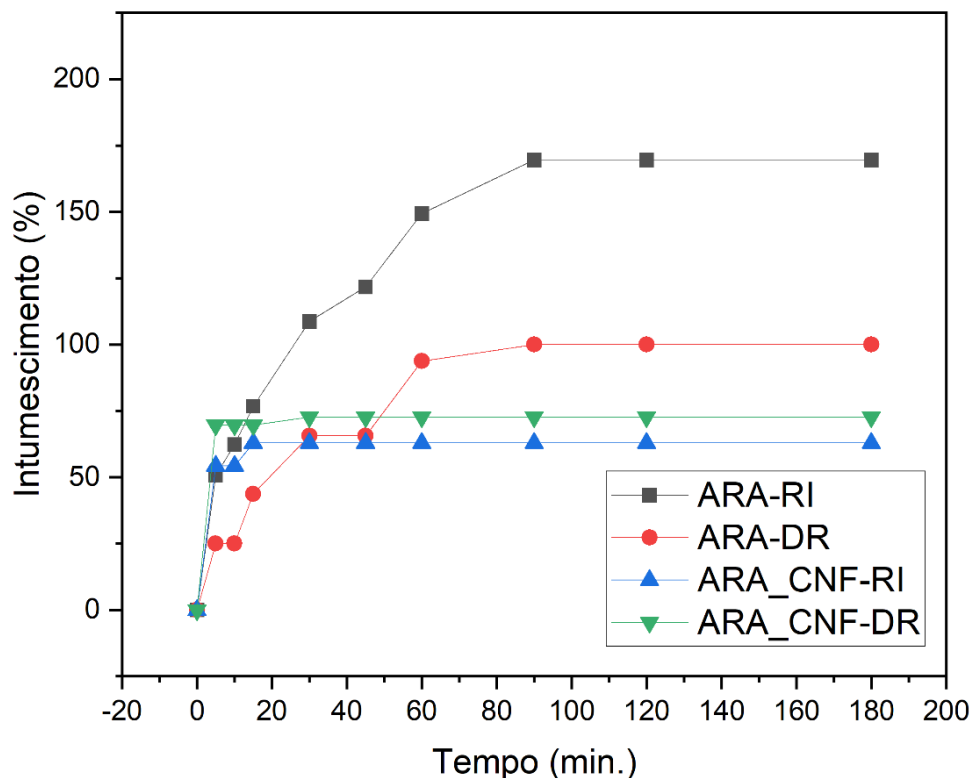
A presença de NFC reduziu o poder de intumescimento de MAN_NFC-RI para 112 % se comparado a MAN-RI, o que também foi observado para o hidrogel de amido/nanocristais de celulose estudado por González *et al.* (2020), onde explica que o intumescimento dos hidrogéis depende de inúmeros fatores que envolvem os estímulos externos empregados (força iônica, pH ou temperatura) e a natureza do polímero, ou seja, o caráter hidrofílico do polímero, a concentração, a densidade de ligações cruzadas da rede e a porosidade do hidrogel. As

ligações de hidrogênio formadas entre a NFC e o amido reduzem a mobilidade da rede e impedem a permeação da solução no interior do hidrogel.

O hidrogel MAN_NFC-DR apresentou comportamento de intumescimento parecido a MAN_NFC-RI, atingindo seu equilíbrio a 114 % de ganho de massa.

A análise de intumescimento das amostras ARA-RI, ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR está representada na Figura 28.

Figura 28 - Curvas de intumescimento das amostras ARA-RI e ARA-DR, ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.



Fonte: Autoria própria.

Após 90 min. imersa em água a amostra ARA-RI aumentou sua massa em 170 %, enquanto ARA-DR aumentou apenas 100%. Os comportamentos observados para as amostras de amido de araruta quando aos estágios de intumescimento foram similares aos observados para as amostras de amido de mandioca.

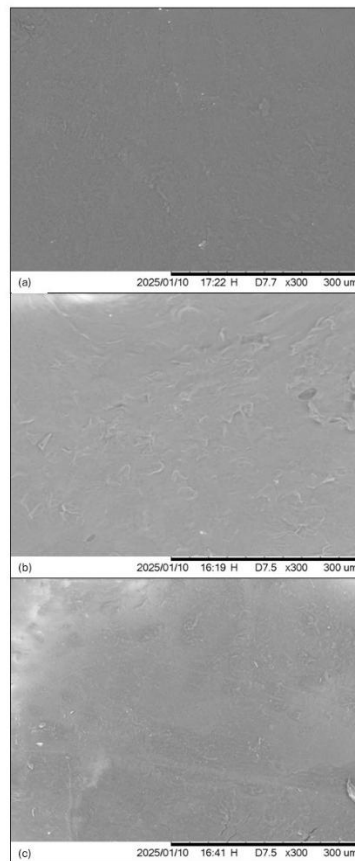
O aumento de massa das amostras com NFC na composição ARA_NFC-RI e ARA_NFC-DR foi de 63 % e 73%, valores inferiores aos encontrados para as amostras MAN_NFC-RI e MAN_NFC-DR, o que pode ser explicado devido ao amido de araruta ser mais fibroso que o amido comercial de mandioca, dificultando o intumescimento.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS NO PROCESSO 2

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 29 a 32 são apresentadas as micrografias eletrônicas obtidas através de MEV das amostras reticuladas ionicamente MAN-RI2, ARA-RI2 e MIL-RI2, reticuladas covalentemente MAN-RC2, ARA-RC2 e MIL-RC2 duplamente reticuladas MAN-DR2, ARA-DR2 e MIL-DR2 e com NFC duplamente reticuladas MAN_NFC-DR2, ARA_NFC-DR2 e MIL_NFC-DR2, respectivamente.

Figura 29 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-RI2, (b) ARA-RI2 e (c) MIL-RI2 (ampliação de 300x)



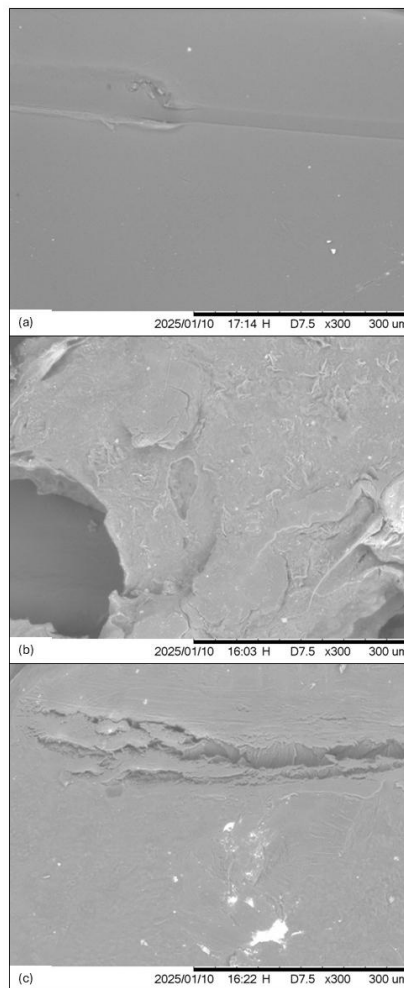
Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar que a gelatinização foi efetivamente conduzida, uma vez que todas as imagens não contêm grânulos nativos de amido, comparável ao observado em (TARIQUE *et al.*, 2022).

Todas as amostras reticuladas ionicamente apresentaram superfície mais lisa conforme observado na Figura 29 (a), (b) e (c), para as amostras obtidas dos amidos de mandioca, araruta e milho, respectivamente, em comparação às outras obtidas nos demais processos (reticulação covalente, dupla reticulação e dupla reticulação com nanocelulose), indicando que esse tipo de reticulação produz uma estrutura mais compacta e compatibilizada, também observada por Oliveira Cardoso *et al.* (2017) e atribuída à presença de íons Al^{3+} e suas fortes interações dentro das cadeias de amido.

Comparando a Figura 29 (b) com a Figura 17 (b), é possível verificar a superfície lisa da primeira, sem a presença de fibras de araruta, como na amostra obtida no processo 1. Isso se deve ao processo de peneiramento realizado com o amido de araruta para a utilização no processo 2.

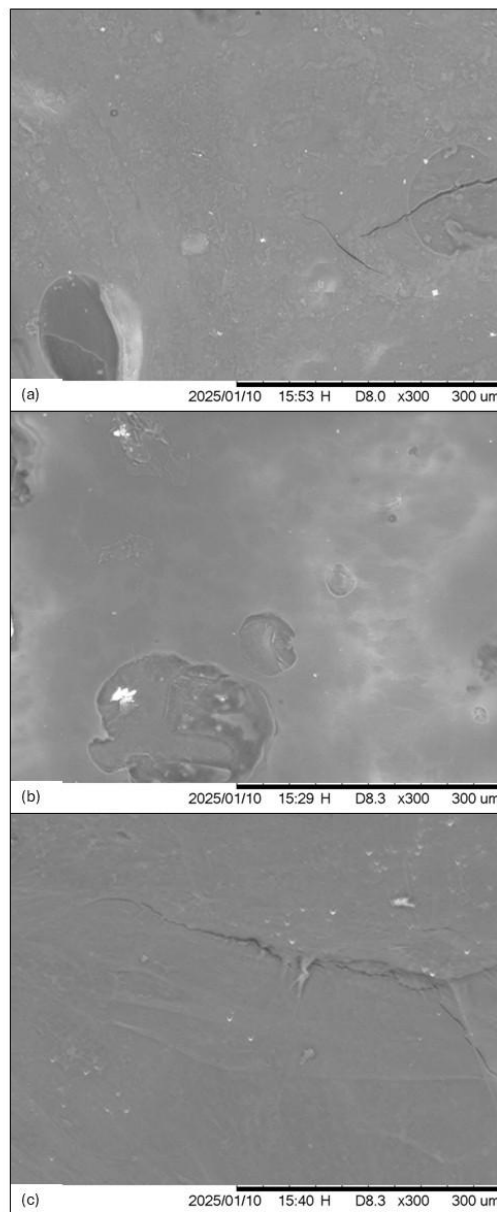
Figura 30 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-RC2, (b) ARA-RC2 e (c) MIL-RC2 (ampliação de 300x)



Fonte: Autoria própria.

Algumas estruturas irregulares, como poros e a presença de buracos, são observadas nas Figuras 30 (b) e 31(a) e (b), indicando redes menos compactadas entre as moléculas, devido às interações fracas formadas pelo agente de reticulação de cada condição, conforme discutido por Oliveira Cardoso *et al.* (2017), onde foram desenvolvidos hidrogéis para entrega controlada de medicamentos, utilizando amido retrogradado e goma gelana, apresentando morfologia com característica parecida à encontrada nesse trabalho.

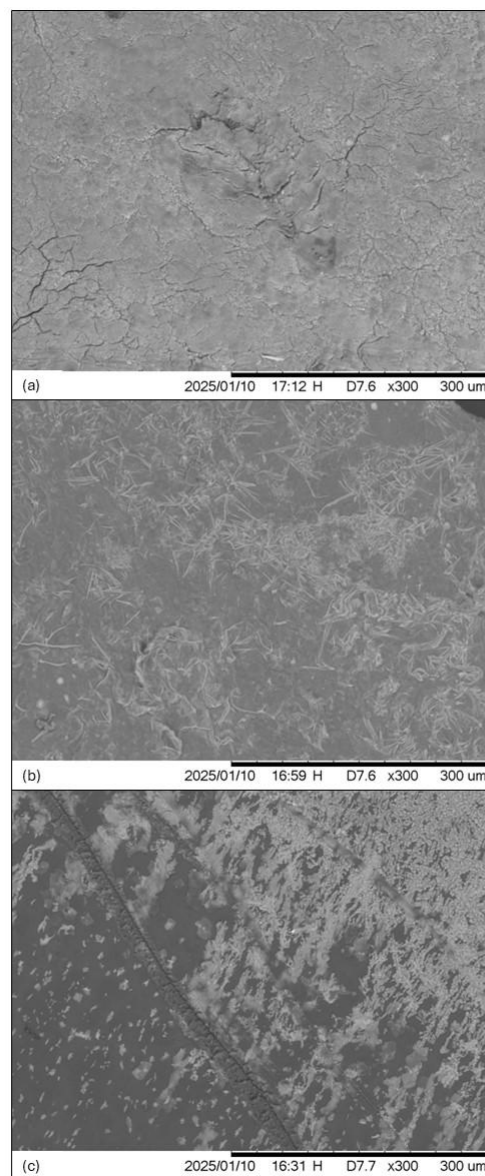
Figura 31 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN-DR2, (b) ARA-DR2 e (c) MIL-DR2 (ampliação de 300x)



Fonte: Autoria própria.

A superfície menos homogênea e irregular observada na Figura 32 (a), (b) e (c), em amostras com nanocelulose adicionada, é um indicativo de maiores interações produzidas pelas reações de reticulação em todas as outras condições (TARIQUE *et al.*, 2022). Pode-se afirmar que para a amostra ARA_NFC-DR2 as fibras presentes condizem apenas à nanocelulose, visto que o amido de araruta foi peneirado para o processo 2, o que não ocorreu para ARA_NFC-DR no processo 1.

Figura 32 - Micrografia eletrônica das amostras (a) MAN_NFC-DR2, (b) ARA_NFC-DR2 e (c) MIL_NFC-DR2 (ampliação de 300x)

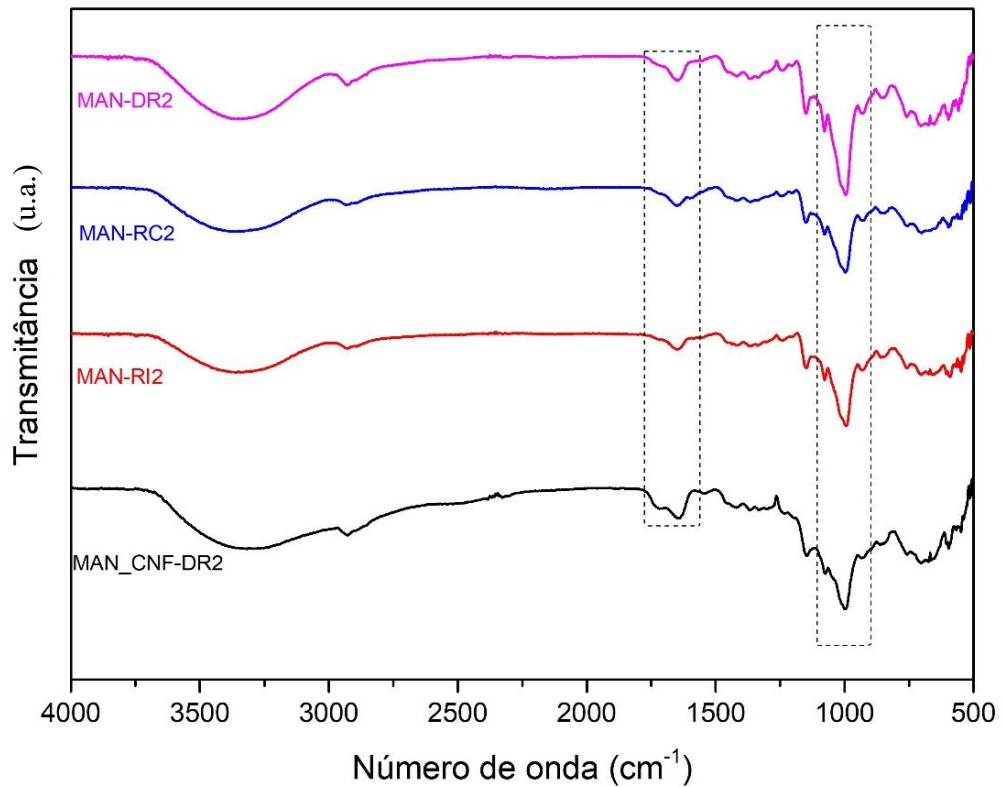


Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Espectroscopia na região de infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR)

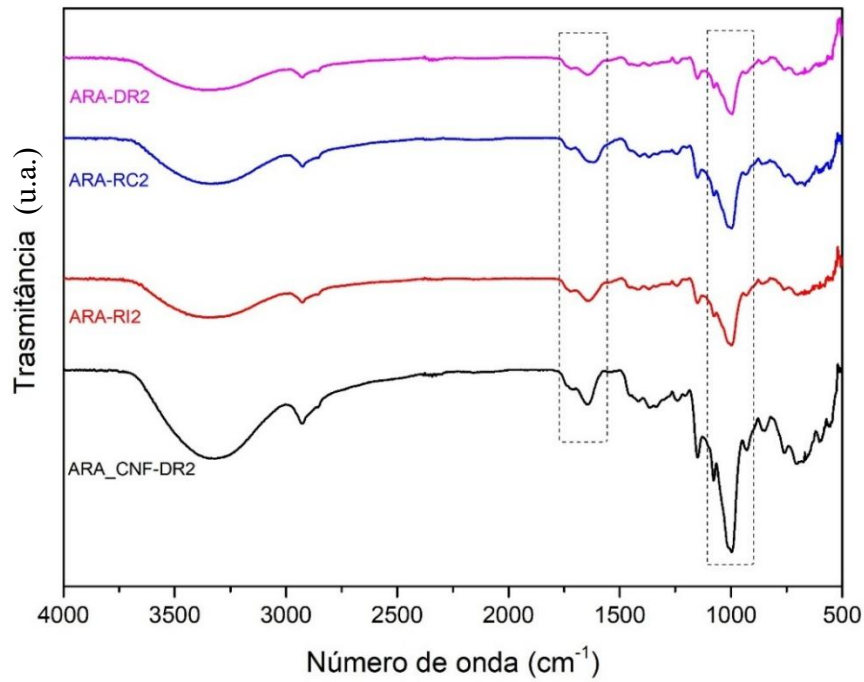
Os espectros de FTIR das amostras de amido de mandioca (MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2), amido de araruta (ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2) e amido de milho (MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2) são apresentados na Figura 33, 34 e 35 respectivamente.

Figura 33 - Espectros obtidos por FTIR das amostras MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2



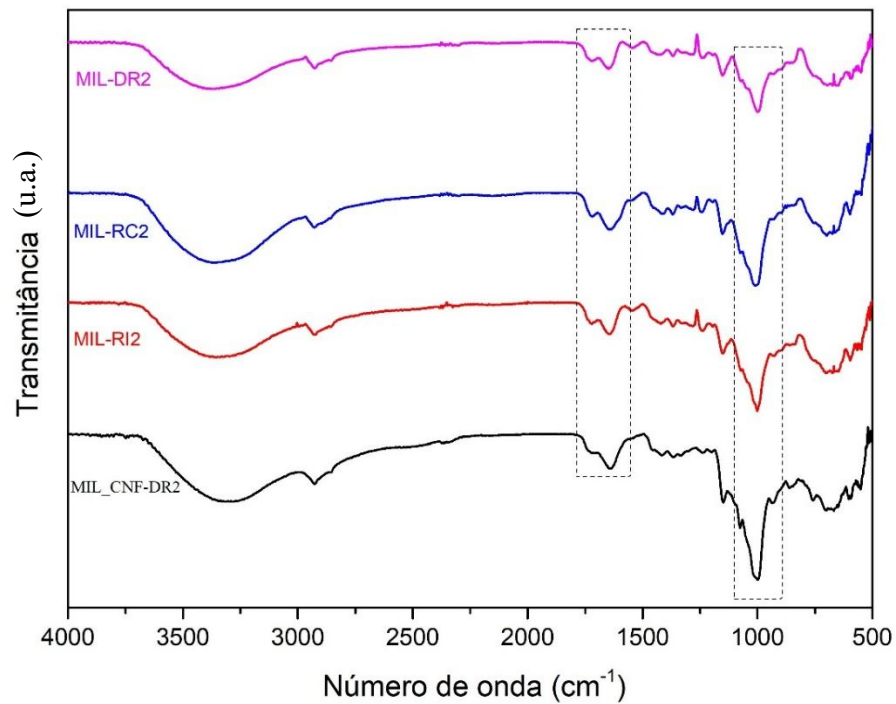
Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Espectros obtidos por FTIR das amostras ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2



Fonte: Autoria própria.

Figura 35 - Espectros obtidos por FTIR das amostras MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2



Fonte: Autoria própria.

Vibrações de alongamento de grupos hidroxila (-OH) são observadas em todas as amostras, entre $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, independentemente das reações de reticulação realizadas. A presença de grupos hidroxila livres é desejável, considerando a propriedade de inchaço dos hidrogéis. A região de $2970\text{-}2820\text{ cm}^{-1}$ está relacionada às vibrações de alongamento de grupos carbono-hidrogênio (-CHn) e não está relacionada à reticulação (TARIQUE *et al.*, 2022; SRINGAM *et al.*, 2022).

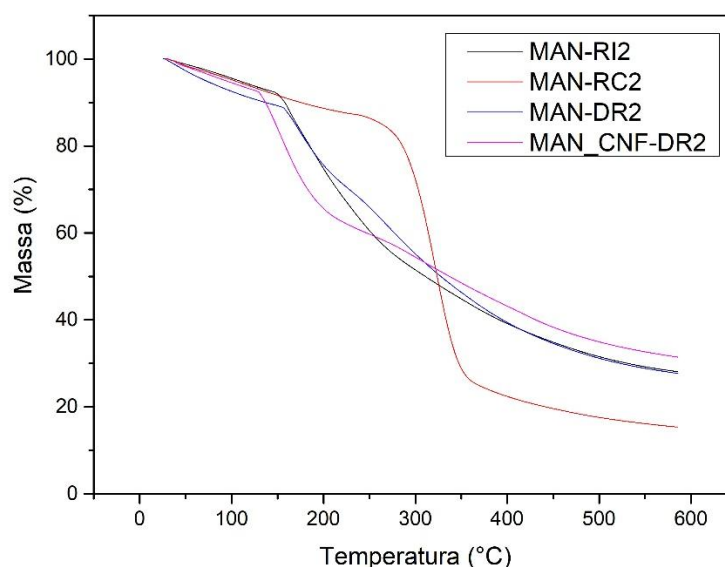
Em $1770\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ é possível observar que o ombro centrado em 1730 cm^{-1} se torna mais pronunciado devido à reticulação realizada com glutaraldeído. O segundo pico próximo a 1650 cm^{-1} está relacionado à flexão -CO de grupos -OH (SRINGAM *et al.*, 2022).

Em $1079, 997$ e 925 cm^{-1} , as vibrações de estiramento do éter (-CO) apresentaram picos mais amplos e deslocados, relacionados às amostras com nanocelulose adicionada e sugerem que as reações de reticulação estão ocorrendo (SRINGAM *et al.*, 2022; SHANG *et al.*, 2023), devido às alterações observadas. Nenhuma outra alteração significativa foi observada, o que significa que a reticulação realizada não produziu nova ligação química no hidrogel de amido.

5.3.3 Termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG)

Um comparativo entre as curvas de TG das amostras de amido de mandioca (MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2) é apresentado na Figura 36.

Figura 36 – Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de mandioca MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2

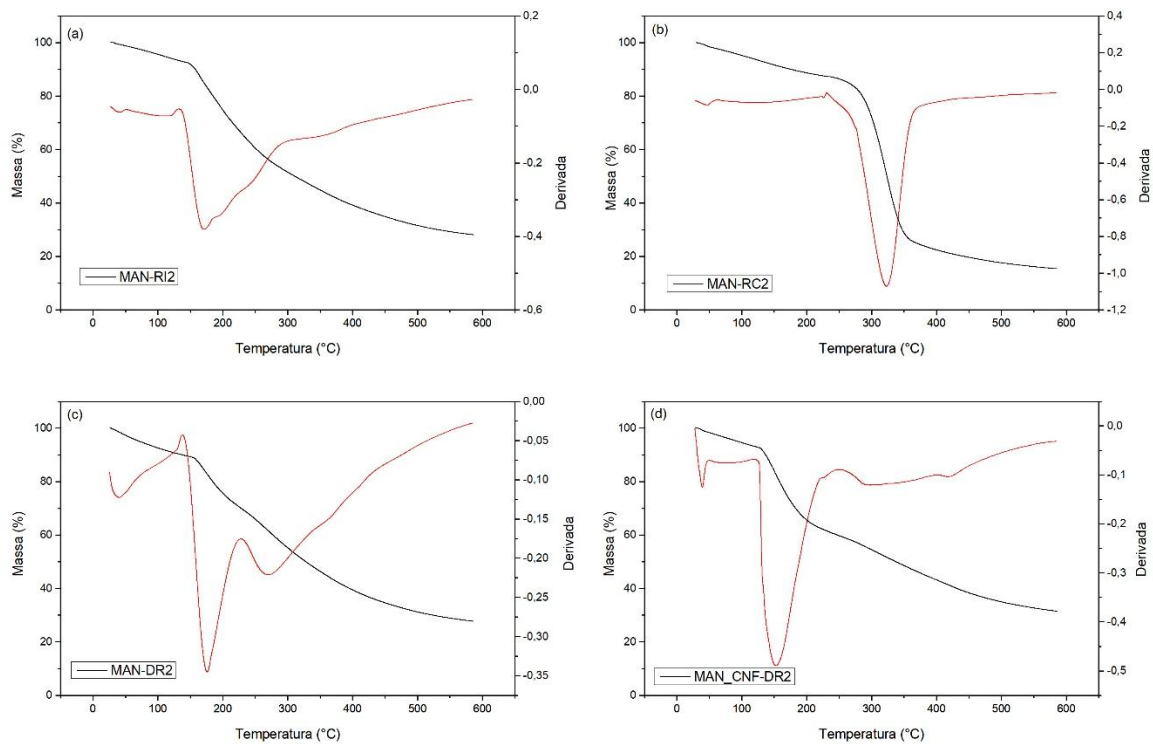


Fonte: Autoria própria.

Observando as curvas de TG da Figura 36, verifica-se um comportamento parecido entre as curvas de MAN-RI2 e MAN-DR2, enquanto a curva de MAN-RC2 apresenta um aumento da estabilidade térmica. Já na curva de MAN_NFC-DR2, observa-se um pequeno decréscimo da estabilidade se comparado às demais amostras.

Na Figura 37 são apresentadas as curvas termogravimétricas e suas derivadas das amostras de mandioca.

Figura 37 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) MAN-RI2, (b) MAN-RC2, (c) MAN-DR2, (d) MAN_NFC-DR2



Fonte: Autoria própria.

Conforme é observado na Figura 37 (a), (b), (c) e (d), as amostras obtidas perdem massa durante eventos térmicos distintos. Na Tabela 12 são detalhados os principais eventos térmicos das curvas por DTG das amostras MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2.

Tabela 12 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de mandioca MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2

Amostras ↓	Eventos térmicos →	1°	2°	3°	4°
MAN-RI2	Temperatura (°C)	30-100	130-295		
	Perda de massa (%)	4,5	40,8		
MAN-RC2	Temperatura (°C)	30-100	230-398		
	Perda de massa (%)	4,3	64,8		
MAN-DR2	Temperatura (°C)	30-100	138-230	230-400	
	Perda de massa (%)	7,8	20,3	30,4	
MAN_NFC-DR2	Temperatura (°C)	30-100	120-220	220-388	388-474
	Perda de massa (%)	5,7	30,5	15,7	7,7

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que as amostras apresentam início de perda de massa em torno de 30 °C, com perda de massa relacionada à água ocorrendo em um primeiro estágio. Para a amostra MAN-RI2, a maior perda de massa ocorre entre 130 e 295 °C, correspondendo a uma perda de 40,8 %.

A amostra MAN-RC2 tem sua maior perda de massa entre 230 e 398 °C, sendo de 64,8 %, faixa de temperatura muito parecida ao principal evento térmico de MAN-DR2, embora este segundo apresente uma perda de massa menor nesse intervalo, sendo de 30,4 %.

A amostra MAN_NFC-DR2 apresenta quatro estágios de perda de massa, sendo a maior perda de massa no segundo evento térmico entre 120 e 220 °C correspondente a 30,5 %, seguido do terceiro evento térmico interligado a esse, ocorrendo no intervalo de 220-388 °C, com perda de 15,7 % de massa, também interligado ao quarto evento térmico que ocorre entre 388 e 474 °C, com perda de massa de 7,7 %.

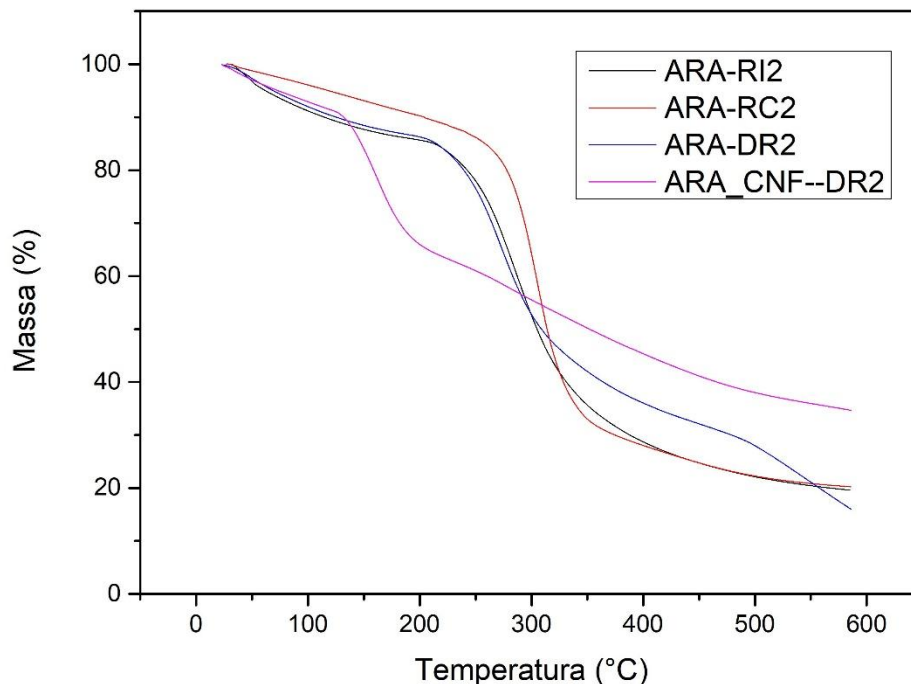
Os picos máximos de degradação das amostras são diferentes, ocorrendo em temperaturas variadas, sendo que para MAN-RI2 ocorre a 170 °C, para MAN-RC2 ocorre a 323 °C, para MAN-DR2 ocorre a 175 °C e para MAN_NFC-DR2 ocorre a 153 °C. Esses picos podem ser comparados aos encontrados no Processo 1 para as amostras que possuem correspondentes, sendo MAN-RI a 164 °C, MAN-DR a 163 °C e MAN_NFC-DR a 155 °C. Para MAN-RI2 e MAN-DR2 ocorreu um pequeno acréscimo na temperatura do pico máximo de degradação, enquanto para MAN_NFC-DR2 a temperatura foi muito próxima.

O principal pico de MAN-RC2 é igual ao pico encontrado para a amostra MAN, durante o processo 2 e conforme citado anteriormente, esse valor corrobora com a faixa de temperatura encontrada na literatura, entre 311 e 335 °C (MOHARRAMI; MOTAMEDI, 2020; TEIXEIRA, 2007). É sabido que esse principal pico corresponde à eliminação de grupos polihidroxílicos, decomposição e despolimerização das cadeias (TEIXEIRA, 2007).

Se comparado o processo de reticulação iônica com o processo de reticulação covalente, observa-se que a estabilidade térmica da amostra que passou pelo processo de reticulação covalente, MAN-RC2 é 90 % maior que MAN-RI2.

As curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de araruta ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2 são apresentadas na Figura 38.

Figura 38 – Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de araruta ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2



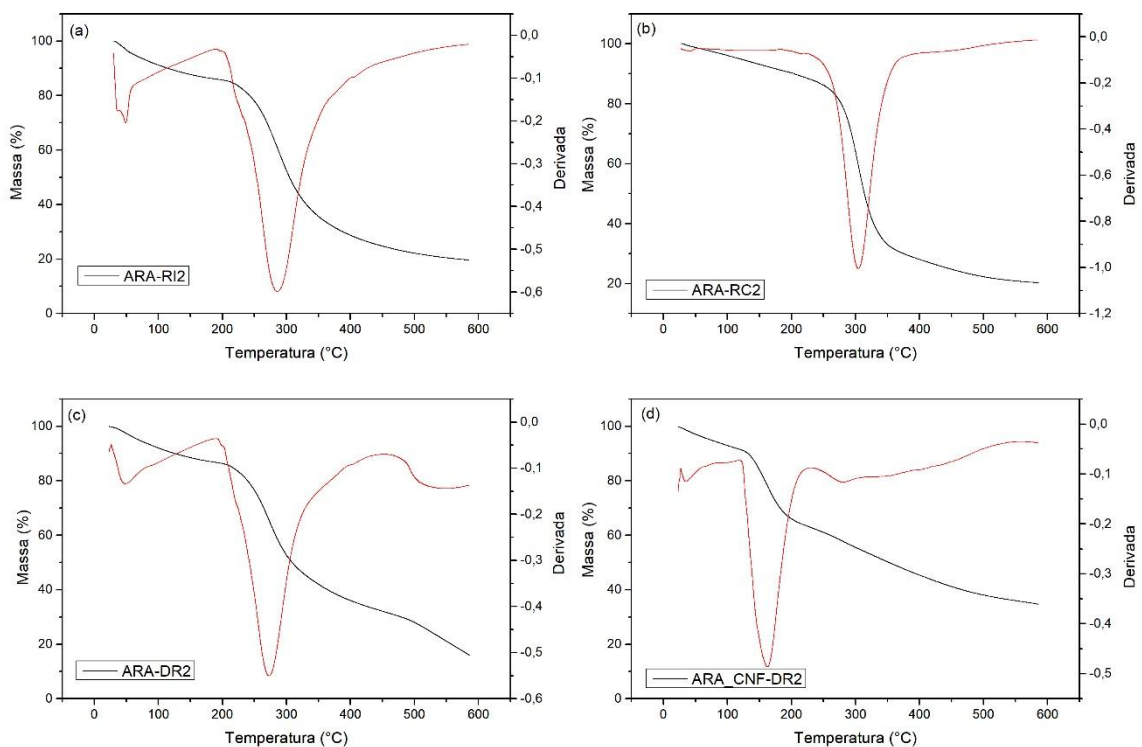
Fonte: Autoria própria.

Analisando as curvas da Figura 38, observa-se que o comportamento de decomposição térmica é parecido para as amostras ARA-RI2 e ARA-DR2. A amostra ARA-RC2 apresenta uma maior estabilidade térmica, com o início da maior perda de massa a uma temperatura mais elevada, em torno de 260 °C, enquanto para ARA-RI e ARA-DR, esse início ocorre a 210 °C.

Para a amostra ARA_NFC-DR2 verifica-se uma perda de estabilidade térmica se comparada às demais amostras de araruta, o pico da sua curva térmica ocorre a 150 °C aproximadamente, temperatura muito inferior às demais amostras.

A Figura 39 traz um comparativo entre as curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras de araruta.

Figura 39 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) ARA-RI2, (b) ARA-RC2, (c) ARA-DR2, (d) ARA_NFC-DR2



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 13 traz o detalhamento dos principais eventos térmicos das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de araruta ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2.

Tabela 13 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de araruta ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2

Amostras ↓	Eventos térmicos →	1°	2°	3°
ARA-RI2	Temperatura (°C)	30-100	190-425	
	Perda de massa (%)	8,9	59,5	
ARA-RC2	Temperatura (°C)	30-100	210-400	
	Perda de massa (%)	3,9	61,0	
ARA-DR2	Temperatura (°C)	30-100	184-430	470-585
	Perda de massa (%)	8,1	53,5	14,4
ARA_NFC-DR2	Temperatura (°C)	30-100	100-230	230-338
	Perda de massa (%)	7,3	29,9	11,3

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que a amostra ARA-RC2 reteve menos água em sua estrutura, visto que no primeiro evento térmico, entre 30 e 100 °C a perda de massa foi de 3,9 %, enquanto para as amostras ARA-RI2 foi de 8,9%, ARA-DR2 foi de 8,1 % e ARA_NFC-DR2 foi de 7,3 %.

O segundo evento térmico corresponde à maior perda de massa para todas as amostras de araruta analisadas. Para ARA-RI2 esse evento ocorreu entre 190 e 425 °C, correspondendo a uma perda de massa de 59,9 %, enquanto para ARA-RC2 ocorreu entre 210 e 400 °C, correspondendo a 61,0 % a perda de massa. Já para a amostra ARA-DR2 o segundo evento ocorreu entre 184 e 430 °C, com perda de massa de 53,5 %. As faixas de temperatura do segundo evento térmico para essas três amostras são parecidas.

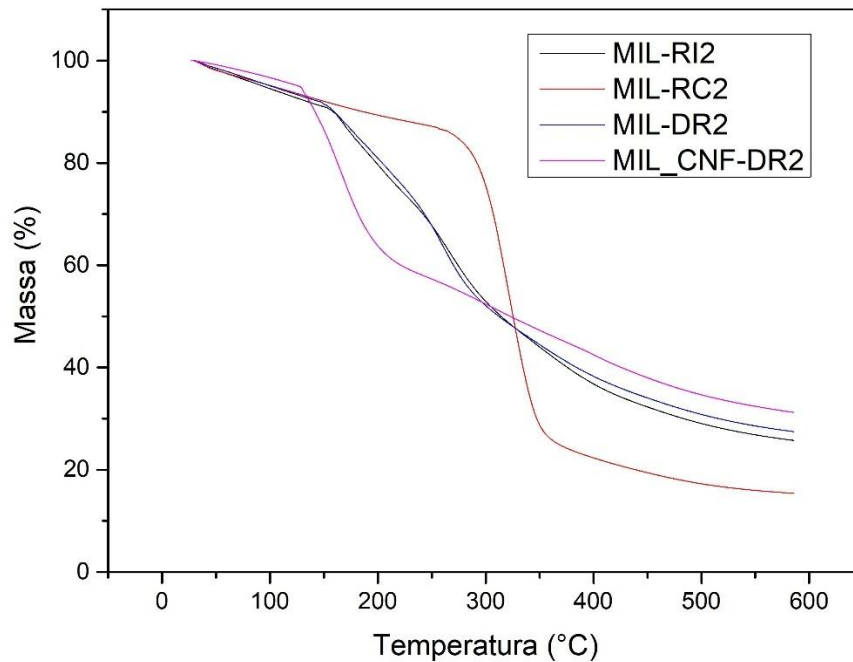
Para ARA_NFC-DR2 esse segundo evento térmico ocorre em uma faixa de temperatura menor, entre 100 e 230 °C, com perda de massa de 29,9 %.

Apenas as amostras ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2 apresentam um terceiro evento térmico, sendo para ARA-DR2 no intervalo entre 470 e 575 °C, com perda de massa de 14,4 % e para ARA_NFC-DR2 no intervalo entre 230 e 338 °C com perda de massa de 11,3 %.

O principal pico de perda de massa de ARA-RI2 ocorre a 288 °C, de ARA-RC2 ocorre a 304 °C, de ARA-DR2 ocorre a 273 °C, e de ARA_NFC-DR2 ocorre a 162 °C. Nota-se que a amostra ARA_NFC-DR2 possui uma estabilidade térmica inferior às demais amostras, que possuem um comportamento térmico semelhante.

A Figura 40 apresenta um comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de milho MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2.

Figura 40 – Comparativo das curvas termogravimétricas obtidas por TG das amostras de milho MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2

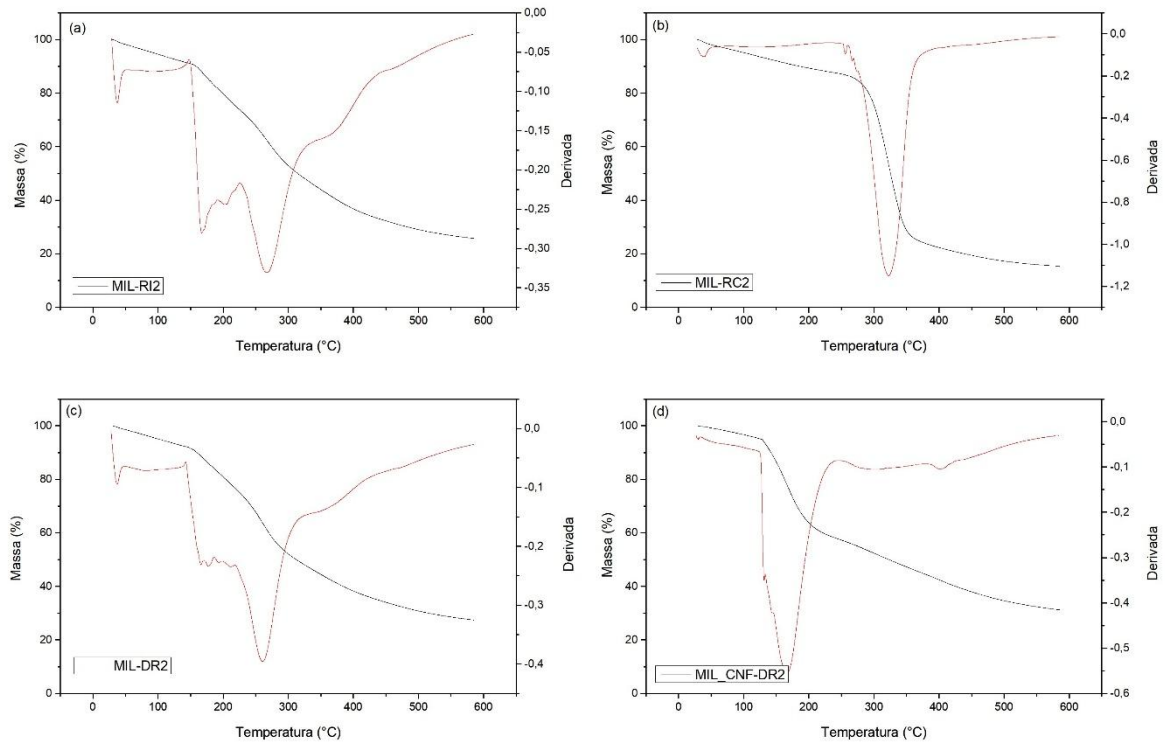


Fonte: Autoria própria.

Para as amostras de amido de milho é observado um comportamento para as curvas de TG parecido aos amidos de mandioca e de araruta, onde a amostra MIL-RI2 e MIL-DR2 apresentam curvas com características muito próximas, MIL-RC2 apresenta a maior estabilidade térmica em relação às demais amostras e MIL_NFC-DR2 apresenta a menos estabilidade térmica.

A Figura 41 traz um comparativo entre as curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras de amido de milho, (a) MIL-RI2, (b) MIL-RC2, (c) MIL-DR2, (d) MIL_NFC-DR2 e na Tabela 14 são detalhados os principais eventos térmicos das curvas por DTG das amostras de milho MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2.

Figura 41 - Curvas termogravimétricas obtidas por TG e suas respectivas DTG das amostras (a) MIL-RI2, (b) MIL-RC2, (c) MIL-DR2, (d) MIL_NFC-DR2



Fonte: Autoria própria.

Tabela 14 - Avaliação de perda de massa por evento de decomposição das amostras de milho MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2

Amostras ↓	Eventos térmicos →	1°	2°	3°	4°	5°
MIL-RI2	Temperatura (°C)	30-100	140-191	191-227	227-340	340-465
	Perda de massa (%)	5,5	9,8	8,3	27,9	14,4
MIL-RC2	Temperatura (°C)	30-100	230-398			
	Perda de massa (%)	4,9	65,6			
MIL-DR2	Temperatura (°C)	30-100	140-216	216-320	320-440	
	Perda de massa (%)	5,0	15,2	48,7	14,0	
MIL_NFC-DR2	Temperatura (°C)	30-100	100-250	250-380	380-430	
	Perda de massa (%)	3,4	39,2	13,1	4,3	

Fonte: Autoria própria.

Todas as amostras de amido de milho apresentam valores próximos de perda de água no primeiro evento térmico entre 3,4 e 5,5 %.

A amostra MIL-RI2 apresentou cinco eventos de decomposição térmica, o segundo evento térmico ocorreu entre 140 e 191 °C, com decomposição de 9,8 % da massa, o terceiro evento térmico foi interligado ao segundo evento, entre 191 e 227 °C, com 8,3 % de decomposição, o quarto evento representou a maior perda de massa, de 27,9 %, ocorrendo entre 227 e 340 °C e o quinto evento ocorreu na faixa de 340-465 °C, com decomposição de 14,4 %.

A amostra MIL-RC2 apresentou apenas dois eventos térmicos, sendo o seu principal evento entre 230 e 398 °C, com degradação de 65,6 % de sua massa.

Todas as amostras reticuladas covalentemente com glutaraldeído, MAN-RC2, ARA-RC2 e MIL-RC2, tiveram comportamento muito parecido, com dois eventos térmicos, o primeiro referente à perda de água e o segundo numa faixa de temperatura entre 210 e 400 °C e degradação média de 63,8 %.

A amostra MIL-DR2 apresentou sua maior degradação térmica entre 216 e 320 °C, com perda de massa de 48,7 %.

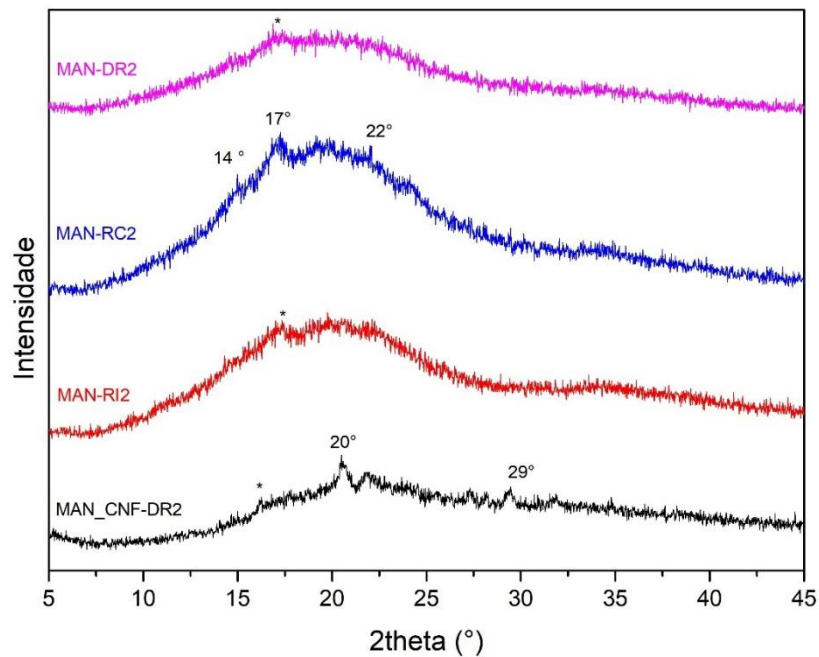
Com a menor estabilidade térmica entre as amostras de amido de milho, MIL_NFC-DR2 apresentou sua maior perda de massa entre 100 e 250 °C, sendo essa de 39,2 %.

O principal pico de MIL-RI2 ocorre em 267 °C, o de MIL-RC2 em 324 °C, o de MIL-DR2 em 260 °C e o de MIL_NFC-DR2 em 167 °C. Assim como para os amidos de mandioca e araruta, a amostra com reticulação covalente MIL-RC2 apresentou maior estabilidade térmica e a MIL_NFC-DR2 a menor temperatura para o pico máximo de degradação, com valores bem próximos aos seus equivalentes de cada tipo de amido.

5.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

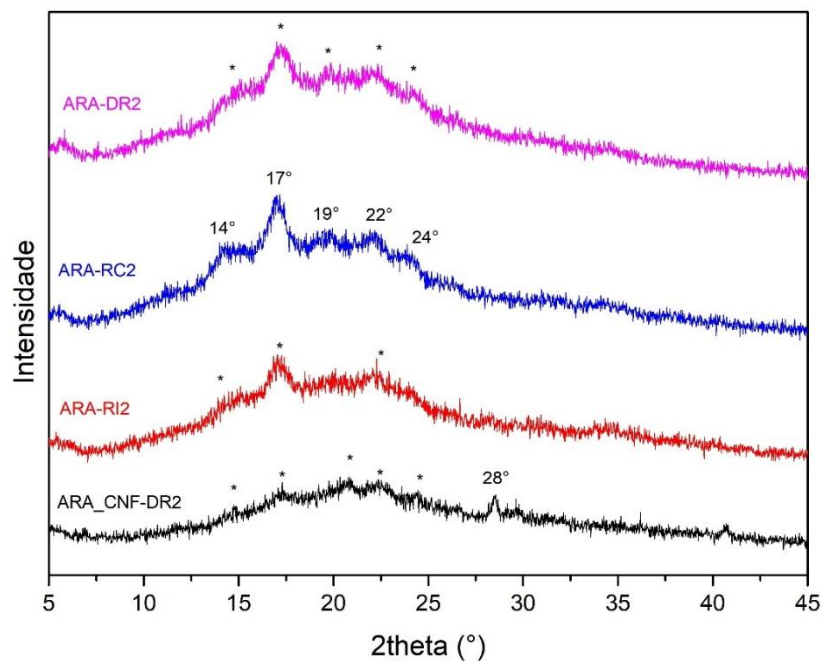
A Figura 42 apresenta os padrões DRX das amostras de amido de mandioca MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR, a Figura 43 apresenta os padrões DRX das amostras de amido de araruta ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2 e a Figura 44 apresenta os padrões DRX das amostras de amido de milho MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2.

Figura 42 - Padrões DRX das amostras de amido de mandioca MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2. O símbolo '*' foi usado para indicar picos em todos os padrões.



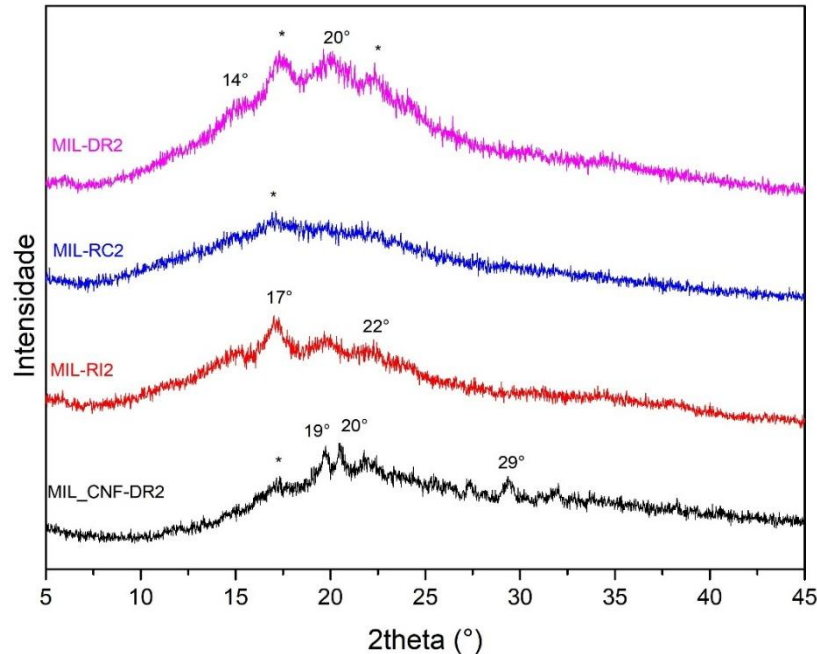
Fonte: Autoria própria.

Figura 43 - Padrões DRX das amostras de amido de mandioca ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2. O símbolo '*' foi usado para indicar picos em todos os padrões.



Fonte: Autoria própria.

Figura 44 - Padrões DRX das amostras de amido de mandioca MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2. O símbolo '*' foi usado para indicar picos em todos os padrões.



Fonte: Autoria própria.

Todos os padrões de DRX exibiram características típicas de polímeros semicristalinos com baixo grau de cristalinidade, ocasionalmente apresentando picos que eram pouco detectáveis.

Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) caracterizaram o amido de araruta nativo e apresentaram o pico 15,42 °, característica do padrão A e os picos 5,68 °, 17,42 ° (o mais proeminente) e o pico 23,14 ° (o mais largo), indicando a presença de cristais do tipo B.

Cada amostra de amido de araruta deste estudo apresentou o pico localizado em 14,3 e 17,1 °, relacionado ao cristal tipo B do amido de araruta. Esse tipo de estrutura é atribuído aos ramos da amilopectina, que cristaliza lentamente em uma rede de dupla hélice (VAN SOEST; KNOOREN, 1997; LOPES *et al.*, 2021). Esses picos podem ser facilmente vistos na amostra ARA-RC2 na Figura 43.

Os picos restantes localizados em 19,5, 22,0 e 23,8 ° estão relacionados à estrutura VH, uma estrutura de rede de hélice única a partir de cadeias de amilose produzidas pela retrogradação do amido após a gelatinização, conforme essencialmente discutido por (VAN SOEST *et al.*, 1996).

O pico em 22° também foi atribuído a cristallitos do tipo B por (OLIVEIRA CARDOSO *et al.*, 2017) e pode ser sobreposto por estruturas VH. A retrogradação observada é esperada, conforme descrito na metodologia, e foi baseada na metodologia de Oliveira Cardoso *et al.* (2017). A amostra com NFC apresentou um pico em 28,5°, que foi atribuído por Van Soest *et al.* (1996) como uma estrutura VH, onde foi estudada a cristalinidade de bioplásticos à base de amido.

Patty e Wattimena (2023) cita os picos observados para o amido de mandioca nativa em 2θ a 5, 15,3, 17,3 e 22,71 °, característicos de amido do tipo B.

Amostras de amido de mandioca apresentaram estrutura amorfa predominante, pois picos dificilmente são detectados nos padrões de DRX, como visto na Figura 42. Isso sugere que a reticulação realizada, principalmente com cloreto de alumínio (MAN-RI2), alterou a estrutura do amido, como observado em (OLIVEIRA CARDOSO *et al.*, 2017), corroborando com o discutido anteriormente na análise MEV.

No entanto, picos localizados em 17 e 20 ° podem ser vistos na amostra MAN-RC2 e estão relacionados às estruturas do tipo B e VH, respectivamente, como discutido acima, e devem estar relacionados à fonte de mandioca. Da mesma forma, amostras de amido de milho, apresentadas na Figura 44, também apresentaram halo amorfo predominante, sugerindo novamente que a reticulação interrompeu a formação da estrutura do amido, relacionada à fonte de milho.

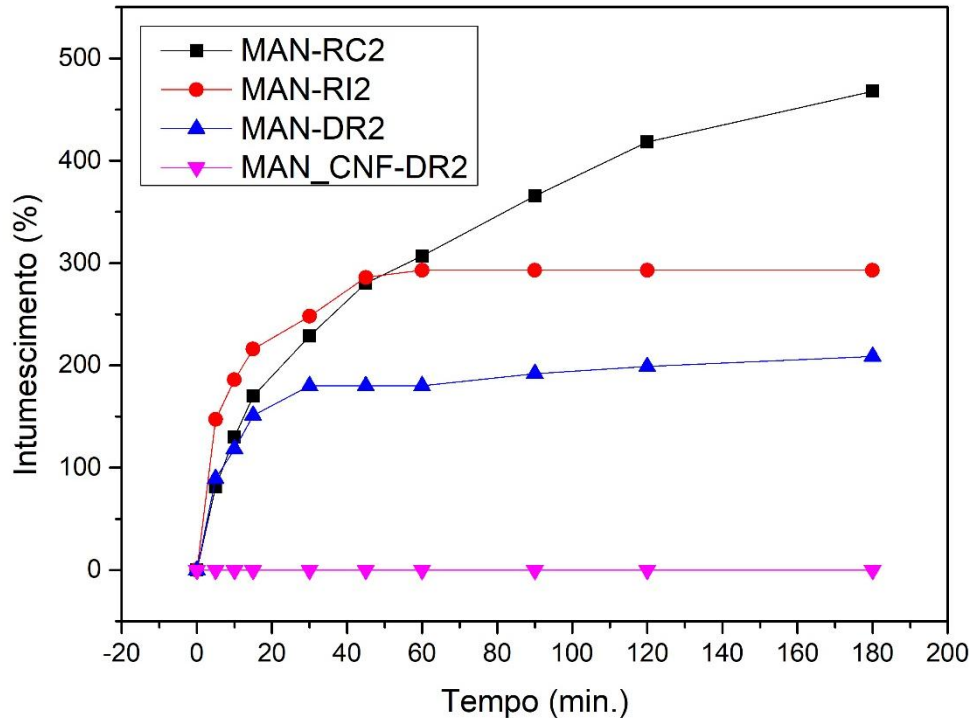
Segundo Jing, L. *et al.* (2019) o amido de milho ceroso nativo exibe uma difração do tipo A com dois singletos a 15,06 ° e 22,94 °, e um duplo a 16,82 ° e 17,90 °, corroborando com os picos observados para as amostras de MIL, visto que na análise de teor de amilose concluiu-se se tratar dessa espécie de milho.

Em geral, os dados de DRX revelaram que a reticulação alterou significativamente a estrutura do amido em fontes como mandioca e milho, conforme evidenciado pelo halo amorfo mais pronunciado em seus padrões. Por outro lado, o amido de araruta manteve a estrutura do amido retrogradado mesmo após reticulação com glutaraldeído, cloreto de alumínio ou uma combinação deles.

5.3.5 Análise de intumescimento

Na Figura 45 podem ser observadas as curvas de intumescimento dos hidrogéis de mandioca MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2.

Figura 45 - Curvas de intumescimento das amostras MAN-RI2, MAN-RC2, MAN-DR2 e MAN_NFC-DR2 nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.



Fonte: Autoria própria.

As amostras MAN-RI2, MAN-RC2 e MAN-DR2 sofrem intumescimento rapidamente até os primeiros 10 minutos do ensaio, após esse tempo, os comportamentos dessas amostras diferem entre si, sendo que a amostra MAN-RI2 destoa das demais.

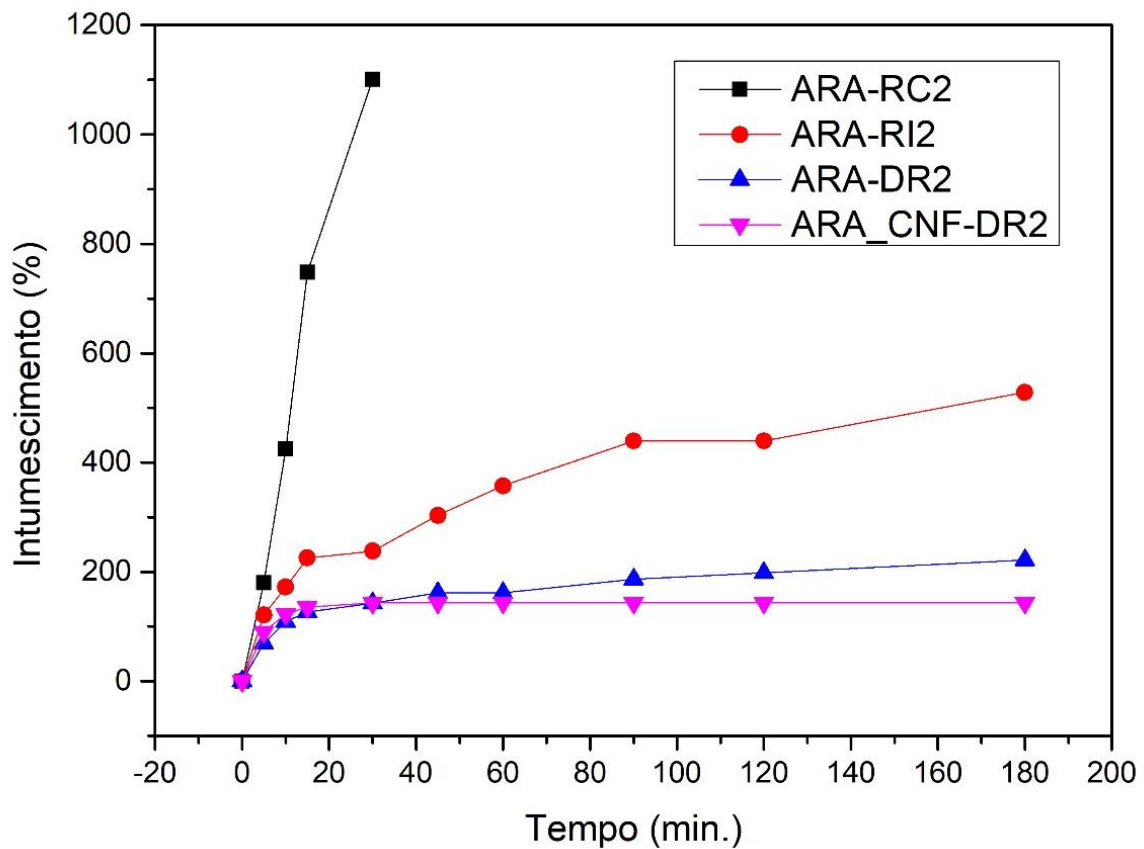
A amostra MAN-RI2 atingiu seu máximo intumescimento após 60 minutos de ensaio, com ganho de massa de 293 %. Se comparada à amostra MAN-RI, houve um aumento no ganho de massa no processo 2 de 88 %.

Ao observar o comportamento da amostra MAN-RC2, verifica-se que esta amostra apresenta o maior poder de intumescimento entre as amostras de amido de mandioca. A sua maior massa, obtida após 180 minutos de ensaio foi de 468 % em relação a sua massa inicial. Já a amostra com dupla reticulação, MAN-DR2 apresentou ganho de 209 % e comparando com a amostra MAN-DR, houve um aumento de ganho de massa de 114 %. Dessa forma, pode-se dizer que os ajustes realizados na metodologia para o processo 2 trouxeram vantagens para as amostras com reticulação iônica e dupla reticulação.

A amostra MAN_NFC-DR2 não apresentou ganho de massa, sendo assim, o material obtido por essa metodologia empregada no processo 2 não produz um hidrogel e sim um nanocompósito.

Na Figura 46 podem ser observadas as curvas de intumescimento dos hidrogéis de mandioca ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2.

Figura 46 - Curvas de intumescimento das amostras ARA-RI2, ARA-RC2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2 nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.



Fonte: Autoria própria.

A amostra com maior poder de intumescimento entre as amostras de amido de araruta foi a amostra ARA-RC2, com ganho de massa de 1101 % em relação à sua massa seca, apesar disso, só foi possível realizar a pesagem dessa amostra até 30 minutos de ensaio, visto que a amostra desintegrou na água.

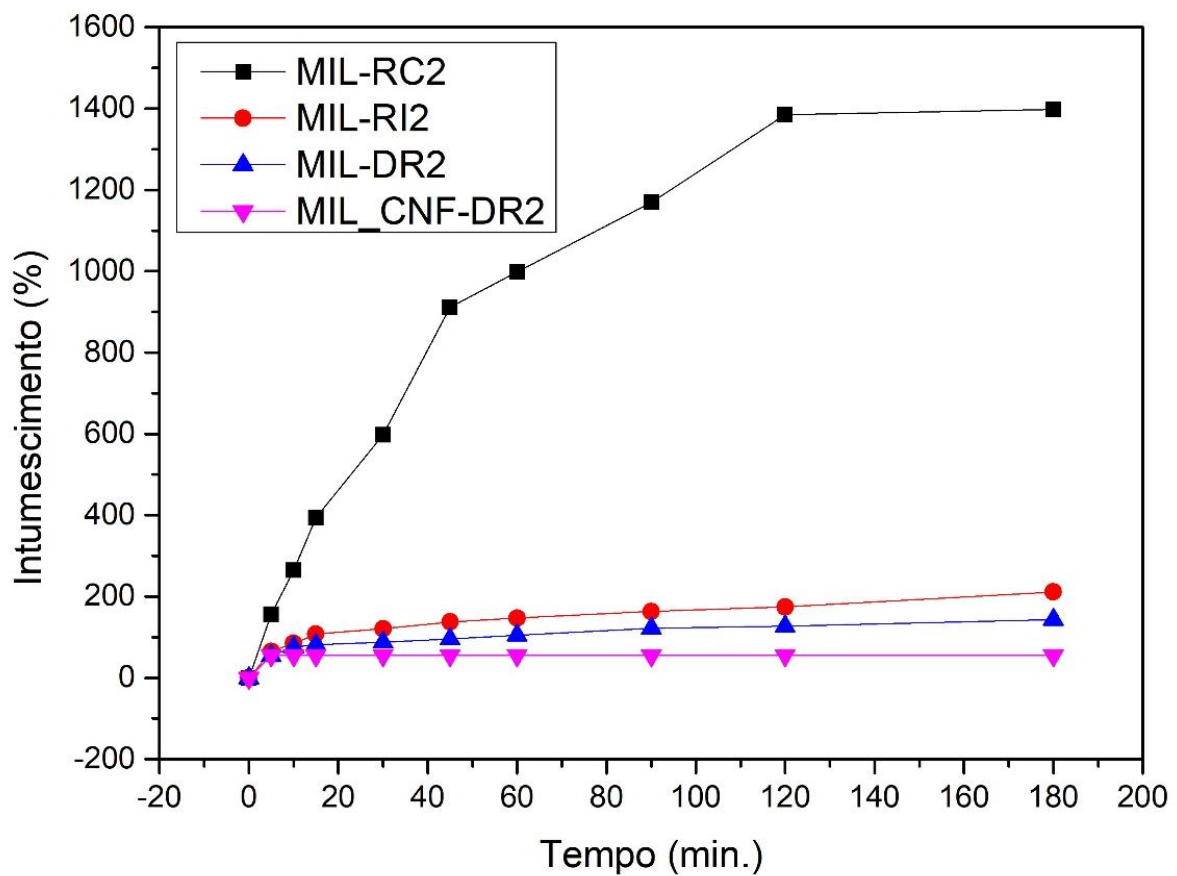
As amostras ARA-RI2, ARA-DR2 e ARA_NFC-DR2 tiveram um primeiro ganho de massa mais rápido até 15 minutos, após isso o aumento de massa tornou-se mais lento. A

amostra ARA-RI2 obteve um aumento de massa de 529 % após 180 minutos e comparando com ARA-RI, o ganho de massa foi 359 % maior para a amostra do processo 2.

É verificado que a amostra ARA-DR2 obteve um aumento de massa de 221 %, ganho de massa 121 % maior que o ganho de massa da amostra ARA-DR.

Na Figura 47 podem ser observadas as curvas de intumescimento dos hidrogéis de mandioca MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2.

Figura 47 - Curvas de intumescimento das amostras MIL-RI2, MIL-RC2, MIL-DR2 e MIL_NFC-DR2 nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min.



Fonte: Autoria própria.

Verifica-se na Figura 47 que amostra MIL-RC2 apresentou um ganho de massa ao final do ensaio de 1398 %. A amostra MIL-RI2 apresentou um ganho de massa de 211 % e a amostra MIL-DR2 um ganho de massa de 143 %. Já a amostra MIL_NFC-DR2 apresentou um ganho de massa de 55% que se manteve no intervalo de 5 a 180 minutos.

6. CONCLUSÕES

As amostras de amido de mandioca obtidas apresentam melhor uniformidade morfológica se comparada com as amostras de amido de araruta, o que pode ser justificada pela variabilidade da morfologia dos grãos de araruta e presença de fibras de bagaço de araruta misturadas aos grãos. A morfologia interferiu diretamente na massa molar do amido visto que essa variabilidade morfológica gerou viscosidades diferentes entre os diversos tipos de amido, visto que o amido comercial de mandioca e milho apresentam quantidade menor de impurezas se comparado ao amido de araruta obtido manualmente. A proporção de amilose/amilopectina das estruturas dos amidos influenciou na viscosidade dos amidos e no intumescimento do hidrogéis, visto que MAN-RI apresentou intumescimento um pouco mais elevado do que ARA-RI. A maior densidade de reticulação nos hidrogéis MAN-DR e ARA-DR dificultou o intumescimento do hidrogel ocasionando menor ganho de massa se comparado aos hidrogéis somente com reticulação iônica. A presença de NFC nos hidrogéis reduziu o poder de intumescimento, visto que as interações entre NFC e amido reduzem a mobilidade da rede. As amostras de amido de araruta obtidas no processo 2 apresentaram resultados de viscosidade e intumescimento melhores após serem peneiradas para a separação do bagaço presente no material, a característica morfológica também melhorou, tornando as amostras mais uniformes. As amostras reticuladas covalentemente MAN-RC2, ARA-RC2 e MIL-RC2 possuem alto poder de intumescimento, sendo os valores obtidos muito superiores aos obtidos por meio da reticulação iônica.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963–979, 2012.
- ABITBOL, T. *et al.* Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. 1, p. 76–88, 2016.
- AHMAD, F. B. *et al.* Physico-chemical characterisation of sago starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, p. 361-370, 1999.
- AHMAD, N. N. R.; FERNANDO, W. J. N.; UZIR, M. H. Parametric evaluation using mechanistic model for release rate of phosphate ions from chitosan-coated phosphorus fertiliser pellets. **Biosystems Engineering**, v. 129, p. 78-86, 2015.
- AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review.

Journal of Advanced Research, v. 6, n. 2, p. 105-121, 2015.

AKHTAR, M. F.; HANIF, M.; RANJHA, N. M. Methods of synthesis of hydrogels... A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 24, p. 554-559, 2016.

ALMEIDA, F. A. et al. Influence of cassava starch content and sintering temperature on the alumina consolidation technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 9, p. 1587–1594, jun. 2009.

AOUADA, F. A. *et al.* Preparation and characterization of novel micro- and nanocomposite hydrogels containing cellulosic fibrils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 9433–9442, 2011.

AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Hidrogéis Biodegradáveis: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento - EMBRAPA**, v. 28, p. 1–32, 2009.

AZEEM, B. *et al.* Review on materials & methods to produce controlled-release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11-21, 2014.

BAI, C. *et al.* Starch-based hydrogel loading with carbendazim for controlled-release and water absorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 376–383, 2015.

BAKRUDEEN, H. B.; SUDARVIZHI, C.; REDDY, B. S. R. Starch nanocrystals-based hydrogel: Construction, characterizations and transdermal application. **Materials Science and Engineering C**, v. 68, p. 880–889, 2016.

BANGAR, S. P. *et al.* Recent advancements in cross-linked starches for food applications- a review. **International Journal of Food Properties**, v. 27, n. 1, p. 411–430, 2024.

BERGER, J. *et al.* Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, p. 19-34, 2004.

BHALADHARE, S.; DAS, D. Cellulose: a fascinating biopolymer for hydrogel synthesis. **Journal of Materials Chemistry B**, Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 1923-1945, 2022.

BUWALDA, S. J. *et al.* Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials Journal of Controlled Release. **Journal of Controlled Release**, v.190, p. 254-273, 2014.

CARMONA, V. B. **Desenvolvimento de Compósitos biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibras vegetais**. 2011. 103 p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

CANEVAROLO, S. V. **Polymer Science: A Textbook for Engineers and Technologists**. 1. ed. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2019.

Chakraborty, I., N, P. *et al.* Uma Visão das Propriedades de Gelatinização que Influenciam os Amidos Modificados Utilizados na Indústria Alimentícia: Uma Revisão. **Food Bioprocess Technol**, v. 15 , p. 1195–1223, 2022.

CHAMBERLAIN, E. K.; RAO, M. A. Effect of concentration on rheological properties of acid-hydrolyzed amylopectin solutions. **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 163–171, 2000.

COSTA, M. M. E. *et al.* Use of polyhydroxybutyrate and ethyl cellulose for coating of urea granules. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 42, p. 9984-9991, 2013.

CUI, C. *et al.* Recent advances in the preparation, characterization, and food application of starch-based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 291, p. 119624, 2022.

DAS, D. *et al.* Synthesis and Characterization of Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogel for Agriculture Application. **Starch/Staerke**, v. 73, n. 1–2, 2021.

GHOSHAL, S. *et al.* Effect of initial conformation on the starch biopolymer film formation studied by NMR. **Molecules**, v. 25, n. 5, 2020.

GONENC, I.; US, F. Effect of Glutaraldehyde Crosslinking on Degree of Substitution, Thermal, Structural, and Physicochemical Properties of Corn Starch. **Starch/Staerke**, v. 71, n. 3–4, 2019.

GONZÁLEZ, K. *et al.* Starch/graphene hydrogels via click chemistry with relevant electrical and antibacterial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, p. 372–381, 2018.

GONZÁLEZ, K. *et al.* The role of cellulose nanocrystals in biocompatible starch-based clicked nanocomposite hydrogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 265–272, 2020.

GUANCHA-CHALAPUD, M. A.; SERNA-COCK, L.; TIRADO, D. F. Hydrogels Are Reinforced with Colombian Fique Nanofibers to Improve Techno-Functional Properties for Agricultural Purposes. **Agriculture (Switzerland)**, v. 12, n. 117, 2022.

HARDING, S. E.; ADAMS, G. G.; GILLIS, R. B. Molecular weight analysis of starches: Which technique? **Starch/Staerke**, v. 68, p. 846–853, 2016.

HERNANDEZ, C. C.; FERREIRA, F. F.; ROSA, D. S. X-ray powder diffraction and other analyses of cellulose nanocrystals obtained from corn straw by chemical treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, p. 39–44, 2018.

HERNANDEZ, C. C.; ROSA, D. S. Extraction of cellulose nanowhiskers: natural fibers source, methodology and application. In: MÉNDEZ-VILAS, A.; SOLANO, A. (Eds.). **Polymer**

Science: Research Advances, Practical Applications and Educational Aspects. 1. ed. Spain: Formatex Research Center, p. 232–242, 2016.

HERNANDEZ, C. C.; ROSA, D. DOS S. Comparison between Cellulose Nanocrystals Extracted from Different Agro-Industrial Residues Using the Same Obtaining Methodology. **International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology**, v.5, n. 7, p. 275-286, 2017

HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 950–956, 2013.

HOROVITZ, O. *et al.* SEM characterization of starch granules. **Studia UBB Chemia**, LVI, 1, 2011.

HOU, K. *et al.* Continuous fabrication of cellulose nanocrystal/poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogel fiber from nanocomposite dispersion: Rheology, preparation and characterization. **Polymers**, v. 123, p. 55–64, 2017.

HUSSAIN, M. R., DEVI, R. R. e MAJI, T. K. Controlled-release of urea chitosan microspheres prepared by emulsification and cross—linking method. **Iranian Polymer Journal**, v. 21, n. 8, p. 473-479, 2012.

HUTOMO, D. I. *et al.* Hydrogel-Based Biomaterial as a Scaffold for Gingival Regeneration: A Systematic Review of In Vitro Studies. **Polymers**, v. 15, n. 12, p. 2591, 2023.

JING, L *et al.* Effect of repeated freezing-thawing on structural, physicochemical and digestible properties of normal and waxy starch gels, **International Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 9, p. 2668–2678, 2019.

JONOOBI, M. *et al.* Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 935–969, 2015.

KABIR, S. M. F. *et al.* Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications. **Progress in Biomaterials**, v. 7, p. 153–174, 2018.

KADAM, S.U.; TIWARI, B.K.; O'DONNELL, C.P. 6 - Improved thermal processing for food texture modification. In: Jianshe Chen, Andrew Rosenthal (Eds.) **Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Modifying Food Texture**, Woodhead Publishing, p. 115-131, 2015.

KARAKELLE, B. *et al.* Effect of process conditions and amylose/amylopectin ratio on the pasting behavior of maize starch: A modeling approach. **Journal of Cereal Science**, v. 94, p. 102998, 2020.

KHOSHKAVA, V.; KAMAL, M. R. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (NCC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. **Powder Technology**, v. 261, p. 288–298, 2014.

KUGIMIYA, M.; DONOVAN, J. W. Calorimetric Determination of the Amylose Content of Starches Based on Formation and Melting of the Amylose-Lysolecithin Complex I. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 765-776, 1981.

KUNDU, R. *et al.* Cellulose hydrogels: Green and sustainable soft biomaterials. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, p. 100252, 2022.

LEE, H. J. *et al.* State-of-the-art of cellulose nanocrystals and optimal method for their dispersion for construction-related applications. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 3, 2019.

LIN, Q. *et al.* Self-healing, stretchable, and freezing-resistant hydroxypropyl starch-based double-network hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, p. 116982, 2021.

LIU, Z.; HUANG, H. Preparation and characterization of cellulose composite hydrogels from tea residue and carbohydrate additives. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 226–233, 2016.

LIU, Y. *et al.* Environmentally friendly hydrogel: A review of classification, preparation and application in agriculture. **Science of The Total Environment**, p. 157303, 2022.

LOPES, H. S. M. *et al.* Production of thermoplastic starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) films assisted by solid-state shear pulverization. **Carbohydrate Polymers**, v. 258, p. 117732, 2021.

LUBKOWSKI, K.; GRZMIL, B. Controlled-release fertilizers. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 9, n. 4, p. 81- 84, 2007.

MAITI, S. *et al.* Al³⁺ ion cross-linked and acetalated gellan hydrogel network beads for prolonged release of glipizide. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 164–172, 2011.

MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

MELAJ, M. A.; DARAIIO, M. E. HPMC layered tablets modified with chitosan and xanthan as matrices for controlled-release fertilizers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 19, p. 40839, 2014.

MÉNDEZ, P. A. *et al.* Cassava and banana starch modified with maleic anhydride-poly (ethylene glycol) methyl ether (Ma-mPEG): A comparative study of their physicochemical properties as coatings. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 205, p. 1–14, 2022.

MESSA, L. L. *et al.* Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. **Química Nova**, v. 39, n. 10, p. 1215-1220, 2016.

MESTRES, C. *et al.* A Rapid Method for the Determination of Amylose Content by Using Differential-Scanning Calorimetry. **Starch/Stärke**, v. 48, n. 1, p. 2-6, 1996.

MIAO, Q. *et al.* MOF/hydrogel composite-based adsorbents for water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v.50, p. 103348, 2022.

MILANI, P. *et al.* Polymers and its applications in agriculture. **Polímeros**, v. 27, n. 3, p. 256–266, 2017.

MILLARD, M. M. *et al.* Light-Scattering Molecular Weights and Intrinsic Viscosities of Processed Waxy Maize Starches in 90% Dimethyl Sulfoxide and H₂O. **Cereal Chemistry**, V. 74, n. 5, p. 687–691, 1995.

MOHARRAMI, P.; MOTAMEDI, E. Application of cellulose nanocrystals prepared from agricultural wastes for synthesis of starch-based hydrogel nanocomposites: Efficient and selective nanoadsorbent for removal of cationic dyes from water. **Bioresource Technology**, v. 313, 2020.

MOHAMMADI NAFCHI, A. *et al.* Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch/Stärke**, v. 65, n. 1–2, p. 61–72, 2013.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, 2016.

NOGUEIRA G. F., FAKHOURI, F. M., OLIVEIRA, R. A. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae L.*) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 64-72, 2018.

NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, S. Multilayer coated NPK compound fertilizer hydrogel with controlled nutrient release and water absorbency. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 2, 2015.

OLAD, A. *et al.* Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil. **Materials Science and Engineering C**, v. 90, p. 333–340, 2018.

OLIVEIRA, J. P. DE *et al.* Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p. 153–160, 2017.

OLIVEIRA CARDOSO, V. M. DE *et al.* Development and characterization of cross-linked gellan gum and retrograded starch blend hydrogels for drug delivery applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 65, p. 317–333, 2017.

ÖZEN, İ.; OKYAY, G.; ULAŞ, A. Coating of nonwovens with potassium nitrate containing carboxymethyl cellulose for efficient water and fertilizer management. **Cellulose**, v. 25, n. 2, p. 1527–1538, 2018.

PATTY, P. J.; WATTIMENA, S. C. Crystalline Properties of Cassava (*Manihot esculenta Crantz*) Starch and Its Associated Biofoam. **Jurnal Fisika Dan Aplikasinya**, v. 19, n. 2, p. 49-53, 2023

PATHAK, V.; AMBROSE, R. P. K. Starch-based biodegradable hydrogel as seed coating for corn to improve early growth under water shortage. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 14, 2020.

PEREZ, J. J. *et al.* A novel, green, low-cost chitosan-starch hydrogel as potential delivery system for plant growth-promoting bacteria. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, p. 409–417, 2018.

PHROMSOPHA, T.; BAIMARK, Y. Preparation of starch/gelatin blend microparticles by a water-in-oil emulsion method for controlled release drug delivery. **International Journal of Biomaterials**, v. 2014, p. 1-6, 2014.

POURJAVADI, A.; HARZANDI, A. M.; HOSSEINZADEH, H. Modified Carrageenan. 6. Crosslinked Graft Copolymer of Methacrylic Acid and kappa-Carrageenan as a Novel Superabsorbent Hydrogel with Low Salt-and High pH-Sensitivity. **Macromolecular Research**, v. 13, p. 483–490, 2005.

PUGLIA, D. *et al.* Extraction of nanocellulose from natural sources: potential applications in a nanocomposite approach. In: IBRAHIM, MD.; MONDAL, H. (Eds.). **Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application**. [s.l.] Nova Science Publishers, p. 101–128, 2015.

QAMRUZZAMAN, M.; AHMED, F.; MONDAL, M. I. H. An Overview on Starch-Based Sustainable Hydrogels: Potential Applications and Aspects. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, p. 19-50, 2022.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 269–278, 2014.

SABADINI, R. C.; MARTINS, V. C.; PAWLICKA, A. Synthesis and characterization of gellan gum: chitosan biohydrogels for soil humidity control and fertilizer release. **Cellulose**, v. 22, n. 3, p. 2045-2054, 2015.

SALEMIS, PH.; RINAUDO, M. Molecular weight-viscosity relationship for amylopectin, a highly branched polymer. **Polymer Bulletin**, v. 12, n. 4, p. 283–285, 1984.

SAMPATH, U. G. T. M. *et al.* Preparation and characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of chitosan hydrogel. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2215–2228, 2017.

SANDOVAL GORDILLO, C. A. *et al.* Physicochemical characterization of arrowroot starch (*maranta arundinacea* linn) and glycerol/arrowroot starch membranes. **International Journal of Food Engineering**, v. 10, n. 4, p. 727–735, 2014.

SANTOS, B. R. *et al.* Chitosan-montmorillonite microspheres: a sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 340-346, 2015.

SARTIKA, D. *et al.* Nanocrystalline Cellulose from Kapok Fiber (*Ceiba pentandra*) and its Reinforcement Effect on Alginate Hydrogel Bead. **Starch/Stärke**, v. 73, n. 9–10, 2021.

SENNA, A. M. *et al.* Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 996-1002, 2015.

SETHI, S. *et al.* Cross-linked xanthan gum–starch hydrogels as promising materials for controlled drug delivery. **Cellulose**, v. 27, n. 8, p. 4565–4589, 2020.

SHANG, M. *et al.* A dual physical crosslinking starch-based hydrogel exhibiting high strength, fatigue resistance, excellent biocompatibility, and biodegradability. **Food Chemistry: X**, v. 18, p. 100728, 2023.

SHAO, C. *et al.* A Self-Healing Cellulose Nanocrystal-Poly(ethylene glycol) Nanocomposite Hydrogel via Diels-Alder Click Reaction. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 7, p. 6167–6174, 2017.

SHAO, C.; YANG, J. Dynamics in cellulose-based hydrogels with reversible cross-links. In: **Advances in Polymer Science**. [s.l.] Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, v. 285, p. 319–354, 2020.

SHEN, X. *et al.* Hydrogels based on cellulose and chitin: Fabrication, properties, and applications. **Green Chemistry Royal Society of Chemistry**, v. 18, p. 53-75, 2016.

SHEN, Z. *et al.* Advances in Functional Hydrogel Wound Dressings: A Review. **Polymers**, v. 15, p. 2000, 2023.

SHOJAEIARANI, J.; BAJWA, D.; SHIRZADIFAR, A. A review on cellulose nanocrystals as promising biocompounds for the synthesis of nanocomposite hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 216, p. 247-259, 2019.

SILVA, K. C. G. *et al.* Biopolymer interactions on emulsion-filled hydrogels: chemical, mechanical properties and microstructure. **Food Research International**, v. 141, p. 110059, 2021.

SPAGNOL, C. *et al.* Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers. **Cellulose**, v. 19, n. 4, p. 1225–1237, 2012.

SRINGAM, J. *et al.* Improving mechanical properties of starch-based hydrogels using double network strategy. **Polymers**, v. 14, p. 3552, 2022.

TAJIK, S. *et al.* 3D Printing of Hybrid-Hydrogel Materials for Tissue Engineering: a Critical Review. **Regen. Eng. Transl. Med.**, v. 9, p. 29–41, 2023.

TARIQUE, J. *et al.* Physical, Mechanical, and Morphological Performances of Arrowroot (*Maranta arundinacea*) Fiber Reinforced Arrowroot Starch Biopolymer Composites. **Polymers**, v. 14, n. 3, 2022.

TAVAKOLI, S. *et al.* Nanocomposite hydrogel based on carrageenan-coated starch/cellulose nanofibers as a hemorrhage control material. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, 2021.

TEIXEIRA, E. M. *et al.* Preparation and characterisation of thermoplastic starches from cassava starch, cassava root and cassava bagasse. **Macromolecular Symposia**, v. 229, p. 266–275, 2005.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 p. Tese (Doutorado) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

TENG BAN, M.; MAHADIN, N.; KARIM, K. J. A. Synthesis of hydrogel from sugarcane bagasse extracted cellulose for swelling properties study. **Materials Today: Proceedings**, v. 50, p. 2567-2575, 2021.

THIVYA, P.; AKALYA, S.; SINIJA, V. R. A comprehensive review on cellulose-based hydrogel and its potential application in the food industry. **Applied Food Research**, v. 2, p. 100161, 2022.

TRAN, M. Q.; NGUYEN, V. B.; TRAN, X. A. Gamma radiation modification of cassava starch and its characterization. **Polymer Engineering & Science**, v. 62, n. 4, p. 1197–1204, 2022.

TUMMALA, G. K.; BACHI, I.; MIHRANYAN, A. Role of solvent on structure, viscoelasticity, and mechanical compressibility in nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 6, 2019.

VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E. Structure-function relationships of starch components. **Starch/Stärke**, v. 67, p. 55-68, 2015.

VAN SOEST, J. *et al.* Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5 (1), p. 11–22, 1996.

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

VAN SOEST, J.; KNOOREN, N. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64 (7), p. 1411–1422, 1997.

WANG, H. *et al.* Stretchable, freezing-tolerant conductive hydrogel for wearable electronics reinforced by cellulose nanocrystals toward multiple hydrogen bonding. **Carbohydrate Polymers**, v. 280, p. 119018, 2022.

WANG, Z. *et al.* Copper sulfide integrated functional cellulose hydrogel for efficient solar water purification. **Carbohydrate Polymers**, v. 319, 2023.

WATERSCHOOT, J. *et al.* Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. **Starch - Stärke**, v. 67, n. 1-2, p. 14-29, 2015.

ZAINAL, S. H. *et al.* Preparation of cellulose-based hydrogel: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 10, p. 935-952, 2021.

ZHANG, S. *et al.* Synthesis and characterization of starch grafted superabsorbent via 10 MeV electron-beam irradiation. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 798–803, 2014.

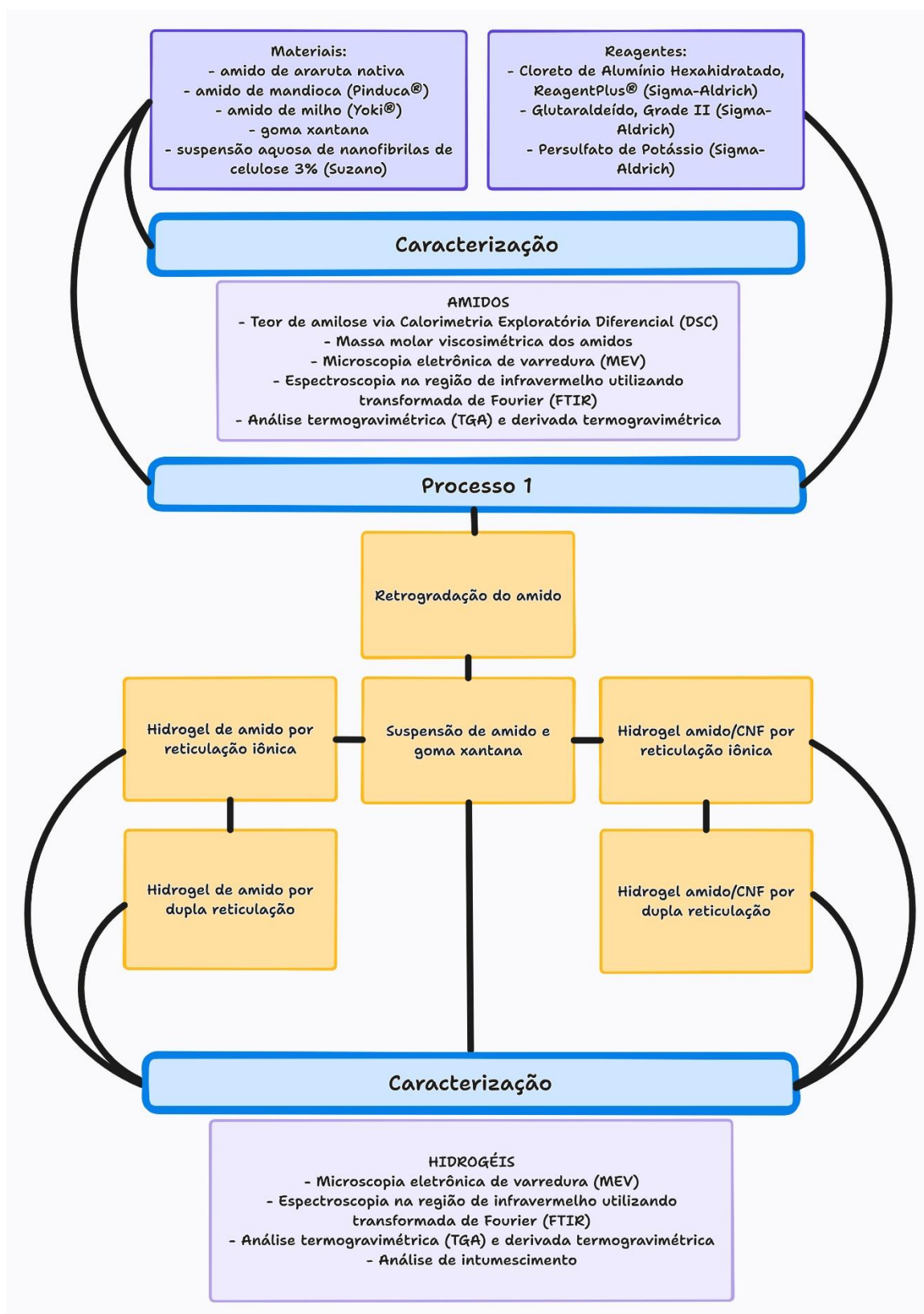
ZHANG, X. *et al.* Preparation and properties of hydrogel based on sawdust cellulose for environmentally friendly slow-release fertilizers. **Green Processing and Synthesis**, v. 9, n. 1, p. 139–152, 2020.

ZHONG, K. *et al.* Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1367–1376, 2013.

ZHOU, C. *et al.* Application of rod-shaped cellulose nanocrystals in polyacrylamide hydrogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, n. 1, p. 116–123, 2011.

ZOU, W. *et al.* Effects of amylose/amylopectin ratio on starch-based superabsorbent polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1583–1588, 2012.

APÊNDICE A



APÊNDICE B

