



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA  
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**



**ESTELA IARA BANDEIRA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
MICROPARTÍCULAS DE AMIDO RETICULADAS COM AGENTE  
FOSFATADO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO AZUL DE  
METILENO**

**DISSERTAÇÃO**

**PATO BRANCO  
2016**

ESTELA IARA BANDEIRA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
MICROPARTÍCULAS DE AMIDO RETICULADAS COM AGENTE  
FOSFATADO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO AZUL DE  
METILENO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Materiais.

Orientadora: Dra. Patricia Teixeira Marques

PATO BRANCO  
2016

B141d    Bandeira, Estela Iara.  
Desenvolvimento e caracterização de micropartículas de amido reticuladas com agente fosfatado e avaliação da adsorção do azul de metileno / Estela Iara Bandeira. -- 2016.  
113 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Patricia Teixeira Marques  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2016.  
Bibliografia: f. 99 – 107.

1. Amido. 2. Adsorção. 3. Compostos aromáticos. 4. Fosfatos. I. Marques, Patricia Teixeira, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Pato Branco  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de  
Processos Químicos e Bioquímicos



---

## **TERMO DE APROVAÇÃO Nº 39**

### **Título da Dissertação**

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE  
AMIDO RETICULADAS COM AGENTE FOSFATADO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO  
DO AZUL DE METILENO”**

### **Autora**

**ESTELA IARA BANDEIRA**

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas e 30 minutos do dia 30 de março de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Patricia Teixeira Marques  
UTFPR/PB  
Presidente

Profa. Dra. Juliana Cheleski Wiggers  
Unioeste/Toledo  
Examinadora

Profa. Dra. Renata Paula Herrera Brandelero  
UTFPR/DV  
Examinadora

Visto da Coordenação

**Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak  
Parabocz**

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em  
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP**

*Ao Edu e à Helo, motivos do meu ânimo diário.*

## **AGRADECIMENTOS**

Meus sinceros agradecimentos à orientadora deste trabalho, prof. Dr<sup>a</sup>. Patricia Teixeira Marques, pela disponibilidade, auxílio, dedicação e paciência.

Aos professores do PPGTP, em especial prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima, prof. Dr<sup>a</sup>. Sirlei Dias Teixeira, prof. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Budziak Parabocz, prof. Dr. Henrique Zorel Junior e prof. Dr<sup>a</sup>. Elidia Ferri, que contribuíram muito para a concretização deste trabalho.

À Central de Análises pelo uso dos equipamentos de infravermelho, análise térmica e microscopia eletrônica. Aos estagiários pelo auxílio e prestatividade.

À responsável pelos laboratórios de Química, Edenes Loss, e aos estagiários, sempre atenciosos e ávidos por ajudar.

À minha família pela paciência, compreensão e incentivo.

À UTFPR Campus Pato Branco, minha segunda casa, pela oportunidade de estudo.

À CAPES pela bolsa concedida.

## RESUMO

BANDEIRA, Estela I. Desenvolvimento e caracterização de micropartículas de amido reticuladas com agente fosfatado e avaliação da adsorção do azul de metileno. 2016. 113 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

O amido é obtido das mais diversas fontes renováveis e tem características que o tornam um dos biopolímeros mais estudados na atualidade. Além da alta disponibilidade e do baixo custo de obtenção, é biodegradável, biocompatível, estável e não tóxico. A essência deste trabalho está na síntese de micropartículas de amido solúvel e fécula de mandioca comercial, através de modificação química por reticulação com o agente tripolifosfato de sódio nas concentrações 7,5 e 15% (m/m), e posterior caracterização físico-química, morfológica, superficial, espectroscópica, estrutural e térmica. O conteúdo de amilose foi mensurado para o amido e fécula em 21,8% e 28,6 %, respectivamente. Segundo o índice de solubilidade, o processamento em meio básico não modifica a solubilidade do material, porém a adição do agente reticulante aumenta significativamente esse índice, que passa de 12,8 % para o controle não processado, para 22,4 %, para a amostra A5R15. Os materiais à base de amido solúvel tiveram aumento significativo na densidade de reticulação com o aumento da concentração do reticulante, passando de 1,4 na amostra A5R7,5, para 1,9 em A5R15. Os materiais à base de fécula apresentaram comportamento inverso: ao aumentar a concentração do reticulante a densidade de reticulação diminuiu significativamente de 2,9 em F5R7,5, para 1,9 na amostra F5R15. O ponto de carga zero (PCZ) demonstra que abaixo de pH 4 a superfície apresenta-se carregada positivamente. A área superficial das amostras estão compreendidas entre 3,04 e 1,15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. O volume de poros entre 2,94 e 1,33 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e o tamanho de poro em torno de 1,5 nm. O MEV indica micropartículas de distribuição irregular, lisas e sem rugosidades. As capacidades máximas de adsorção dos materiais foram testadas em pH 7,7 e, para as amostras A5R15 e CA, nos pHs 2, 5, 6 e 9. Observa-se que o processamento em meio básico reduz a capacidade de adsorção de CA e CF em relação a A e F. A adsorção, na amostra A5R15, apresenta grande dependência do pH, atingindo um valor de 587 µg.g<sup>-1</sup> no pH 7,7. As amostras A5R15 e F5R7,5 adsorveram quantidades semelhantes, segundo a análise estatística, e expressivamente maiores do que seus respectivos controles e foram as que apresentaram menor dessorção, indicando que o processo de modificação foi efetivo para controlar a liberação do azul de metileno. Nos espectros de infravermelho não foi possível visualizar as bandas características das ligações de fosfato ao material formado, porém, desdobramentos na banda característica de hidroxila sugerem modificação na maneira como esse grupo ficou ligado após a reação. Após a adsorção, os espectros de infravermelho passaram a ter formato diferenciado na banda da hidroxila. A análise de PCA comprova que as maiores modificações observadas nos espectros de infravermelho são observadas na região de 3500 cm<sup>-1</sup>. A análise térmica mostrou três eventos térmicos relacionados à desidratação e degradação do material. Observa-se que o processamento aumenta a temperatura relacionada à primeira perda de massa, fixada em 12%, porém não se observa aumento de estabilidade devido ao processo ou presença do reticulante.

### Palavras Chave

Amido. Amido modificado. Tripolifosfato de sódio. Reticulação. Azul de metileno. Adsorção.

## ABSTRACT

BANDEIRA, Estela I. Development and characterization of starch microparticles crosslinked by phosphated agent and evaluation of methylene blue adsorption. 2016. 113 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Starch has properties that make it one of the most studied biopolymers today. It is biodegradable, biocompatible, stable and non-toxic. This work has synthesis of starch and tapioca microparticles, through chemical modification by crosslinking with sodium tripolyphosphate agent in concentrations 7.5 and 15% (m / m). The amylose content was measured for starch and commercial cassava starch at 21.8% and 28.6%, respectively. According to the solubility index, processing in basic medium does not change the solubility of the material, but the addition of crosslinking agent increases this index, which changed from 12.8% for the control unprocessed, to 22.4% for the A5R15 sample. Soluble starch-based materials had a significant increase in the crosslinking density by increasing the concentration of crosslinker, from 1.4 in A5R7,5 sample, to 1.9 in A5R15. The cassava starch-based materials exhibited an opposite behavior: to increase the concentration of crosslinker crosslinking density decreased significantly in F5R7.5 from 2.9, to 1.9 in F5R15 sample. The point of zero charge (PZC) shows that below pH 4 the surface is positively charged. The surface area data is between 3,04 and 1,15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. The pore volume between 2.94 and 1.33 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> and pore size around 1.5 nm. The SEM indicates uneven distribution of microparticles, which are smooth, with no ridges. The maximum adsorption capacity of the materials were tested at pH 7.7 and for A5R15 and CA sample, at pH 2, 5, 6 and 9. It is noted that the processing in basic medium reduces the adsorption capacity of CA and CF in respect fo A and F. The adsorption in A5R15 sample has great dependency on the pH, reaching a value of 587 µg.g<sup>-1</sup> in pH 7.7. The samples A5R15 and F5R7,5 adsorbed similar amounts, according to the statistical analysis, and significantly higher than their respective controls and showed lower desorption, indicating that the modification process was effective to control the release of methylene blue. The infrared spectra not show the characteristic bands of the phosphate bonds to the material formed, however, developments in hydroxyl characteristic band suggest modification in the way this group was linked after the reaction. After adsorption, the infrared spectra show different format in the band of hydroxyl. PCA analysis shows that the greatest changes observed in the IR spectra are observed in the region of 3500 cm<sup>-1</sup>. Thermal analysis showed three thermal events related to dehydration and material degradation. It is observed that the processing increases the temperature to the first mass loss, fixed at 12%, but not observed increased stability due to the presence of crosslinker or process.

### Key words

Starch. Modified starch. Sodium tripolyphosphate. Crosslink. Methylene blue. Adsorption.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural da amilose, que apresenta uma cadeia carbônica essencialmente linear, composta por monômeros de glicose unidos por ligações $\alpha 1 \rightarrow 4$ . .....	20
Figura 2 - Fórmula estrutural da amilopectina. ....	20
Figura 3 - Esquema representativo dos diferentes níveis estruturais do grânulo de amido, envolvendo a amilose e amilopectina. ....	21
Figura 4- Modelagem molecular representativa do complexo formado com iodo ao centro da cavidade gerada pela conformação em hélice da amilose, vista superior (a) e vista lateral (b). .....	22
Figura 5 - Tripolifosfato de Sódio (STPP). ....	26
Figura 6 - Monometafosfato, grupo resultante da decomposição do STPP em pH inferior a 9. .....	26
Figura 7 - Produto da reticulação de amido com STPP em pH inferior a 9. ....	28
Figura 8 - Mecanismo de reação proposto para a fosforilação do amido a pH 10. ....	29
Figura 9 - Azul de metileno. ....	30
Figura 10 - Curva padrão de absorbância de amilose. ....	48
Figura 11- Índices de solubilidade (%) para cada amostra testada. ....	50
Figura 12 - Curva padrão de absorbância do AM - concentrações entre 6,050 e 0,125 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ .....	52
Figura 13 - Comparação entre os grupos de valores de DR1 e DR2 através de teste T. ....	53
Figura 14- Comparação entre as médias obtidas para cada amostra em DR2. Barras verticais denotam intervalo de confiança de 95%. ....	53
Figura 15 - Gráficos do PCZ das amostras A5R15, A5R7,5 e controle processado CA. ....	56
Figura 16 - Representação das reações que levam a mudança de carga da superfície do amido .....	57
Figura 17 - Micrografia de amido solúvel (a, c) e fécula de mandioca (b, d) com aumento de 600x e 2000x, respectivamente. ....	59
Figura 18 - Micrografias dos controles processados de amido CA (a, c) e de fécula CF (b, d) aumentadas 50x e 250x, respectivamente. ....	60
Figura 19 - Micrografias das amostras A5R7,5 (a, c) e A5R15 (b, d) aumentadas 50x e 250 x, respectivamente. ....	61
Figura 20 - Micrografias das amostras F5R7,5 (a, c) e F5R15 (b, d) aumentadas 50x e 250x, respectivamente. ....	62

Figura 21 - Distribuição média de tamanhos ( $\mu\text{m}$ ) das partículas de cada tratamento.....	62
Figura 22 - Comparação entre $Q_{\text{max}}$ para diferentes amostras. Barras verticais denotam intervalo de confiança de 95%.....	63
Figura 23- Percentual de Remoção de AM <i>versus</i> amostra/controlado em pH 7,7. Barras verticais denotam intervalo de confiança de 95%. ....	65
Figura 24 - Percentual de Remoção de AM de soluções de diferentes pHs, a partir do controle CA e amostra A5R15. Barras verticais denotam intervalo de confiança de 95%. ....	67
Figura 25 - Perfis de dessorção para amostras reticuladas, controles processados e não processados, em pH 7,70. ....	69
Figura 26 - Variação de percentual de remoção e de dessorção, frente ao pH, para o controle CA.....	71
Figura 27 - Variação de percentual de remoção e de dessorção, frente ao pH, para a amostra reticulada A5R15. ....	71
Figura 28 - Espectro de Infravermelho do amido solúvel (A) e fécula de mandioca (F) não processados.....	73
Figura 29 - Espectro de infravermelho do agente reticulante STPP (Tripolifosfato de sódio) 74	
Figura 30 - Espectro de infravermelho do corante azul de metileno (AM).....	75
Figura 31 - Espectro de infravermelho dos controles processado (CA) e não processado (A). ....	76
Figura 32 - Espectro de infravermelho dos controles processado (CF) e não processado (F). 76	
Figura 33 - Espectros de infravermelho do controle CA e das amostras reticuladas A5R7,5 e A5R15.....	77
Figura 34 - Espectro de infravermelho das amostras reticuladas à base de fécula e, para comparação, do respectivo controle processado.....	78
Figura 35 - Ampliação da região $1250\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ dos espectros de infravermelho dos controles CA e CF e amostras reticuladas A5R15 e F5R15, evidenciando as modificações na região relacionada à cristalinidade. ....	79
Figura 36 - Espectro de infravermelho do controle CA puro e adsorvido e comparação com o espectro do corante AM.....	80
Figura 37 - Espectro de infravermelho de CA e CA/AM com ênfase para a região entre $1300\text{ e }950\text{ cm}^{-1}$ . ....	81
Figura 38 - Espectro de infravermelho da amostra A5R7,5 pura e adsorvida e, para comparação, o espectro do corante AM. ....	82

Figura 39 - Espectro de infravermelho da amostra A5R15 pura e adsorvida e espectro do corante AM.....	82
Figura 40 - Ampliação do espectro de infravermelho da amostra A5R15 pura e adsorvida, na região entre 1300 e 950 $\text{cm}^{-1}$ .....	83
Figura 41 - Espectro de infravermelho do controle CF puro e adsorvido, e espectro do corante AM.....	84
Figura 42 - Espectro de infravermelho da amostra F5R7,5 pura e adsorvida e do corante AM.....	84
Figura 43 - Espectro de infravermelho da amostra F5R15 pura e adsorvida, além do espectro do corante AM.....	85
Figura 44 - Ampliação da região 1300-950 $\text{cm}^{-1}$ do infravermelho da amostra F5R15 pura e adsorvida.....	85
Figura 45 - Gráfico de escores resultante da análise PCA apresentando a relação entre os fatores 1 e 2 com a variabilidade dos dados observados no espectro de infravermelho nos intervalos de 3500-3000 $\text{cm}^{-1}$ (a) e 1300-950 $\text{cm}^{-1}$ (b) para as amostras reticuladas e controles.....	88
Figura 46 - Gráfico de escores resultante da análise PCA apresentando a relação entre os fatores 1 e 2 com a variabilidade dos dados observados no espectro de FTIR nos intervalos de 3500-3000 $\text{cm}^{-1}$ (a) e 1300-950 $\text{cm}^{-1}$ (b) para o material adsorvido.....	88
Figura 47 - Difratoograma de raios X - A5R15, CA e STPP .....	90
Figura 48 - TG e DTG dos controles não processados (A, F), processados (CA, CF) e amostras, divididos em grupos contendo amido (acima) e contendo fécula (abaixo).....	93
Figura 49 - TG e DTG dos controles processados e não-processados com e sem AM.....	94
Figura 50 - TG e DTG das amostras com e sem AM.....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Nomenclatura, composição e dados de processamento de amostras e controles. ....	41
Tabela 2 - Dados de concentração e percentual de amilose obtidos para as amostras de amido solúvel e fécula de mandioca.....	49
Tabela 3- Rendimento e composição das amostras e tratamentos.....	49
Tabela 4 - Comparação entre as médias de índice de solubilidade, através de Teste de Fisher. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as médias obtidas com 95% de confiança.....	51
Tabela 5 - Comparação entre as médias de DR2, através de Teste de Fisher. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as médias obtidas, com 95% de confiança.....	54
Tabela 6 - Área superficial, volume total de poros e tamanho de poro para controles processados e amostras reticuladas.....	58
Tabela 7- Comparação entre médias para $Q_{max}$ . Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as médias obtidas em Teste de Fisher (LSD) a 95% de confiança.....	64
Tabela 8 - Percentual de remoção de AM de solução aquosa em pH neutro. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as médias obtidas em Teste de Fisher (LSD) a 95% de confiança.....	66
Tabela 9 - Comparação entre médias de $Q_{max}$ nos diferentes pHs para amostra A5R15 e controle CA. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias, obtidas em Teste de Fisher a 95% de confiança.....	67
Tabela 10 - Percentuais de dessorção médios de controles e amostras, adsorvidos a pH 7,70.	69
Tabela 11 - Percentuais de dessorção médios do controle processado CA e amostra reticulada A5R15, adsorvidos a diferentes pHs. ....	70
Tabela 12 - Relação de amostra/controle com o número apresentado nos gráficos da PCA ...	87
Tabela 13 - Temperaturas associadas às perdas de massa 12% e 60% e resíduo de 5%, para amostras reticuladas e controles. ....	92
Tabela 14 - Temperaturas associadas às perdas de massa de 12% e 60% e resíduo de 5%, para controles e amostras contendo AM .....	96
Tabela 15 - Variações de massa associadas às temperaturas de 120 °C ( $\Delta m_1$ ), 300 °C ( $\Delta m_2$ ) e 350 °C ( $\Delta m_3$ ) .....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Amido solúvel não processado
A5R15	Amostra reticulada à base de amido solúvel sintetizada com 15 % de reticulante (em relação à massa de amido)
A5R7,5	Amostra reticulada à base de amido solúvel sintetizada com 7,5 % de reticulante (em relação à massa de amido)
AM	Azul de metileno
BET	Teoria de adsorção de Brunauer, Emmet e Teller
CA	Amido solúvel processado
CF	Fécula de mandioca processada
DR	Densidade de reticulação
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise Térmica diferencial
DTG	Análise Térmica gravimétrica derivada
F	Fécula de mandioca não processada
F5R15	Amostra reticulada à base de fécula de mandioca sintetizada com 15 % de reticulante (em relação à massa de amido)
F5R7,5	Amostra reticulada à base de fécula de mandioca sintetizada com 7,5 % de reticulante (em relação à massa de amido)
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
IS	Índice de solubilidade
IVTF	Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCA	Análise de componente principal
PCZ	Ponto de carga zero
$Q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção
STMP	Trimetafosfato de sódio
STPP	Tripolifosfato de sódio
TG	Análise Térmica gravimétrica
Uv-vis	Ultravioleta - visível

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
<b>3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO</b>	<b>19</b>
3.1 AMIDO	19
3.1.1 Composição e características estruturais	19
3.1.2 Aplicações do amido	23
3.1.3 Modificações do amido	23
3.2 REAÇÃO DE RETICULAÇÃO	24
3.2.1 Mecanismo de reação do STPP com o amido	26
3.3 AZUL DE METILENO	30
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO RETICULADO	31
3.4.1 Instrumentais	31
3.4.1.1 Análise Térmica	31
3.4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)	32
3.4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)	33
3.4.1.4 Espectroscopia Uv-Vis	35
3.4.1.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	36
3.4.1.6 Isoterma BET	37
3.4.2 Físico-Químicas	38
3.4.2.1 Estimativa da densidade de reticulação	38
3.4.2.2 Ponto de Carga Zero	38
<b>4 METODOLOGIA</b>	<b>40</b>
4.1 SÍNTESE DE MATERIAL RETICULADO	40
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	41
4.2.1 Curvas de calibração	41
4.2.2 Quantificação do conteúdo de amilose	42
4.2.3 Índice de Solubilidade (IS)	42
4.2.4 Estimativa do grau de reticulação	43
4.2.5 Capacidade máxima de adsorção	44
4.2.6 Dessorção	45

4.2.7 Ponto de Carga Zero .....	45
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA POR IVTF .....	46
4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA .....	46
4.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	46
4.6 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	47
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
5.1 CONTEÚDO DE AMILOSE .....	48
5.2 RENDIMENTO DA PRODUÇÃO.....	49
5.3 ÍNDICE DE SOLUBILIDADE (IS).....	50
5.4 ESTIMATIVA DA DENSIDADE DE RETICULAÇÃO .....	51
5.5.1 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	55
5.5.2 BET.....	57
5.5.3 MEV .....	58
5.6 CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO .....	63
5.6.1 Capacidade máxima de adsorção de amostras selecionadas em diferentes pHs .....	66
5.7 DESSORÇÃO .....	68
5.7.1 Dessorção de amostras selecionadas em diferentes pHs .....	69
5.8 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO .....	72
5.8.1 Reagentes puros.....	72
5.8.2 Amostras e controles processados .....	75
5.8.3 Amostras e controles pós-adsorção .....	80
5.9 PCA .....	86
5.10 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	89
5.11 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	91
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>98</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>100</b>
<b>APÊNDICE A - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO..</b>	<b>109</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Polímeros naturais tem ganhado muita evidência e são objeto de estudos em diversas áreas como a farmacêutica, biomédica, alimentícia, de embalagens, etc. Dentre aqueles que estão sendo mais pesquisados está o amido, polímero composto por moléculas de açúcares e que atua como reserva energética em plantas (GAO *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2009a).

O amido mostra-se muito interessante devido a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e excelente relação custo-benefício (LI *et al.*, 2012). Contudo, sob forma natural, apresenta desvantagens, como baixa resistência a calor e alta suscetibilidade a decomposição. Sendo essas desvantagens superadas, através de modificações químicas ou físicas na cadeia do amido, um grande leque de alternativas de aplicação se apresenta.

As modificações químicas são utilizadas quando se deseja obter um polímero com características específicas (GAO *et al.*, 2014) e envolvem a adição de grupos funcionais no amido por reações como esterificação, reticulação, decomposição, etc. No processo de reticulação, um agente reticulante introduz agrupamentos específicos inter e intra moléculas do polímero (LI *et al.*, 2012), resultando assim em um material mais utilizável por ser possível trabalhar convenientemente suas características.

O amido reticulado tem se mostrado como alternativa viável e despertado grande interesse no uso como matriz para sistemas de liberação controlada de componentes em alimentos (vitaminas, probióticos, agentes de sabor, antioxidantes, etc.) mascarando sabores ou protegendo os componentes de desnaturação (LI *et al.*, 2012), e também na indústria farmacêutica para liberação controlada de fármacos, bandagens e até como suporte para a engenharia de tecidos (BALMAYOR *et al.*, 2009).

Com base nessas informações, esse trabalho se apresenta como uma oportunidade de avaliar uma modificação química em amido utilizando como agente reticulante o sal tripolifosfato de sódio. Esse reticulante é bastante utilizado na indústria alimentícia, porém há poucos trabalhos científicos que promovem a reticulação exclusivamente com esse sal. Sabe-se contudo, que o uso desse agente tornará possível obter uma matriz que adsorva substâncias catiônicas.

Deseja-se também estabelecer a relação custo/benefício no que se refere ao tipo de amido utilizado, para tal será avaliada a viabilidade de utilização de amido em estado bruto (fécula de mandioca comercial) e pré-modificado (amido solúvel). A fécula de mandioca



comercial, não passa por pré-tratamento e por isso apresenta-se mais barata do que o amido solúvel, porém tem grau de pureza muito inferior. O amido solúvel, amplamente utilizado em trabalhos acadêmicos, é um amido pré-despolimerizado, podendo ter sido tratado previamente com ácido ou base.

É importante também destacar que, provavelmente, as duas fontes de amido não apresentam o mesmo conteúdo de amilose e isso implicará diretamente em respostas diferenciadas em termos de extensão de reticulação, já que se sabe que amidos com maior conteúdo desse polímero são mais propensos a formar materiais com maior densidade de reticulação.

O azul de metileno é um fármaco, corante e indicador redox, largamente utilizado e conhecido na Química e foi o escolhido para desempenhar o papel de substância catiônica nos estudos de densidade de reticulação e de capacidade de adsorção dos materiais elaborados. Seu comportamento bem definido, além da presença em muitos trabalhos publicados, torna esse corante uma boa escolha para estudos comparativos, especialmente naqueles em que se trabalha com matrizes aniônicas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir micropartículas reticuladas à base de amido solúvel e fécula de mandioca, caracterizá-las espectroscopicamente; avaliar sua aplicação para a adsorção de azul de metileno utilizando este como composto modelo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o amido solúvel e a fécula de mandioca quanto ao conteúdo de amilose;
- Realizar a modificação química do amido solúvel ou fécula de mandioca com tripolifosfato de sódio;
- Verificar a influência da concentração deste agente reticulante na resposta "quantidade de material adsorvido";
- Caracterizar os produtos obtidos através de estudos físico-químicos tais como determinação da solubilidade, da capacidade máxima de adsorção e dessorção e estimativa da densidade de reticulação;
- Caracterizar as amostras espectroscopicamente através de infravermelho e estruturalmente, através de difratometria de raios x;
- Caracterizar as amostras morfológicamente, através da microscopia eletrônica de varredura;
- Determinar a área superficial, volume e tamanho de poros através de Isoterma BET, por adsorção/dessorção de nitrogênio;
- Avaliar a estabilidade térmica das amostras.

### 3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

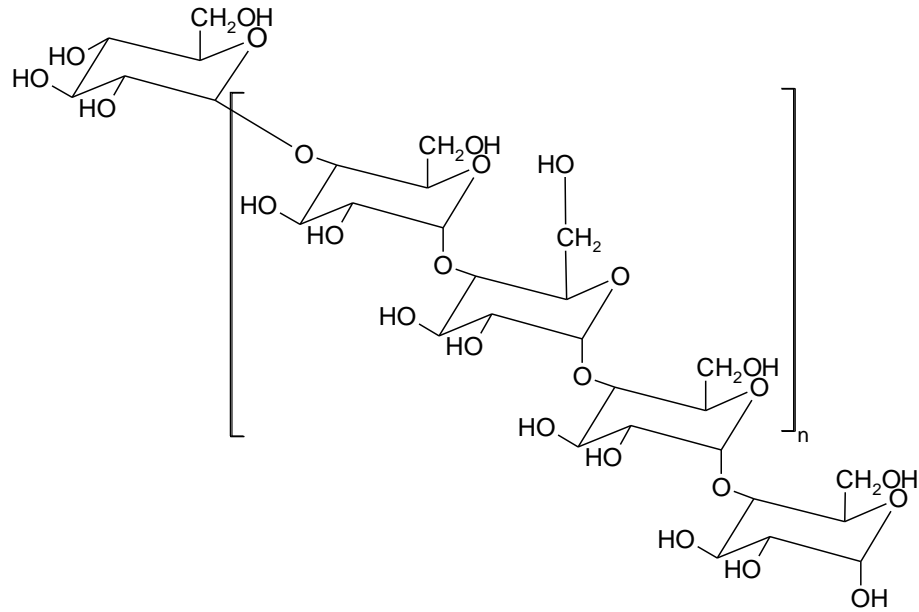
#### 3.1 AMIDO

##### 3.1.1 Composição e características estruturais

O amido, principal carboidrato de reserva em plantas, é biossintetizado na forma de grânulos em plantas superiores. A origem botânica é a responsável pelas variações observadas na granulometria, formato, tamanho e composição ( $\alpha$ -glucana, lipídios, umidade, proteína e mineral) do grânulo. Porém de 98 a 99% do seu peso seco é constituído por dois polissacarídeos: amilose e amilopectina, cuja proporção varia entre si, mas de maneira geral os amidos contém de 18 a 33% de amilose e 65 a 80% de amilopectina (TESTER, KARKALAS e QI, 2004; BULÉON, *et al.*, 1998).

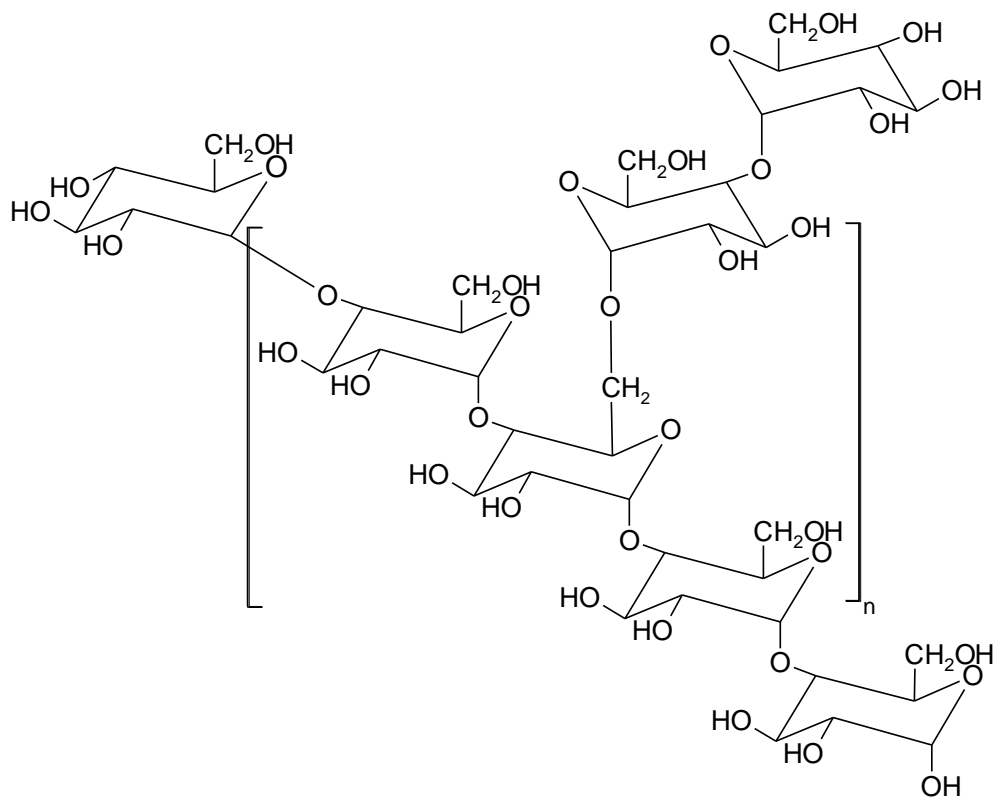
Embora ambos os polissacarídeos tenham o mesmo padrão de cadeias, monômeros de glicose unidos por ligações glicosídicas  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4, a amilose é quase que integralmente linear, enquanto que a amilopectina é uma molécula muito maior e ramificada 95% por ligações  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4 e 5% por ligações  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 6, ambos podem ser observados nas Figuras 1 e 2.

Mesmo após décadas de pesquisa, a organização interna do grânulo de amido não foi completamente elucidada, porém sabe-se que esse biopolímero apresenta um padrão de anéis concêntricos (Figura 3a e b), disposto em regiões cristalinas e amorfas alternadas, chamado de anéis de crescimento, o que sugere que o amido seja depositado diariamente após sua sintetização (DENARDIN e SILVA, 2009).

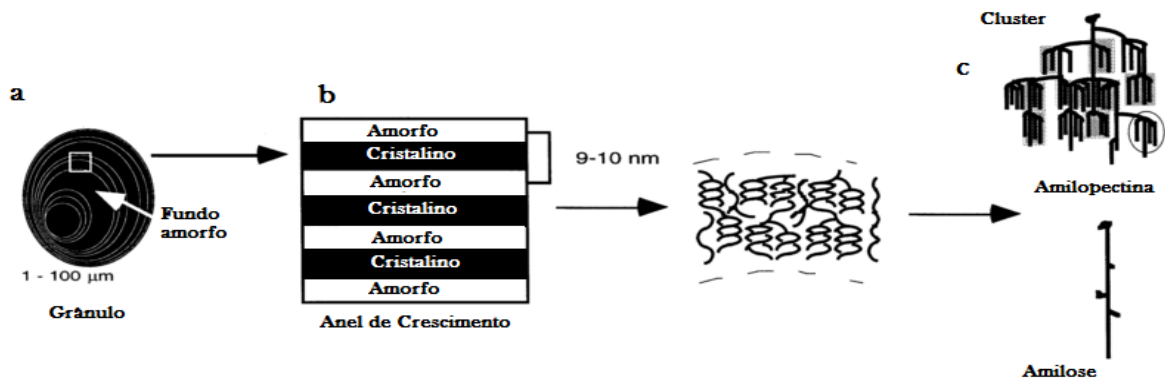


**Figura 1 - Fórmula estrutural da amilose, que apresenta uma cadeia carbônica essencialmente linear, composta por monômeros de glicose unidos por ligações  $\alpha 1 \rightarrow 4$ .**

**Fonte: Adaptado de Tester, Karkalas e Qi, 2004.**



**Figura 2 - Fórmula estrutural da amilopectina.**  
**Fonte: Adaptado de Tester, Karkalas e Qi, 2004.**



**Figura 3 - Esquema representativo dos diferentes níveis estruturais do grânulo de amido, envolvendo a amilose e amilopectina.**

Fonte: Adaptado de BULÉON *et al.*, 1998.

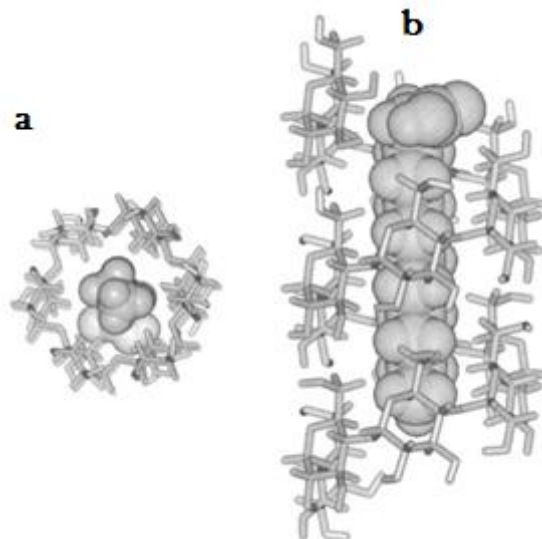
Acredita-se que a amilopectina organiza-se em estruturas chamadas *clusters* (Figura 3c), que apresentam centenas de ramificações não randomizadas e tem seus monômeros orientados de maneira concêntrica, formando as tais regiões cristalinas, enquanto que as moléculas de amilose enrolam-se formando hélices simples e rígidas, servindo como fundo ou diluente para a amilopectina (BULÉON *et al.*, 1998; TESTER, KARKALAS e QI, 2004). Os grânulos de amido nativo são apenas parcialmente cristalinos (cristalinidade de 20 a 45%), sendo essa cristalinidade devido à disposição regular das cadeias de amilopectina, enquanto que a região amorfa é formada pela amilose e os pontos de ramificação da amilopectina. Os padrões de cristalinidade do amido são definidos tendo como base os diferentes espaços interplanares, conteúdo de água e tamanho das cadeias de amilopectina (WHITTAN, NOEL & RING, 1990).

Se os grânulos de amido, em excesso de água, forem aquecidos até a temperatura onde ocorre o seu rompimento (temperatura de gelatinização), a expansão desses grânulos torna-se irreversível e ocorrem significativas mudanças no grau de cristalinidade, podendo até mesmo levar ao desaparecimento da ordem estrutural do amido. Essas mudanças podem ser acompanhadas e até mesmo quantificadas por difratometria de raios X (WHITTAM, NOEL e RING, 1990; SOEST e VLIEGENTHART, 1997; MARCON *et al.*, 2009; SOARES *et al.*, 2013). A temperatura de gelatinização varia conforme a fonte botânica estando entre 56 e 66 °C para o amido de batata, 62 e 66 °C para o amido de mandioca e 56 e 72 °C para o amido de milho (SILVA *et al.*, 2007).

Uma forma de caracterização do conteúdo de amilose em amido baseia-se na reação de íons iodo com as cadeias lineares da amilose. Essa reação é possível devido a conformação

normal da molécula de amilose em hélices simples, o que gera uma cavidade central, como pode ser observado na Figura 4, onde até 20% dos íons iodo disponíveis na solução se depositam, à temperatura ambiente, gerando um complexo de inclusão helicoidal (PARKER e RING, 2001; DENARDIN e SILVA, 2009). Uma coloração azul intensa é formada e pode ser quantificada em termos de absorbância e posteriormente comparada a uma curva padrão (MARTINEZ e CUEVAS, 1989).

Essa superfície interna tem caráter hidrofóbico e pode reter dentro da hélice os íons iodo e também outros compostos não polares que satisfaçam os requisitos de solvatação da cavidade (que tem cerca de 0,5 nm de diâmetro), como por exemplo alcoóis lineares e lipídios (PUTSEYS, LAMBERTS e DELCOUR, 2010).



**Figura 4- Modelagem molecular representativa do complexo formado com iodo ao centro da cavidade gerada pela conformação em hélice da amilose, vista superior (a) e vista lateral (b).**

**Fonte: Adaptado de BULÉON *et al.*, 1998.**

Em se tratando das matérias-primas envolvidas nesse trabalho, amido solúvel e fécula de mandioca, é importante salientar que, segundo a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (1978), as denominações "amido" e "fécula" são sinônimas, sendo que o termo "amido" é utilizado quando se trata de um produto amiláceo obtido a partir das partes aéreas comestíveis do vegetal, como sementes, enquanto que "fécula" é utilizado quando o produto é obtido a partir das partes subterrâneas comestíveis, tais como raízes. O amido solúvel é um amido pré-tratado obtido através de processamento com base forte e precipitação com etanol ou ainda tratado com ácido sem necessidade do uso do álcool, tem

sido abundantemente utilizado em trabalhos científicos pois após esse processamento torna-se pré-despolimerizado, o que significa que suas moléculas componentes podem quebrar-se em moléculas menores e solúveis, devido ao rompimento das ligações de hidrogênio (ESALQ, 1995).

### 3.1.2 Aplicações do amido

O amido é um polímero muito disponível, obtido de diversas fontes renováveis e é conhecido por sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, estabilidade, não toxicidade, além de baixo custo (LI *et al.*, 2012). É utilizado na indústria de alimentos como espessante, agente gelificante, agente de volume, promovedor de retenção de água e liberação controlada de vitaminas e antioxidantes (LI *et al.*, 2009a; LI *et al.*, 2009b; PENG *et al.*, 2011).

Na indústria farmacêutica é utilizado como matriz, sozinho ou sob forma de blendas, para sistema de liberação lenta de fármacos, agentes bioativos ou até mesmo em procedimentos quimioterápicos (CARBINATO *et al.*, 2012; WÖHL-BRUHN *et al.*, 2012; SOARES *et al.*, 2013; WÖHL-BRUHN *et al.*, 2013).

Mais recentemente, o amido tem ganhado destaque também como adsorvente em estudos de adsorção de metais pesados e corantes, devido a suas características morfológicas tanto *in natura* quanto em materiais sintetizados utilizando-o como base, sendo que a elevada área superficial e presença de microporos, que os materiais obtidos comumente apresentam, os tornam ainda mais interessantes a esse tipo de estudo (MIAO *et al.*, 2009; ZOU *et al.*, 2012; GUO *et al.*, 2013).

### 3.1.3 Modificações do amido

A ampla aplicação industrial do amido evidencia uma das suas melhores características: sua capacidade de adequação. Solubilidade, inchaço, propriedades reológicas, taxa de biodegradação e outras características podem ser trabalhadas e adaptadas à aplicação desejada, podendo fazer isso através de modificações químicas, físicas, enzimáticas ou combinação entre essas.

Modificação física característica é o processo de gelatinização, que envolve avaria de parte da estrutura organizacional do grânulo de amido devido a um processo hidrotérmico, abrangendo a ruptura das ligações de hidrogênio, responsáveis pela estabilização da estrutura cristalina interna do grânulo e posterior liberação lenta da amilose, que se solubiliza no meio (MATEESCU, ISPAS-SZABO e ASSAAD, 2015, p.30).

As modificações químicas envolvem a adição de grupos funcionais no amido por reações como eterificação, esterificação, reticulação, enxertia ou decomposição. Usualmente, as modificações químicas são utilizadas quando se deseja obter um polímero com características específicas (GAO *et al.*, 2014). Um dos métodos químicos mais populares é a reticulação, que modifica as propriedades do amido através da adição de ligações intra e intermoleculares (PARKER e RING, 2001; SOARES *et al.*, 2013).

Após algumas modificações as possibilidades de usos do amido são bastante ampliadas pois, limitações como baixa resistência ao cisalhamento, baixa resistência térmica e tendência à retrogradação, características que, em muitos casos inviabilizam seu uso em determinados produtos, podem ser trabalhadas e manipuladas, obtendo assim um produto de maior aplicabilidade (LI *et al.*, 2012).

Dentre as muitas metodologias de elaboração de amido modificado, recebem destaque: emulsão-reticulação (FRANSSEN e HENNINK, 1998; MALAFAYA, STAPPERS e REIS, 2006; FANG *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2012; WÖHL-BRUHN *et al.*, 2012), emulsão- evaporação (BALMAYOR *et al.*, 2009), dupla emulsão- evaporação (BUSKE *et al.*, 2012) e a simples reticulação (CURY, KLEIN e EVANGELISTA, 2008; CARBINATTO *et al.*, 2012; SOARES *et al.*, 2013), metodologia escolhida para o presente trabalho. Esta metodologia utiliza a dissolução do componente da matriz e do agente reticulante em solvente comum, por um período de incubação para que a reação de reticulação se concretize. A precipitação do material pode ser feita com álcool etílico absoluto ou acetona (BAJPAI *et al.*, 2008).

### 3.2 REAÇÃO DE RETICULAÇÃO

A reticulação é, basicamente, definida como sendo uma ligação entre cadeias poliméricas, formando uma rede tridimensional ou retículo. As ligações covalentes que unem as cadeias são chamadas de ligações cruzadas e são demasiado fortes de maneira que não é



possível separar essas cadeias pela ação do calor, por exemplo, sem promover a degradação do material polimérico, característica de polímeros termorrígidos.

Um material com ligações cruzadas pode absorver moléculas de um solvente no qual esteja imerso, o volume de absorção de solvente depende diretamente da densidade de ligações cruzadas instituídas no material. (ZHAO *et al.*, 2015). Um polímero com alta densidade de ligações cruzadas apresenta-se rígido, sem elasticidade e, considerando que tem menor espaço disponível para a entrada do solvente entre as cadeias poliméricas, apresenta baixo intumescimento (AKCELRUD, 2007, p. 29).

No amido, as ligações cruzadas acontecem entre suas hidroxilas e o agente reticulante, e o material obtido é parcial ou totalmente insolúvel (ROSENTHAL e ESPINDOLA, 1982). Controlando o grau de substituição (ou densidade de reticulação) é possível alcançar um grau de intumescimento específico, além de aumentar sua estabilidade térmica e a ataque ácido (LI *et al.*, 2009a).

Entre os agentes reticulantes de maior destaque para o amido estão: trimetafosfato de sódio, fosfato monossódico, tripolifosfato de sódio, epiclorigrina, cloreto de fosforila, cloreto de tereftaloila, mistura de ácido adípico e anidrido acético, e cloreto de vinila (SOARES *et al.*, 2013). A epiclorigrina e o cloreto de tereftaloila são agentes muito eficientes nesse processo, porém são substâncias nocivas, e há possibilidade de restar algum resíduo que possa levar a efeitos colaterais tóxicos, o que não seria adequado, por exemplo, para uso farmacêutico nem alimentício, como evidenciado por Li e colaboradores (2009a). Os reticulantes que contêm grupos fosfato adicionam cargas que tem impacto em propriedades como conteúdo residual de água e grau de intumescimento (MATEESCU, ISPAS-SZABO e ASSAAD, 2015, p.51), que tornam-se menores à medida que se aumenta a densidade de reticulação (GAO *et al.*, 2014).

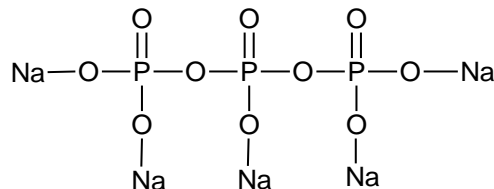
O trimetafosfato de sódio (STMP) tem sido extensivamente utilizado na elaboração de amido reticulado devido à sua baixa toxicidade e adequado rendimento no processo. A utilização do tripolifosfato de sódio (STPP) como agente reticulante é escassa, muito embora sabe-se que o STPP apresente tão bons resultados quanto o STMP (DEETA E *et al.*, 2008; LIN, YU e YANG, 2005; LIM e SEIB, 1993).

Ainda segundo Lim e Seib (1993), a conveniência de utilizar-se o STPP na indústria alimentícia está nos limites permitidos de fósforo residual no amido, que para o STPP (sozinho ou em associação com o STMP) é de 0,4% e para o STMP puro, por exemplo, é de apenas 0,04% segundo recomendações do *Codex Alimentarius* (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1997) já desconsiderando o conteúdo de fósforo que os amidos nativos contém naturalmente,

sob forma de ligações covalentes ou contaminantes fosfolipídios, valor próximo de 0,1% (LIM e SEIB, 1993).

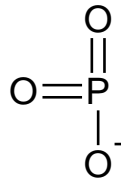
### 3.2.1 Mecanismo de reação do STPP com o amido

O STPP é um sal inorgânico de fosfato e é o agente reticulante escolhido para esse trabalho. Sua fórmula estrutural pode ser visualizada na Figura 5. Os amidos fosfatados com esse sal podem ser de dois tipos: mono ou dissustituídos, a depender do pH e da temperatura do meio.



**Figura 5 - Tripolifosfato de Sódio (STPP).**  
**Fonte: Aatoria Própria.**

Em solução aquosa, os grupos sódio são facilmente liberados ao meio por heterólise, o que deixa a molécula com elevada densidade eletrônica. Segundo Lim e Seib (1993), em pH abaixo de 9, os grupos fosfato terminais de STPP estão protonados devido à abstração de  $\text{H}^+$  do meio, o que pode levar a uma reação de decomposição e resultar em monometafosfato, que pode ser observado na Figura 6.



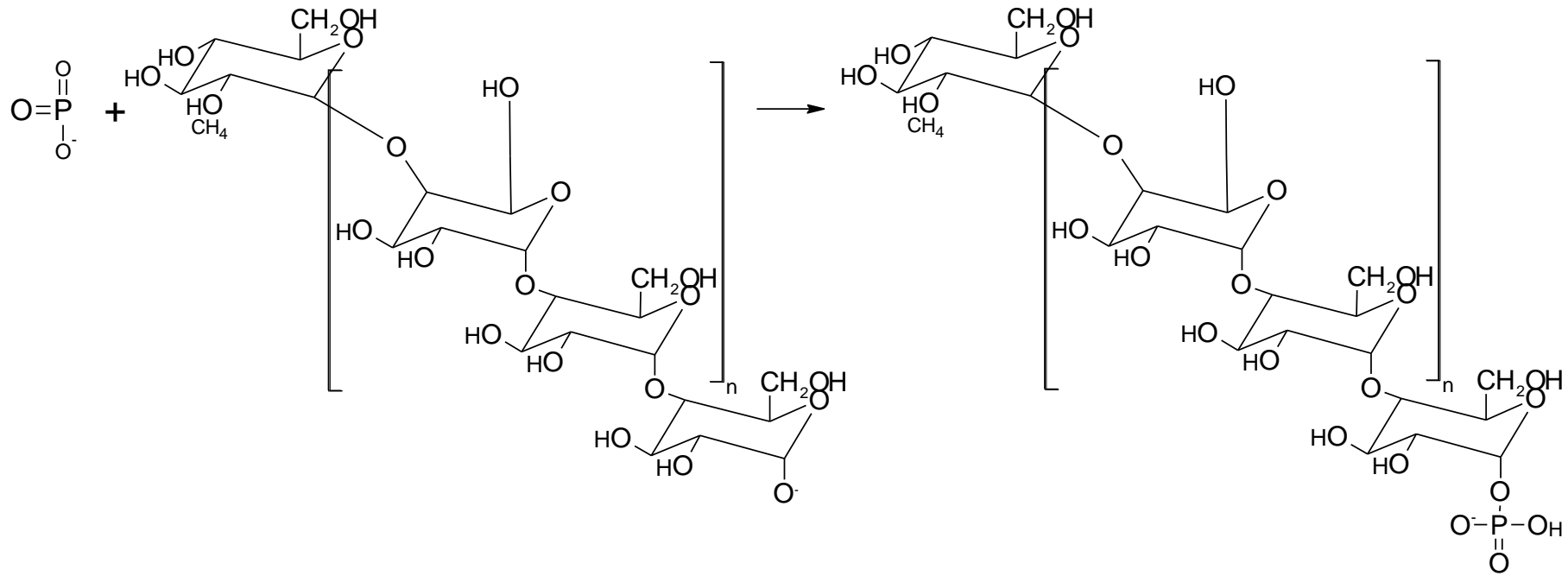
**Figura 6 - Monometafosfato, grupo resultante da decomposição do STPP em pH inferior a 9.**  
**Fonte: Adaptado de Lim e Seib (1993).**

Os monometafosfatos reagiriam com as hidroxilas do amido para dar fosfato monossustituído, como pode ser visto na Figura 7, e dessa forma a reação pode não alcançar os efeitos desejados, em se tratando de ligação cruzada (LIM e SEIB, 1993).

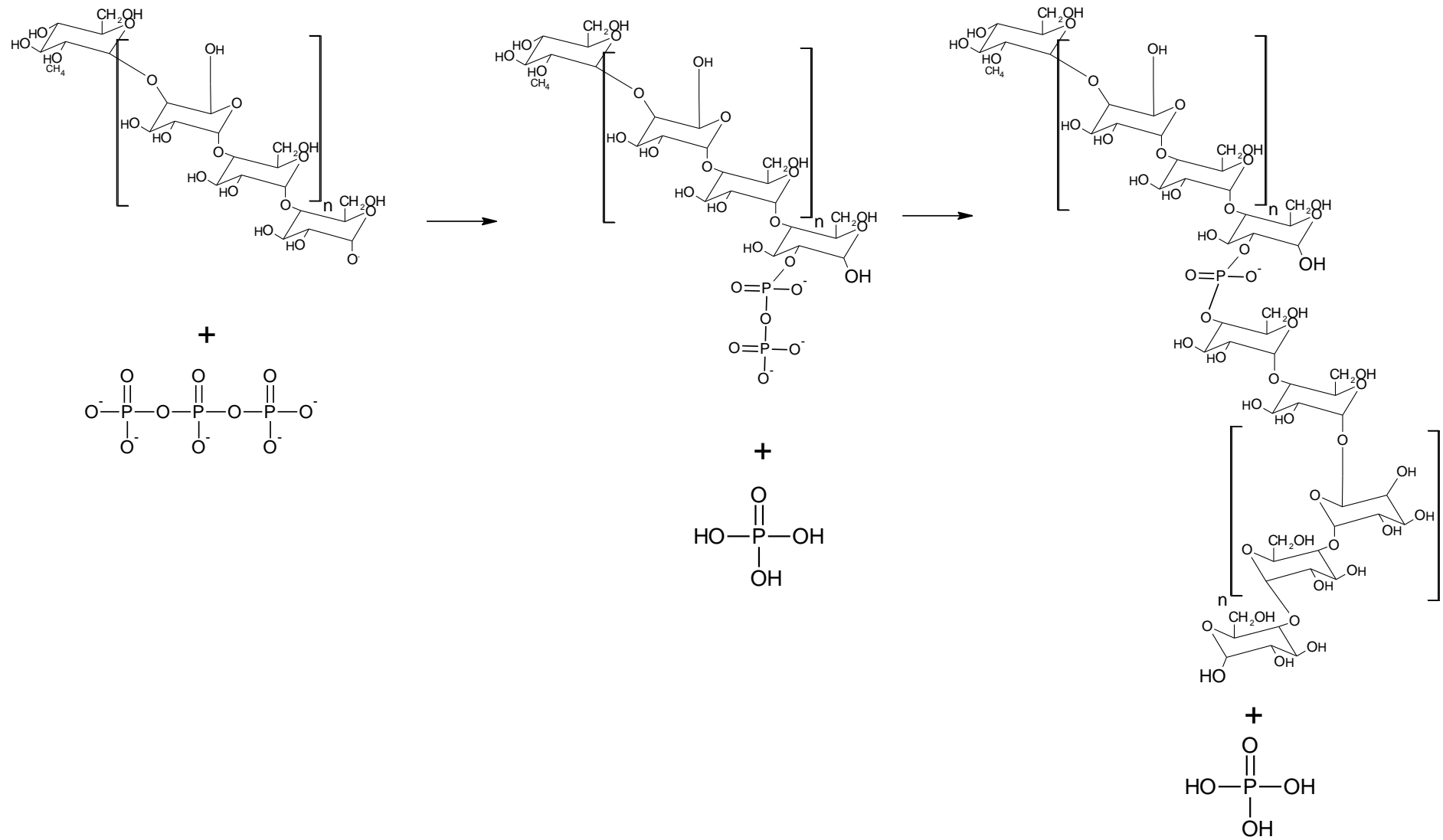
Em pH superior a 10, as hidroxilas do amido são ionizadas, pela perda de  $H^+$  para o meio, e podem atacar o fosfato central do STPP (evidenciado pela flecha na Figura 8) que transporta apenas uma hidroxila ionizada ao contrário dos fosfatos das pontas da cadeia, que estão completamente ionizados e são mais estáveis devido à ressonância gerada. O ataque resulta em pirofosfato de amido (8a) e força a liberação de um ortofosfato. O amido pirofosfato é então atacado por uma segunda hidroxila do amido, o que resulta em fosfato de diamido (8b), que é conhecido como amido de ligação cruzada (LIM e SEIB, 1993).

Segundo Lim e Seib (1993), para que a reação de fosforilação com o STPP seja uniforme, resultando em uma ligação cruzada, ao utilizar-se amido de trigo deve-se manter o pH do sistema em 10, enquanto que para o amido de milho, o pH ótimo é 11. Stahl *et al.* (2007), entretanto, dizem que a elaboração dos diésteres deve acontecer entre pH 8 e 10, sendo abaixo de pH 7 a produção dos amido monossubstituídos.

Em pH superior a 11 os sítios ácidos do STPP são carregados negativamente, o que gera grande repulsa entre esses sítios e as hidroxilas do amido, dificultando o ataque ao STPP e resultando em um baixo grau de fosforilação, o que pode ser confirmado através da quantificação do conteúdo de fósforo, medida de viscosidade e de transmitância de luz das pastas obtidas (STAHL *et al.*, 2007).



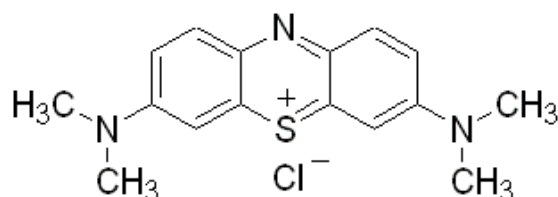
**Figura 7 - Produto da reticulação de amido com STPP em pH inferior a 9.  
Fonte: Adaptado de Lim e Seib (1993).**



**Figura 8 - Mecanismo de reação proposto para a fosforilação do amido a pH 10.**  
**Fonte: Adaptado de Lim e Seib (1993).**

### 3.3 AZUL DE METILENO

O corante, indicador e fármaco azul de metileno (AM) ou 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazina, tem fórmula  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , massa molecular  $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$  e sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 9 (MATOS, 2008).



**Figura 9 - Azul de metileno.**  
**Fonte: Matos, 2008.**

Apresenta característica catiônica com carga positiva descentralizada, o que lhe permite ter alta afinidade por cargas ou substratos negativos (GLIKO-KABIR *et al.*, 2000). Sua molécula tem geometria retangular, comprimento de 1,6 nm, espessura 0,47 nm e largura 0,84 nm, ocupando volume aproximado de  $0,63 \text{ nm}^3$ . No processo de adsorção pode cobrir área de adsorvente entre  $0,60 \text{ nm}^2$  e  $3,00 \text{ nm}^2$  (ARDIZZONE, GABRIELLI e LAZARI, 1993).

Dependendo da concentração da solução, do solvente e do tipo de interação entre a superfície adsorvente e o corante, pode apresentar-se como monômero ou agregado molecular, o que influencia diretamente no processo de adsorção. O monômero existe quando o corante está em solução aquosa muito diluída (de concentração próxima a  $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) e sob essas condições apresenta absorção característica, no espectro visível, em 664 nm, além de um ombro a 610 nm. Os agregados de monômeros e dímeros são formados nos intervalos de concentrações de  $10^{-5}$  e  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , dímeros e trímeros entre 0,5 e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e apenas trímeros acima de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , todos com espectros de absorbância e comprimentos de onda máximo diferentes (ARDIZZONE, GABRIELLI e LAZARI, 1993).

Rubinstein (1992, *apud* Matos 2008) recomendou o uso da adsorção de uma solução catiônica de azul de metileno como meio de quantificar a reticulação promovida em amido aniônico, ou seja, quanto maior a adsorção do azul de metileno pelo material, maior a densidade de reticulação promovida pela inserção dos agrupamentos negativos (que caracterizam o amido aniônico).

Há diversas aplicações do AM como fármaco reportadas na literatura. Kanter e colaboradores (2015) testaram uma terapia à base de AM no tratamento de aspiração pulmonar em ratos e observaram que esse fármaco inibe a resposta inflamatória, reduzindo a nível significativo estatisticamente, a infiltração dos tecidos pulmonares, além de reduzir uma ampla gama de enzimas antioxidantes relacionadas ao processo inflamatório. Chan *et al.* (2011) cita que o AM é aprovado pela FDA (*Food and Drug Administration*) para uso no tratamento contra carcinoma hepatocelular humano. Citado como eficiente no tratamento da malária por Mcfee (2013) e como fotossensibilizador por Master, Livingston e Gupta (2013), utilizado na terapia fotodinâmica, onde um medicamento com comprimento de onda específico é utilizado para transferir energia e produzir efeito citotóxicos em radicais livres de oxigênio, o que necrosa células específicas de câncer.

Há uma grande quantidade de trabalhos disponíveis na literatura atual que envolvem o uso do AM em materiais à base de amido, dentre eles: adsorção de AM e determinação da cinética de adsorção (GUO *et al.* 2013; GAO *et al.*, 2014), medida da extensão de reticulação (LI *et al.*, 2012) e como fármaco modelo (FANG *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2009b).

Considerando que esse fármaco tenha propriedades químicas bem conhecidas e seja extensivamente referenciado na literatura, ele foi escolhido como substância modelo para os estudos de adsorção e dessorção no presente trabalho.

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO RETICULADO

#### 3.4.1 Instrumentais

##### 3.4.1.1 Análise Térmica

A análise térmica constitui um conjunto de técnicas através das quais uma propriedade física de uma amostra, e/ou produto de sua reação, é medida em função da temperatura ou tempo, quando a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura. As relações entre a temperatura e o comportamento da amostra, muitas vezes

em comparação a um padrão, resultam em diferentes técnicas de análise térmica, dentre as quais a Termogravimetria (TG), e a Análise térmica diferencial (DTA) são as mais notórias (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

A TG quantifica mudanças na massa de uma amostra medida em função da temperatura, que aumenta linearmente com o tempo de maneira pré-determinada. O produto de uma análise de TG é uma curva termogravimétrica que apresenta patamares horizontais onde não há perda de massa e partes curvas que são as regiões onde a massa varia, dessa forma é possível obter a estequiometria da amostra em uma temperatura específica, além de informações sobre sua estabilidade térmica, grau de hidratação e cinética de decomposição. Os dados da TG também podem ser apresentados sob forma de sua primeira derivada, a DTG, em função do tempo ou temperatura (VOGEL, 2002).

Beninca e colaboradores (2013) caracterizaram termicamente o amido de mandioca nativo e observaram três perdas de massa. O primeiro evento endotérmico observado foi a desidratação no intervalo de 30-113°C, com uma variação de massa de 12,3%. Seguido de duas perdas de massa devidas à decomposição, com variações de 68,4% e 19,2%, eventos com temperaturas entre 309-347°C e 347-554°C, respectivamente.

Segundo Carbinatto e colaboradores (2012), a estabilidade térmica das amostras reticuladas é evidenciada pela menor perda de massa entre 200 °C e 400 °C, que foi de 28-37 % para a amostra reticulada, enquanto que para a amostra sem reticulante a perda foi de 51-56 % e para a simples mistura física dos componentes, 60-67 %. Esses resultados evidenciam a estabilidade térmica mais elevada das amostras submetidas à reticulação com grupamentos fosfato e também demonstram que o tratamento alcalino feito nas amostras promove uma reorganização estrutural, tornando-as mais estáveis termicamente, em relação às amostras não tratadas, segundo os autores.

#### 3.4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A DRX é uma das principais técnicas de caracterização de material cristalino. A radiação liberada, cujo comprimento de onda é da ordem de  $10^{-10}$  m incide sobre a amostra e encontra uma série de obstáculos, representados pelos átomos do material. Considerando que o espaçamento entre esses átomos é comparável, em valor, ao comprimento de onda dessa radiação, o fenômeno da difração acontece (EWING, 1972).



Em um difratograma ao se observar um pico, significa que a onda eletromagnética foi completamente refratada sem ter interferências destrutivas, ou seja, haviam planos paralelos no interior desse material, que permitiram à onda passar e permanecer em concordância de fase em relação à onda incidente (EWING, 1972).

Esta técnica permite discorrer sobre fases cristalinas presentes no amido em seus estado puro e após reticulação química por exemplo, assim como as mudanças estruturais provocadas pela reação.

Há três formas distintas de grânulos de amido que geram padrões de difração de raios X diferentes e são originadas a partir das diversas fontes botânicas: A, B e C. De maneira geral, o tipo A é encontrado em amidos de cereais e apresenta picos de intensidade alta e muito alta em  $2\Theta = 14,8^\circ, 16,6^\circ, 17,7^\circ$  e  $22,6^\circ$ ; o tipo B encontrado em amido de raízes e tubérculos tem os picos mais intensos em  $2\Theta = 14,8^\circ, 17,0^\circ, 19,3^\circ, 22,1^\circ$  e  $23,8^\circ$ ; e o tipo C, mais raro, é encontrado em algumas leguminosas e apresenta picos mais intensos em  $2\Theta = 14,8^\circ, 16,8^\circ$  e  $22,6^\circ$  (WHITTAM, NOEL e RING, 1990; SOEST e VLIEGENTHART, 1997; MARCON *et al.*, 2009). Alguns pesquisadores consideram que o tipo C é uma mistura dos tipos A e B. A diferença entre os tipos A e B reside no número de duplas hélices arranjadas em torno de um núcleo central de moléculas de água, no caso do tipo A são 12 duplas hélices, dando origem a uma estrutura bem compacta e para o tipo B, são 6 duplas hélices, de modo que B apresenta-se menos denso (MARCON *et al.*, 2009).

Peng *et al.* (2011) observaram picos característicos que permitiram classificar o amido com o qual estava trabalhando como tipo C. Após a reação de reticulação observaram uma dramática redução da cristalinidade, o que justificaram como efeito do ambiente alcalino e da ruptura de ligações químicas nas moléculas de amido durante o processo de reticulação. Essa mudança de característica cristalina para amorfa é bastante comum em difratogramas de amido reticulados e já foi observada por Li *et al.* (2009b), Miao *et al.* (2009), Li *et al.* (2012) e Gao *et al.* (2014).

#### 3.4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

A região do infravermelho, cuja porção de maior utilidade para as análises químicas se encontra entre 2,5 e 15,0  $\mu\text{m}$  ( $4000 - 666 \text{ cm}^{-1}$ ), é a parte do espectro eletromagnético utilizada na espectroscopia IVTF, que pode ser utilizada mesmo para moléculas simples, a

fim discorrer sobre a presença/ausência de grupos funcionais específicos, como ácidos carboxílicos, aminas, amidas, hidroxilas e estruturas alifáticas e aromáticas (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). Como cada grupo funcional absorve radiação em frequência característica, um espectro de infravermelho possibilita caracterizar os grupos funcionais presentes na amostra.

Em um espectro de amido é possível confirmar a presença do grupo -O-H em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  devido à vibrações de alongamento e em  $1250\text{ cm}^{-1}$  devido à vibrações de flexão; entre  $1410\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$  devido a vibrações de flexão da ligação -C-H e em  $2930\text{ cm}^{-1}$  devido a vibrações de alongamento de -C-H (PENG *et al.*, 2011). Segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2007), é comum observar, no espectro do amido solúvel, bandas entre  $950\text{ e }1200\text{ cm}^{-1}$ , devidas a estiramentos da ligação C-O, principalmente localizadas em  $1164, 1081, 1047\text{ e }1022\text{ cm}^{-1}$ . As bandas a  $1047\text{ e }1022\text{ cm}^{-1}$  são ombros e tem grande relevância na discussão da morfologia do amido e de seus produtos modificados.

Quando comparados os espectros do amido solúvel e do amido reticulado, observa-se que as principais vibrações de -O-H, -C-H e C=O não apresentam alterações significativas, porém, a banda em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , no espectro de amidos reticulados, exibe menor intensidade (PENG *et al.*, 2011). Nesses espectros, a banda em  $1047\text{ cm}^{-1}$  muitas vezes torna-se indiscernível, enquanto que a banda em  $1022\text{ cm}^{-1}$  passa a ser mais bem resolvida e predominante. Essas duas bandas são sensíveis a alterações na cristalinidade do polímero, sendo que aquela em  $1047\text{ cm}^{-1}$  é associada à porção cristalina, então sua intensidade aumenta com o aumento da cristalinidade do amido, e em  $1022\text{ cm}^{-1}$  associada a estrutura amorfa do amido, que por sua vez tem a intensidade aumentada com a diminuição do grau de cristalinidade (LI *et al.*, 2009b). Assim, as mudanças na organização estrutural após a reação de reticulação podem ser confirmadas através da proporção entre os picos acima citados.

No amido reticulado acontece a inserção de grupamentos diferenciados na estrutura da matriz inicial, e, de acordo com o agente reticulante, essas modificações são observadas em posições específicas do espectro (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). Porém, muitas vezes o amido reticulado com grupamentos fosfatos não rende espectros cujas bandas características das ligações P=O ( $1210\text{ cm}^{-1}$ ) e P-O-C ( $810\text{ cm}^{-1}$ ) possam ser observadas, o que é devido, muitas vezes, à baixa densidade de reticulação (LI *et al.*, 2009b; PENG *et al.*, 2011), não sendo possível muitas vezes confirmar a reticulação do polímero através dessa técnica.

Dessa maneira o emprego do IVTF é justificado pela possibilidade de observação de modificações na posição das bandas características do amido e fécula de mandioca, além do aparecimento de novas bandas pós-adsorção.

#### 3.4.1.4 Espectroscopia Uv-Vis

A espectroscopia Uv-Vis é uma técnica analítica muito utilizada quando o analito em questão absorve radiação em um comprimento de onda entre o ultravioleta e o infravermelho. Permite quantificar a concentração de um soluto a partir da intensidade de radiação absorvida, ao comparar esse dado à absorbância de uma solução-padrão, de concentração conhecida (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

Para tal, utiliza-se dos princípios da lei de Lambert-Beer que relaciona o quanto de radiação uma amostra absorve em um comprimento de onda específico. Esse dado é obtido a partir da diferença entre a intensidade de luz incidente e transmitida, desconsiderando-se as perdas por reflexão. Porém, também pode ser obtida pela relação demonstrada na Equação 1 (VOGEL, 2002):

$$A = \epsilon . c . b \quad (1)$$

Onde:

A : Absorbância

$\epsilon$  : absortividade molar

c : concentração ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

b : espessura do meio/cubeta (cm)

Como pode se observar, a relação entre a concentração do analito e sua absorbância é linear, o que permite utilizar esse dado para construir curvas de calibração plotando-se absorbância *versus* concentração, tomando-se o cuidado para, primeiramente, determinar o comprimento de onda de absorbância máxima ou transmitância mínima onde as leituras serão feitas. Uma relação linear no gráfico indica que a substância obedece à Lei de Beer (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

O uso da espectroscopia é justificado pela necessidade de quantificar a massa de AM adsorvida às micropartículas de amido, ou a massa de AM liberada em intervalos

regulares de tempo a partir da mesma matriz, além do uso na quantificação do conteúdo de amilose e estimativa da densidade de reticulação do material.

#### 3.4.1.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Os microscópios ópticos são limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, detalhes menores tornam-se imperceptíveis acima desse limite. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID, GOMES & MACHADO, 2007). O MEV permite, então, a observação de amostra com aumento de milhares de vezes.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. Esses elétrons interagem com a amostra e, através da leitura de um detector, constrói-se uma imagem virtual da superfície da amostra analisada.

O MEV foi utilizado para observar a morfologia das partículas de amido reticulado, presença de poros e imperfeições na superfície e determinar quanto uniforme é a distribuição de tamanho do material. É relatado na literatura, por exemplo, que durante o processo de secagem, a micropartícula perde a umidade presente em seu interior o que deixa uma grande quantidade de microporos na estrutura resultante. A presença desses microporos representa benefício para a adsorção, porém não se trata de um resultado controlado e nem manipulável (MIAO *et al.*, 2009).

### 3.4.1.6 Isoterma BET

A teoria de adsorção em multicamada, aprimorada a partir da isoterma de Langmuir, foi desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller em 1938, e é extensivamente utilizada em estudos de adsorção de nitrogênio com medições de área superficial de materiais, como no trabalho de Dayananda *et al.*, 2014, Guo *et al.*, 2013 e Guo *et al.*, 2009. Na isoterma de BET admite-se que uma camada de adsorvato já fisicamente ligado ao adsorvente, tenha capacidade de gerar sítios de adsorção, gerando deposição de uma nova camada.

A equação clássica da isoterma de BET é representada a seguir:

$$V_A = \frac{V_m \cdot C_t \cdot P}{(P_O - P) \cdot [1 + (C_t - 1) \cdot (P/P_O)]} \quad (2)$$

Sendo que:

$V_A$  : volume de gás adsorvido (mL)

$V_m$  : volume de gás adsorvido na monocamada (mL)

$C_t$  : constante relacionada ao tamanho do poro

$P$  : pressão

$P_O$  : pressão de saturação do gás

A determinação de volume e tamanho de poro pode ser feita através de inúmeros métodos matemáticos, dentre os quais se destaca o método de BJH, desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda em 1951. Esse método assume que todos os poros têm formato cilíndrico e que esvaziam-se de forma progressiva com o decréscimo da pressão, para tal esse método se utiliza das informações de dessorção do adsorvato, sendo o ponto de início aquele onde se considera que os poros estejam completamente preenchidos (pressão igual a 95% da pressão de saturação) (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

### 3.4.2 Físico-Químicas

#### 3.4.2.1 Estimativa da densidade de reticulação

A caracterização da densidade da reticulação pode ser feita através do acompanhamento da adsorção na matriz, de uma solução de azul de metileno, assim como medidas para determinar a carga da superfície da matriz polimérica modificada. No entanto um estudo dos resultados obtidos dessas análises físico-químicas em conjunto com análises instrumentais como espectroscopia IV, difratometria de Raios-X e análise térmica, também é necessário. A reação de reticulação com o STPP leva à inserção de grupos fosfato entre as cadeias do amido e no interior delas, conferindo às micropartículas caráter aniônico.

Um procedimento usual para a estimativa da extensão de reticulação, baseia-se nessa característica e nas propriedades do azul de metileno (AM), uma molécula catiônica com grande afinidade por cargas negativas de sólidos (DULONG *et al.*, 2004). Dessa forma, a quantidade de AM adsorvido nas micropartículas é proporcional à quantidade de grupos aniônicos inseridos, e, por conseguinte, quanto maior a quantidade de AM adsorvido, maior a densidade de reticulação promovida, pois o número de agrupamentos fosfato aumenta com o aumento do nível de reticulação (GAO, 2014; LI, 2012). Embora seja uma técnica para quantificação indireta, é bastante citada e utilizada, com pequenos ajustes, em trabalhos como os de Gao *et al.* (2014), Li *et al.* (2012), Li *et al.* (2009b), Dulong *et al.* (2004) e Gliko-Kabir *et al.* (2000).

#### 3.4.2.2 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ) informa o valor de pH no qual o material sólido tem carga superficial neutra. É então, de grande importância sua determinação na caracterização de um adsorvente, de maneira a tornar mais eficiente o processo de adsorção frente à carga do adsorvato, pois dependendo da carga de superfície desse sólido, espécies dissolvidas com carga oposta a sua podem migrar e ficar adsorvidas.

A variação de pH (diferença entre o pH inicial e o pH final do sobrenadante) deve ser plotada *versus* o valor de pH inicial e o ponto onde essa variação seja igual a zero, representa o ponto de carga zero. Dessa maneira, em pHs abaixo do  $pH_{PCZ}$  os sítios da superfície estarão protonados o que significa que apresentarão carga positiva, enquanto que em pHs acima do  $pH_{PCZ}$  os grupos ionizáveis perdem seus prótons e essa mesma superfície passa a apresentar-se negativamente carregada (DAYANANDA *et al.*, 2014).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 SÍNTESE DE MATERIAL RETICULADO

O material sintetizado foi obtido segundo metodologia descrita em Soares *et al.* (2013) com adaptações no tempo de reação, proporção de reagentes e natureza do agente reticulante. O procedimento foi realizado em triplicata.

Utilizaram-se 5% de amido solúvel (A), marca Dinâmica ou fécula de mandioca comercial (F), em relação à massa de água, e 4% de sulfato de sódio anidro (marca Neon), em relação à massa de amido, dispersados em água ultrapura à temperatura ambiente. Essa dispersão foi colocada em banho-maria, sob agitação até atingir 65°C, quando passou para outro banho a 45°C, e ajustou-se o pH para 9,5, com solução de hidróxido de sódio (marca Êxodo Científica). Então adicionou-se o agente reticulante tripolifosfato de sódio (STPP - gentilmente cedido pela empresa ICL Brasil Ltda) nas proporções de 7,5% ou 15%, em relação à massa de amido. Esse sistema foi mantido sob agitação por duas horas, ao término das quais, ajustou-se o pH para 6,0 com solução de ácido clorídrico (marca Êxodo Científica). Adicionou-se etanol absoluto (marca Alphatec) e procedeu-se a filtragem à vácuo e lavagem diversas vezes com o solvente anteriormente citado. As amostras foram secas em estufa a 45°C e moídas em almofariz de ágata.

Posteriormente, as amostras passaram por processo de diálise para a retirada de possível excesso de reagentes que possa ter permanecido na superfície do material obtido, durante 24 h à temperatura ambiente. Utilizaram-se sacos de diálise (marca Inlab, porosidade 25 Å) previamente limpos e hidratados. Após essa lavagem, novamente o material foi seco em estufa, moído em almofariz de ágata e armazenado em recipiente fechado dentro de dessecador. Na Tabela 1 pode-se verificar a nomenclatura, composição e demais informações referentes às amostras e controles analisados nesse trabalho. Denominou-se "controle não processado", A ou F, o material que não passou pelo processo de produção descrito acima, sendo idêntico à matéria-prima como recebida. Denominou-se "controle processado", CA ou CF, para o material que passou pelo processo de produção, porém sem a adição do agente reticulante STPP. Para as amostras, a denominação representa o percentual presente de amido ou fécula e do reticulante.



**Tabela 1 -Nomenclatura, composição e dados de processamento de amostras e controles.**

Amostra	Composição	Processamento
A	Amido solúvel	Usado como adquirido
F	Fécula de mandioca	Usado como adquirido
CA	5% A + 0% reticulante	Meio básico / dialisado
CF	5% F + 0% reticulante	Meio básico / dialisado
A5R7,5	5% A + 7,5% reticulante	Meio básico / dialisado
A5R15	5% A + 15% reticulante	Meio básico / dialisado
F5R7,5	5% F + 7,5% reticulante	Meio básico / dialisado
F5R15	5% F + 15% reticulante	Meio básico / dialisado

O rendimento das micropartículas foi quantificado através da equação:

$$\% R = \frac{m_{Final}}{m_{Inicial}} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

$m_{Final}$ : massa de material obtida após o procedimento de secagem e moagem (g);

$m_{Inicial}$ : massa do amido/fécula e reticulante no início do processo (g).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

### 4.2.1 Curvas de calibração

Para a confecção de todas as curvas de calibração, além da determinação dos comprimentos de onda máximo de absorção das soluções, utilizou-se um espectrofotômetro Uv-Vis Thermo Scientific, modelo Evolution 60S.

#### 4.2.2 Quantificação do conteúdo de amilose

O amido solúvel e a fécula de mandioca bruta utilizados como matéria-prima nesse trabalho foram caracterizados quanto a seus conteúdos de amilose através de método espectrofotométrico, adaptado de Martinez e Cuevas (1989), com mudanças na temperatura e tempo de permanência no banho.

Colocou-se uma amostra de 0,1 g de amido solúvel (A) em um recipiente ao qual adicionaram-se 1 mL de álcool etílico 96% GL e 9 mL de solução NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>. Esse recipiente foi levado para aquecimento em banho-maria a 90°C por 20 minutos e posteriormente foi resfriado durante 30 minutos. O conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de capacidade de 100 mL e seu volume foi completado com água ultrapura. Retirou-se uma alíquota de 5 mL e transferiu-se para um segundo balão volumétrico de 100 mL ao qual também foram adicionados 1 mL de ácido acético 1 N e 2 mL de solução de iodo 2% (preparada com iodo e iodeto de potássio três horas antes da análise), e novamente completou-se o volume do balão com água ultrapura. Trinta minutos depois, procedeu-se à leitura de absorvância em espectrofotômetro de UV-vis no comprimento de onda de 610 nm. Procedimento idêntico a esse foi feito para uma amostra de 0,1 g de fécula de mandioca (F). Para a construção da curva de absorvância de um padrão de amilose utilizou-se 0,04 g de amilose pura (marca Sigma), submetidos a procedimento inicial similar ao descrito anteriormente até a situação de resfriamento posterior ao banho, sendo que a partir desse momento retiraram-se alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL do balão volumétrico e adicionou-se 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mL da solução de ácido acético além de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0 mL da solução de iodo, respectivamente, e completou-se o volume para 100 mL. Aguardaram-se 30 minutos para a leitura de absorvância, também a 610 nm. Todas as análises foram feitas em duplicata.

#### 4.2.3 Índice de Solubilidade (IS)

O índice de solubilização foi mensurado segundo metodologia descrita por Tongdeesoontorn e colaboradores (2011), com adaptações. Uma massa de 50 mg de amostra foi colocada em béquer previamente tarado, com 30 mL de água ultrapura. O sistema foi

mantido sem agitação, à temperatura ambiente por 24 horas, ao final das quais, o maior volume de água possível foi retirado com o auxílio de uma pipeta. O béquer com o restante do material úmido foi levado à estufa à 80°C até atingir massa constante. O índice de solubilização (IS) foi calculado através da Equação 4. Os procedimentos foram realizados em duplicata.

$$IS = \frac{m_F - m_B}{m_O} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

$m_F$  : massa final do sistema após secagem (g)

$m_B$  : massa do béquer no início do procedimento (g)

$m_O$  : massa inicial da amostra (g)

#### 4.2.4 Estimativa do grau de reticulação

Procedimento descrito por Gao *et al.* (2014). As micropartículas de amido reticulado foram colocadas em contato com solução de AM, 5,20  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ , com valor máximo de absorvância 0,967. O sistema foi armazenado no escuro afim de evitar a degradação do AM, durante um período de tempo de 24 h. Após esse período foi medida a absorvância residual do AM. Desenvolveu-se a metodologia em triplicata. Optou-se por relacionar a quantidade de AM adsorvido às amostras com os controles processados (CA e CF) e não processados (A e F) separadamente, obtendo-se assim dois grupos de dados. Denominou-se DR<sub>1</sub> o grupo de respostas obtidas para as amostras reticuladas e os controles A e F. O grupo DR<sub>2</sub> é aquele que contém as respostas das amostras reticuladas e dos controles CA e CF. A quantidade de AM adsorvido às micropartículas foi determinada através da relação:

$$DR = \frac{C_O - C_1}{C_O - C_2} \quad (5)$$

Onde:

$C_O$ : concentração inicial do AM ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ );

$C_1$ : concentração residual de AM ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ );

$C_2$ : concentração de AM residual, posterior ao contato apenas com amido solúvel/fécúla de mandioca não reticulados ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ).

#### 4.2.5 Capacidade máxima de adsorção

A fim de avaliar a capacidade máxima de adsorção do material produzido, o procedimento seguido foi aquele descrito por Guo *et al.* (2013) com adaptações no volume de solução de azul de metileno (AM - marca Grupo Química Industrial). Envolveu-se um béquer, de capacidade de 250 mL com papel alumínio e adicionou-se 100 mL da solução de AM  $13,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , em pHs 2,49, 5,04, 6,11, 7,70 ou 9,04, previamente ajustados com soluções 0,1 M de HCl ou NaOH.

A esse béquer adicionou-se uma massa definida de amostra. O sistema foi mantido sob agitação, a 130 rpm, em *shaker* à temperatura ambiente. As absorbâncias das soluções de AM no início e ao final das 24 horas do procedimento foram medidas a 664 nm, comprimento de absorvância máxima do adsorbato para tal concentração. O procedimento foi desenvolvido em triplicata.

A capacidade máxima de adsorção foi calculada pela expressão (GUO *et al.*, 2013):

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (6)$$

O percentual de remoção foi calculado a partir dos dados obtidos nesse experimento, utilizando-se da Equação 7:

$$\%Remoção = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

Q: capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ );

$C_i$  e  $C_f$ : Concentração inicial ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) e final ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) de AM, respectivamente;

V: volume da solução de AM (mL);

m: massa de adsorvente utilizada (g).

As amostras foram retiradas da solução de AM, secas em liofilizador e armazenadas para análises posteriores.

#### 4.2.6 Dessorção

As análises de dessorção do AM adsorvido ao material reticulado e controles foram mensuradas de acordo com metodologia descrita por Gomes *et al.* (2015) com adaptações. Afim de avaliar a capacidade de liberação do conteúdo de AM adsorvido previamente, adicionou-se o material liofilizado (obtido no item 4.2.5), além de 30 mL de água ultrapura a um béquer previamente isolado com papel alumínio. Esse béquer foi levado ao *shaker* e mantido sob agitação de 100 rpm, a 25°C por intervalo de tempos de 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, ao fim dos quais, uma alíquota de 5 mL foi retirada e colocada em um tubo Falcon de 15 mL, que foi levado à centrifuga. A centrifugação aconteceu por 20 minutos, a 4000 rpm, o sobrenadante foi transferido para um segundo tubo falcon e foi armazenado por 24 h, ao final das quais foi feita a leitura de absorbância em espectrofotômetro de Uv-Vis, a 664 nm.

#### 4.2.7 Ponto de Carga Zero

O PCZ foi determinado através de metodologia apresentada por Awal *et al.* (2014). Em béqueres de 100 mL adicionaram-se 50 mg do adsorvente e 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, cujo pH foi previamente ajustado com soluções de HCl ou NaOH (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) a fim de se obter dez pontos de pH (entre 2 e 11). Esses béqueres foram levados ao *shaker* sob agitação de 100 rpm e a 25°C, durante 24 h. Ao final desse tempo, o pH das soluções foi medido. O procedimento foi realizado em triplicata.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA POR IVTF

A caracterização espectroscópica foi feita através da utilização de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), marca Perkin Elmer, modelo Frontier. As amostras foram previamente secas, moídas em gral e pistilo de ágata e misturadas a brometo de potássio (marca Vetec), previamente calcinado, moído e novamente seco. Essa mistura foi submetida à pressão aproximada de 8 kgf e a pastilha obtida foi analisada no intervalo de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , com 32 acumulações, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e passo de  $0,5\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A determinação da área superficial e tamanho de poro foi realizada através de adsorção/dessorção de nitrogênio, utilizando o equipamento Quantachrome, modelo NOVA 2000E. As amostras foram submetidas à  $150^{\circ}\text{C}$  durante 3h à vácuo para secagem prévia à análise.

A observação morfológica foi feita utilizando-se um MEV, modelo HITACH TM3000. As amostras secas, foram moídas e fixadas ao porta amostras através de fita dupla-face de carbono. A distribuição de tamanho das partículas foi mensurada através de medidas utilizando recurso de régua do próprio microscópio e procedendo à média.

### 4.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A análise térmica foi realizada em analisador TA Instruments, modelo SDT Q600. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até  $600^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de ar sintético com fluxo de  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os dados de temperatura inicial e final de degradação foram obtidos a partir da análise das curvas para percentuais de 12% e 60% de degradação e 5% de resíduo.

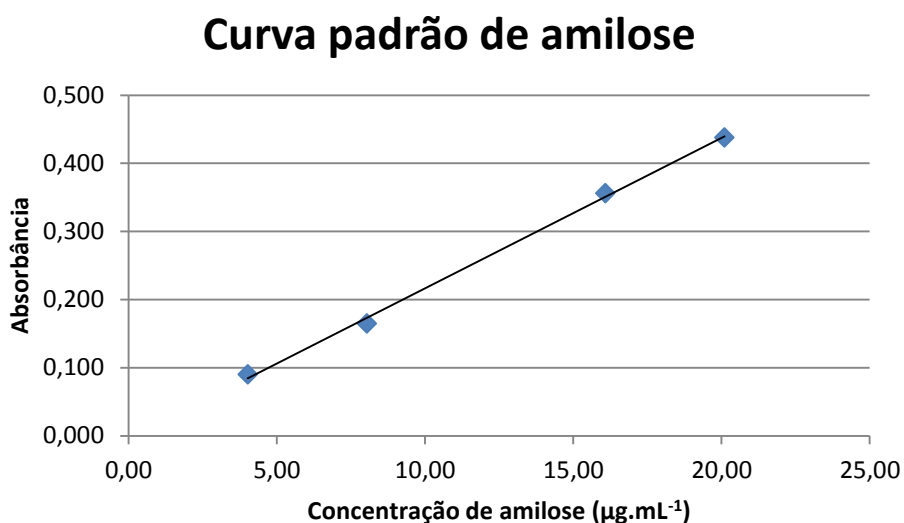
#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As amostras foram analisadas por difratometria de Raios X no laboratório de prestação de serviços LAMIR (Laboratório de análise de minerais e Rochas) em equipamento Panalytical, modelo Empyrean, com detector X'Celereator. As amostras foram previamente secas, moídas e analisadas sob fonte de Cu  $k\alpha$ , com escaneamento entre  $2^\circ$  e  $60^\circ$  ( $2\Theta$ ), passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $0,25^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CONTEÚDO DE AMILOSE

As leituras feitas em espectrofotômetro, de soluções-padrão de amilose de concentrações entre 4 e 20  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  à temperatura ambiente, geraram uma curva padrão de absorvância, que pode ser observada na Figura 10 e permite relacionar a quantidade de amilose das amostras à absorvância das soluções através da lei de Lambert-Beer.



**Figura 10 - Curva padrão de absorvância de amilose.**

A equação de reta obtida desta curva,  $y = 0,0221x - 0,0044$ , representa a absorvância em "y" e a concentração em x ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ), com coeficiente de correlação  $R^2 = 0,9983$ . Substituindo os valores lidos de absorvância para as amostras de amido e fécula, obtém-se a concentração de amilose e, por consequência, o percentual de amilose na amostra em questão, que podem ser visualizados na Tabela 2.

Os percentuais de amilose encontrados para A e F foram  $21,846\% \pm 0,384\%$  e  $28,588\% \pm 0,06\%$ , respectivamente. Esses valores estão em concordância com alguns dados disponíveis na literatura e apresentam grande variabilidade a depender da fonte de amido. Por exemplo, milho contém cerca de 25 % de amilose, batata, 23 %, arroz entre 15 e 25%, trigo, 20%, mandioca entre 16 e 20%, inhame, 30% e aveia entre 16 e 33%, segundo Mali, Grossmann e Yamashita (2010). Sabe-se que a amilose, parte linear do amido, tem grande



participação na reação de reticulação, portanto o teor de amilose deve influenciar positivamente a eficiência de reticulação, assim como referenciado na literatura (ZOU *et al.*, 2012).

**Tabela 2 - Dados de concentração e percentual de amilose obtidos para as amostras de amido solúvel e fécula de mandioca.**

	Amido solúvel	Fécula
Concentração de amilose ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	10,923 $\pm$ 0,191	14,294 $\pm$ 0,03
% de amilose	21,846 $\pm$ 0,384	28,588 $\pm$ 0,06

## 5.2 RENDIMENTO DA PRODUÇÃO

Na Tabela 3 podem-se observar as amostras, designações e composição, além dos rendimentos obtidos a partir do uso da Equação 3.

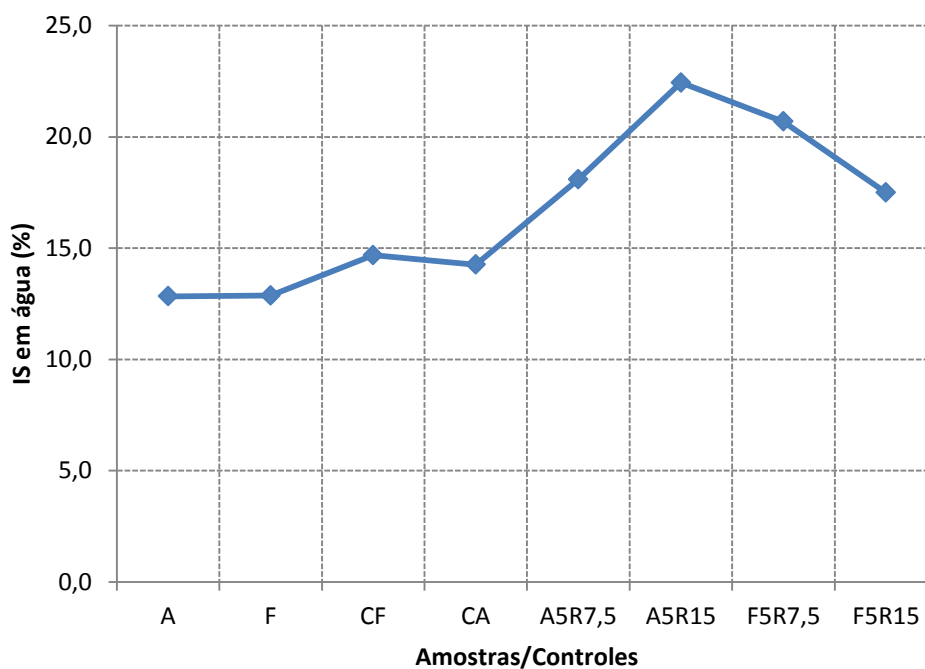
**Tabela 3- Rendimento e composição das amostras e tratamentos**

Amostra	Composição	Rendimento (%)
CA	5% amido solúvel 0% reticulante	54,90 $\pm$ 6,23
CF	5% fécula de mandioca comercial 0% reticulante	49,14 $\pm$ 3,48
A5R7,5	5% amido solúvel 7,5% reticulante	73,40 $\pm$ 4,24
A5R15	5% amido solúvel 15% reticulante	71,75 $\pm$ 0,38
F5R7,5	5% fécula de mandioca 7,5% reticulante	56,95 $\pm$ 4,17
F5R15	5% fécula de mandioca 15% reticulante	76,65 $\pm$ 7,57

O material obtido do processo de produção, especialmente aquele em que se faz presente o reticulante, apresenta elevada dureza, o que torna o processo de moagem difícil e longo. A moagem foi manual em almofariz de ágata, sendo assim o controle de granulometria tornou-se inviável.

### 5.3 ÍNDICE DE SOLUBILIDADE (IS)

Na Figura 11 pode-se observar o gráfico representativo da tendência de comportamento do IS das amostras, além dos controles processados e não processados.



**Figura 11- Índices de solubilidade (%) para cada amostra testada**

A esses dados foi aplicada análise de variância e uma comparação entre as médias, utilizando Teste de Fisher, que pode ser visualizada na Tabela 4. Observa-se que a metodologia de produção das micropartículas não proporciona grandes mudanças no índice de solubilidade dos materiais já que não há diferenças estatísticas significativas, a nível de confiança de 95%, entre CA, CF, A e F. Em relação às amostras observa-se que os índices de solubilidade, IS, não diferem significativamente entre si. Porém para as amostras A5R15 e F5R7,5 o IS é significativamente maior do que para os respectivos controles.

Uma possível explicação para esse aumento na solubilidade pode estar relacionado a baixos níveis de reticulação alcançados através da metodologia seguida, o que facilita a lixiviação de cadeias dos constituintes do amido para a fase aquosa. De acordo com o observado por Wongsagonsup *et al.* (2014), um aumento nos níveis de reticulação, impede essa lixiviação, o que resultaria em IS menores.

Segundo Limberger e colaboradores (2008), a admissão dos grupos fosfato pode atuar reduzindo as forças intermoleculares de ligação, devido às cargas negativas que se repelem e à elevada flexibilidade ainda presente nas cadeias do polímero, e resultar em aumento do poder de inchamento e de absorção de água. Uma elevada solubilidade em materiais fosfatados está relacionada a um baixo grau de substituição alcançado pela reação de reticulação.

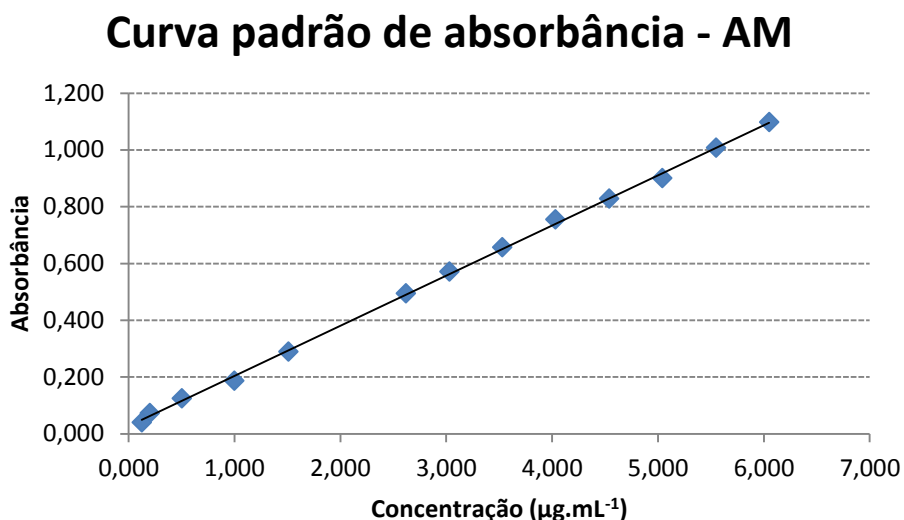
Wongsagonsup e colaboradores (2014), obtiveram para amostras de tapioca reticuladas com trimetafosfato de sódio, IS entre 5,8% e 2,3%, valores consideravelmente inferiores aos obtidos nesse trabalho.

**Tabela 4 - Comparação entre as médias de índice de solubilidade, através de Teste de Fisher. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as médias obtidas com 95% de confiança.**

Amostra	Média IS (%)
A	12,835 <sup>b</sup>
F	12,869 <sup>b</sup>
CA	14,259 <sup>b</sup>
CF	14,682 <sup>b</sup>
A5R15	22,432 <sup>a</sup>
A5R7,5	18,093 <sup>ba</sup>
F5R15	17,497 <sup>ba</sup>
F5R7,5	20,684 <sup>a</sup>

#### 5.4 ESTIMATIVA DA DENSIDADE DE RETICULAÇÃO

A densidade de reticulação (DR) foi determinada com base na quantidade de AM adsorvido ao material, o que é relacionado, indiretamente, ao número de grupos fosfatos acrescentados pela reação de reticulação. Para tal, primeiramente, foi construída uma curva padrão de absorbância do AM, que pode ser examinada na Figura 12, utilizando soluções com concentrações entre 0,125 e 6,050  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ , lidas à temperatura ambiente.



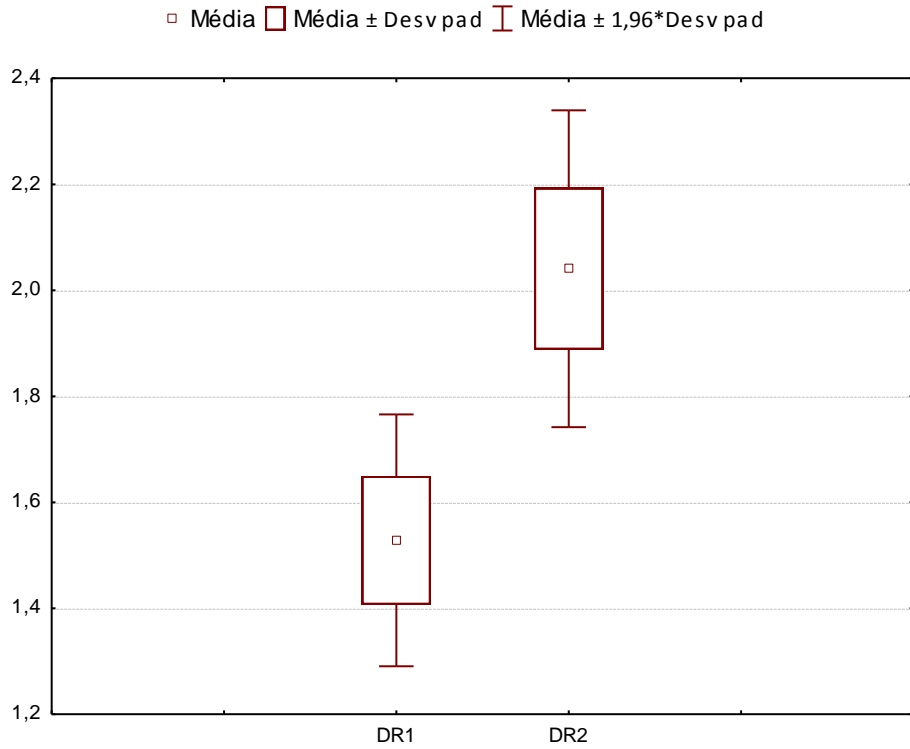
**Figura 12 - Curva padrão de absorvância do AM - concentrações entre 6,050 e 0,125 µg.mL<sup>-1</sup>**

Essa curva gerou a equação de reta  $y = 0,1767x + 0,0269$ , com coeficiente de correlação de 0,9992, que relaciona a concentração de AM presente na solução analisada ("x" em µg.mL<sup>-1</sup>) conhecendo-se a absorvância lida no equipamento ("y").

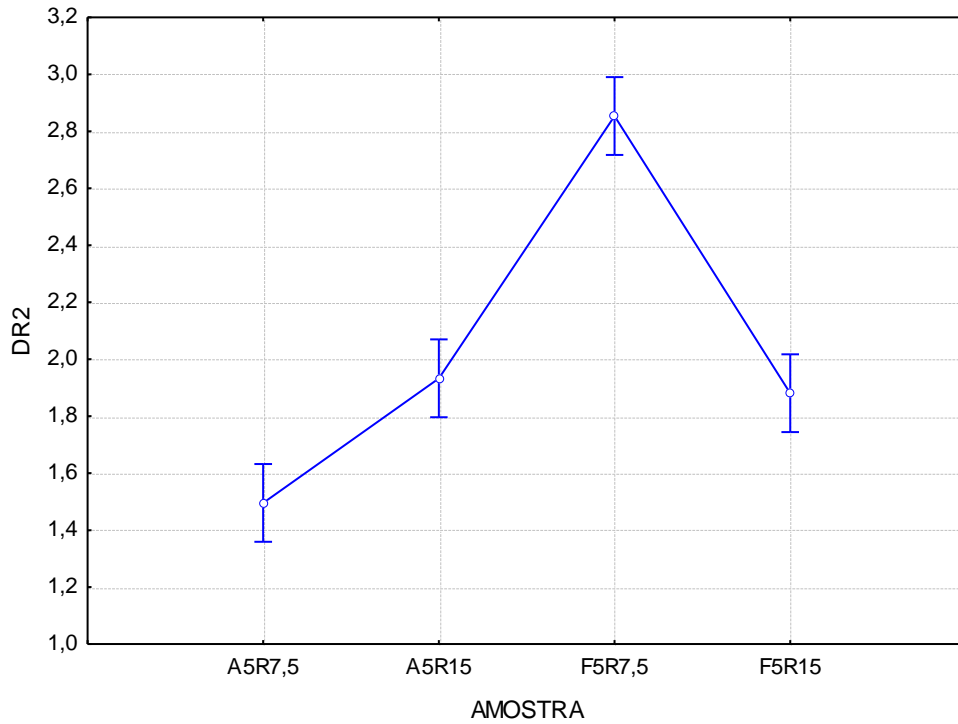
Como pode ser observado na Figura 13, resultado da aplicação de Teste T através do programa de livre acesso *R-comander*, há diferenças estatísticas significativas, a nível de 95% de confiança, entre o grupo de valores DR<sub>1</sub> e DR<sub>2</sub>.

DR<sub>2</sub> foi significativamente superior do que DR<sub>1</sub>, o que evidencia que os controles processados adsorvem menor massa de AM em comparação aos controles não processados. Sugere-se que isso aconteça devido a CA e CF terem sofrido pré-gelatinização, onde o conteúdo do grânulo de amido é disperso em meio básico, sem o posterior acréscimo do agente reticulante. Não havendo formação de ligações intermoleculares há um impedimento no aprisionamento do AM (ONOFRE, WANG e MAUROMOUSTAKOS, 2009).

Ao grupo de dados DR<sub>2</sub> foi aplicada análise de variância. Na Figura 14 observa-se que a amostra F5R7,5 apresentou a maior densidade de reticulação sendo estatisticamente diferente das demais, por teste de Fisher, a nível de 95% de confiança. Já as amostras F5R15 e A5R15 não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si e têm densidade de reticulação intermediária, como pode ser observado na Tabela 5.



**Figura 13 - Comparação entre os grupos de valores de DR1 e DR2 através de teste T**



**Figura 14- Comparação entre as médias obtidas para cada amostra em DR2. Barras verticais denotam intervalo de confiança de 95%.**

**Tabela 5 - Comparação entre as médias de DR<sub>2</sub>, através de Teste de Fisher. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as médias obtidas, com 95% de confiança**

Amostra	Média DR <sub>2</sub>
A5R15	1,933 <sup>b</sup>
A5R7,5	1,496 <sup>c</sup>
F5R15	1,881 <sup>b</sup>
F5R7,5	2,854 <sup>a</sup>

No grupo de amostras à base de amido solúvel, que apresenta menor conteúdo de amilose, observa-se que um teor de 7,5%, em relação à massa de amido, gerou material com DR inferior a todos os demais. Ao se dobrar essa concentração, passando para 15%, observa-se um aumento de quase 30% em DR. A concentração do reticulante tem efeito positivo em DR, esse fenômeno foi previamente observado por Li *et al.* (2012).

No entanto para o grupo de amostras à base de fécula, não se observa o mesmo padrão de comportamento. A amostra F5R7,5 apresentou o maior valor de DR, em torno de 2,8, o que pode estar associado ao maior conteúdo de amilose presente na amostra (28%). Com o aumento da concentração do reticulante, obteve-se um material com DR 35% inferior.

Ao se comparar o mesmo teor de reticulante nas diferentes matrizes, observa-se que aquela contendo menor conteúdo de amilose apresentou DR significativamente inferior, confirmando que a concentração de amilose tem grande influência sobre a extensão da reticulação promovida.

Na literatura observa-se uma grande variedade de resultados obtidos em análises que seguem metodologia semelhante, com valores de DR variando entre 0,4 e 46 (LI *et al.*, 2012; DULONG *et al.*, 2004; GLIKO-KABIR *et al.*, 2000). O que fica evidente é que o processo de síntese, além da natureza do material, influencia diretamente nos resultados obtidos.

## 5.5 ASPECTOS MORFOLÓGICOS

### 5.5.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero foi determinado para as amostras A5R15 e A5R7,5, além do controle processado C-A e permitiu determinar a característica elétrica da superfície a depender do pH do meio. Como pode ser observado na Figura 15, todas as três amostras apresentaram dois pontos de carga zero evidenciados pelas setas.

Nas situações em que o pH da solução for menor do que o PCZ, a água doa prótons e torna a superfície do adsorvente carregada positivamente, situação favorável à adsorção de espécies aniônicas. Da mesma forma, em pH acima do PCZ os grupos ionizáveis da superfície perdem seus prótons passando a superfície a ter característica negativa, mais eficaz na adsorção de catiônicos (AWAL *et al.*, 2014). A intensidade real do efeito do PCZ vai depender da composição do adsorvente e das particularidades de sua superfície (ALFREDO *et al.*, 2015).

Dessa forma, em se tratando das amostras analisadas pode-se afirmar que abaixo de pH 4,3 (CA e A5R7,5) e 4,1 (A5R15) a superfície das micropartículas apresenta-se carregada menos negativamente. Acima dos pHs 7,7 (A5R7,5) e 7,9 (CA e A5R15), a superfície apresenta-se mais negativamente carregada, o que deve tornar mais eficaz a adsorção de espécies catiônicas, como o AM do presente trabalho.

Na literatura disponível, é obtido um único valor de PCZ para o material estudado, o que permite prever com maior confiança o comportamento do material em questão frente a um pH específico. Nesse estudo, feito em triplicata, foram obtidos dois PCZ para cada material o que evidencia um comportamento diferenciado. Porém, segundo Alfredo e colaboradores (2015), em presença de condições de elevada acidez, a quantidade de íons  $H_3O^+$  é muito superior à quantidade de grupos protonáveis presente na superfície do material, o que não provoca mudanças mensuráveis no pH da solução. Também é importante salientar que sob essas condições, pode-se ocasionar deterioração da matriz de amido por hidrólise, o que poderia levar a leituras incoerentes.

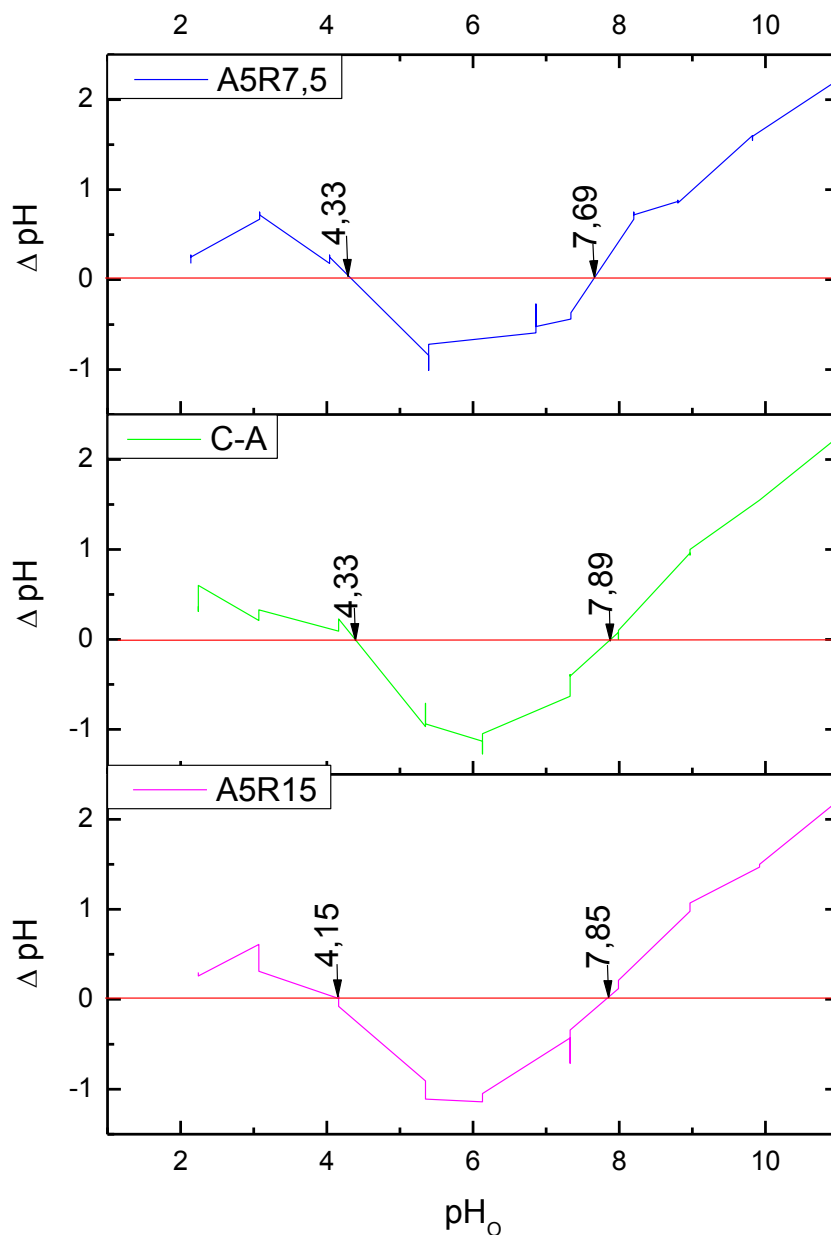


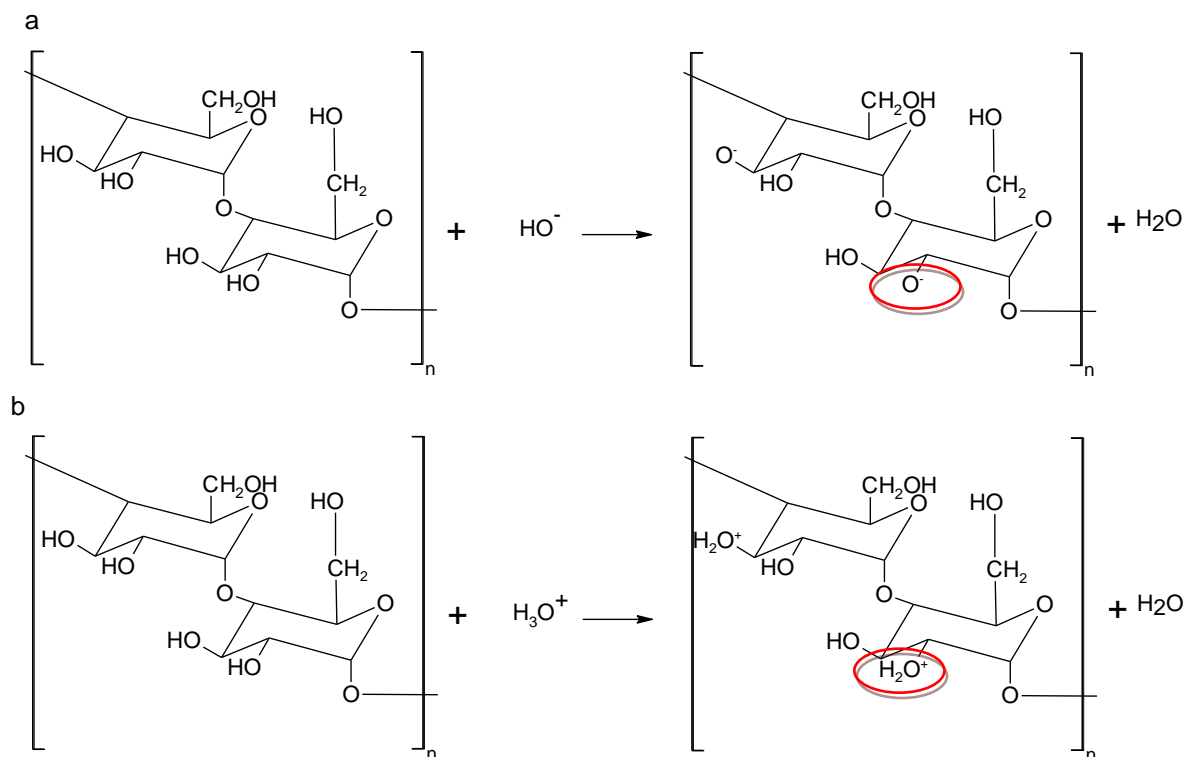
Figura 15 - Gráficos do PCZ das amostras A5R15, A5R7,5 e controle processado CA.

Também é importante destacar que, em trabalhos como o de Samanta e Ray (2014), Marco *et al.* (2014) e Gomes *et al.* (2013), observa-se uma tendência à existência de um segundo ponto de carga zero que não foi determinado por ter ficado fora dos limites de varredura dos pHs escolhidos pelos autores, mas pode ser previsto por análise dos gráficos.

A mudança na característica da superfície pode ser melhor descrita pela Figura 16, onde em 16-a tem-se a representação da reação de constituição da superfície mais negativa



(pH acima do PCZ) gerada a partir do deslocamento de hidrogênios pelas hidroxilas presentes no meio, resultando em maior concentração de cargas negativas na superfície. Em 16-b tem-se a reação que leva à superfície menos negativa (pH abaixo do PCZ), onde os íons hidrônio doam hidrogênios para o material, que passa a ter superfície com menor concentração de cargas negativas.



**Figura 16 - Representação das reações que levam a mudança de carga da superfície do amido**

### 5.5.2 BET

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada a fim de avaliar a área superficial e a estrutura de poros das partículas de amostras e controles. A área superficial foi determinada por método de multiponto (BET), o tamanho e volume de poro por método de BJH. Os dados obtidos podem ser visualizados na Tabela 6 e no Apêndice A são apresentadas as isotermas.

**Tabela 6 - Área superficial, volume total de poros e tamanho de poro para controles processados e amostras reticuladas.**

Amostra/ Controle	Área superficial (BET - $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Volume total de poros ( $\times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Tamanho de poro médio (nm)
CA	3,044	2,936	1,567
A5R7,5	1,861	1,598	1,587
A5R15	1,867	2,000	1,565
CF	1,553	1,690	1,587
F5R7,5	1,146	1,329	1,570
F5R15	2,554	2,640	1,571

Os valores encontrados para área superficial foram superiores aos obtidos por Guo *et al* (2009) em seu trabalho com amido reticulado por epícloridrina, onde encontraram área superficial entre 0,26 e 1,43  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para as diferentes concentrações de reticulante e também superiores aos obtidos por Guo e colaboradores (2013), onde a área superficial do amido reticulado com epícloridrina e poroso por hidrólise com  $\alpha$ -amilase, ficou entre 0,91 e 1,74  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Quanto maior a área superficial do material, mais eficiente será o processo de adsorção, pois dessa forma não há limitação do número de sítios ativos do material.

O tamanho dos poros obtido no trabalho de Guo *et al.* (2013) variou entre 2,87 e 3,89 nm, valores consideravelmente superiores àqueles visualizados na tabela anterior, em torno de 1,5 nm, designados microporos. Como pode ser observado, o tamanho do poros não é influenciado pela reação de reticulação, visto que se obteve pequena diferença entre os controles processados e amostras. O pequeno tamanho de poro pode limitar a capacidade de adsorção de algumas espécies químicas. Em se tratando do corante utilizado nesse trabalho, de geometria retangular e medidas de comprimento 1,6 nm, largura 0,84 e espessura mínima 0,47 nm (ARDIZZONE, GABRIELLI e LAZARI, 1993), esse tamanho de poro pode tornar a adsorção dificultada e restringi-la à superfície externa do material.

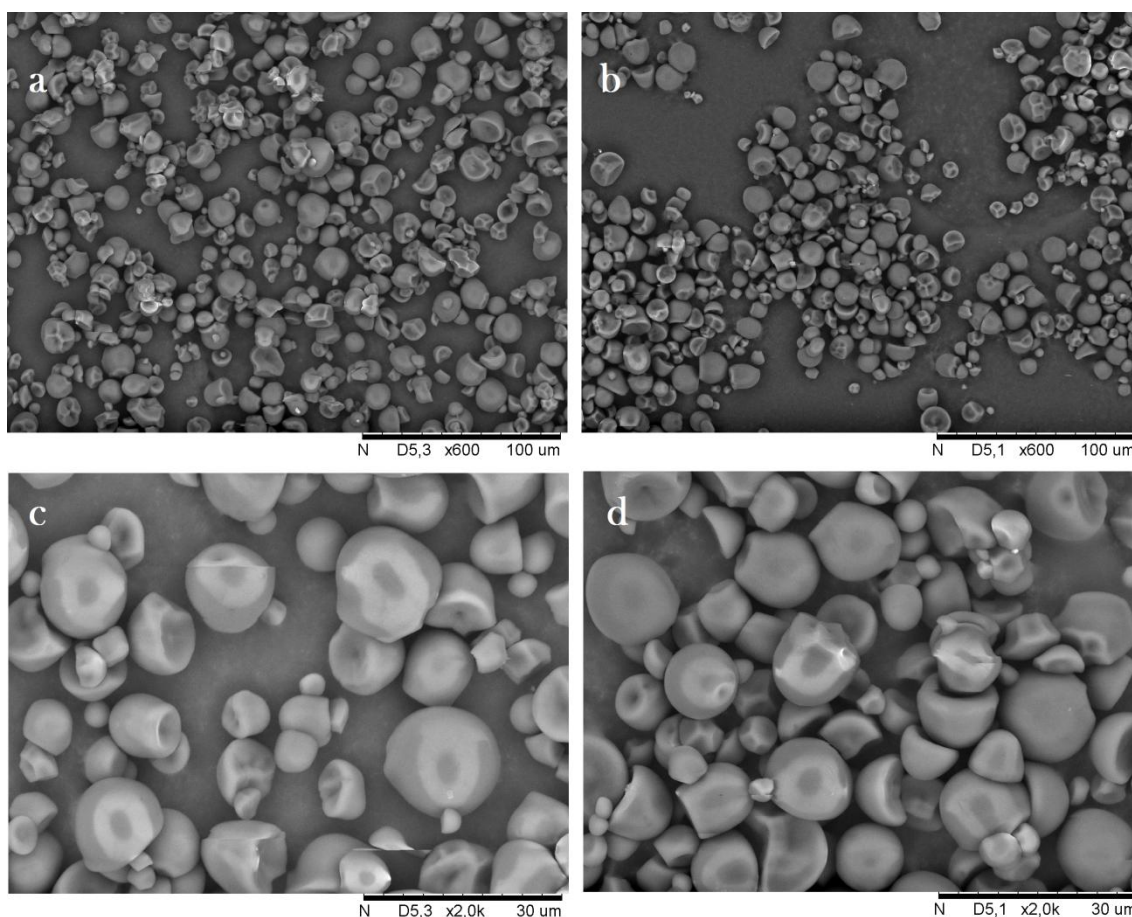
Em relação às respostas área superficial e volume de poros, observa-se uma grande variabilidade nos dados obtidos resultado da moagem manual sem controle de granulometria.

### 5.5.3 MEV

A microscopia eletrônica de varredura permitiu visualizar características morfológicas das amostras reticuladas e controles, além de estimar a distribuição média de

tamanho. Na Figura 17 apresentam-se as micrografias do amido solúvel e fécula de mandioca não processados, onde se observa que os grânulos são esféricos, com leve concavidade e a distribuição de tamanho é regular, tendo sido obtido para o amido, tamanho médio de  $14,12 \pm 2,10 \mu\text{m}$ , e para a fécula,  $13,93 \pm 1,90 \mu\text{m}$ .

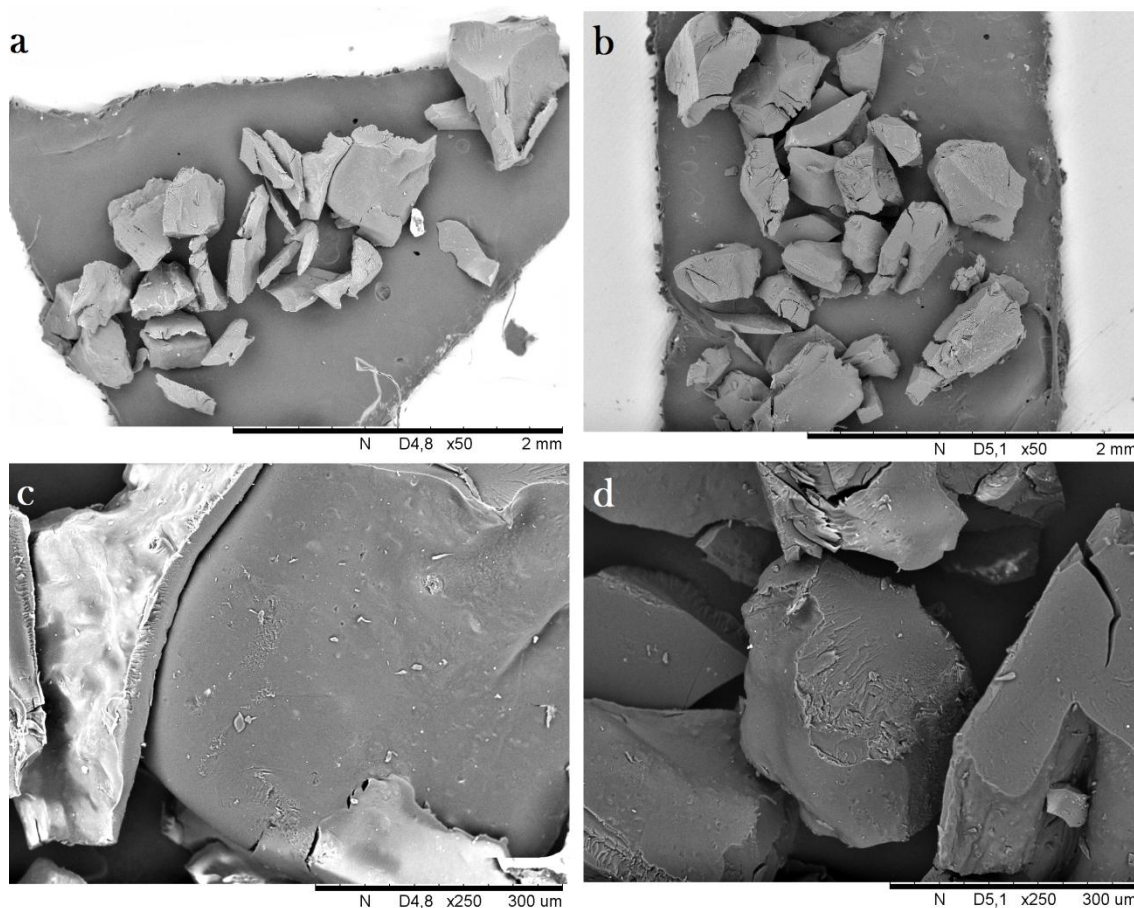
A presença de poros, evidenciada pelas informações da Tabela 6 não pode ser observada nas micrografias devido à escala de tamanhos utilizada, que foi a que proporcionou imagens mais nítidas, considerando tratar-se de material orgânico sem recobrimento metálico. Os poros são nanométricos enquanto que as micrografias estão em escala de micrômetros. Dulong *et al.* (2004), relaciona a baixa porosidade de materiais reticulados com trimetafosfato de sódio, a um baixo grau de reticulação alcançado no processo, esse fato pode estar ocorrendo neste trabalho.



**Figura 17 - Micrografia de amido solúvel (a, c) e fécula de mandioca (b, d) com aumento de 600x e 2000x, respectivamente.**

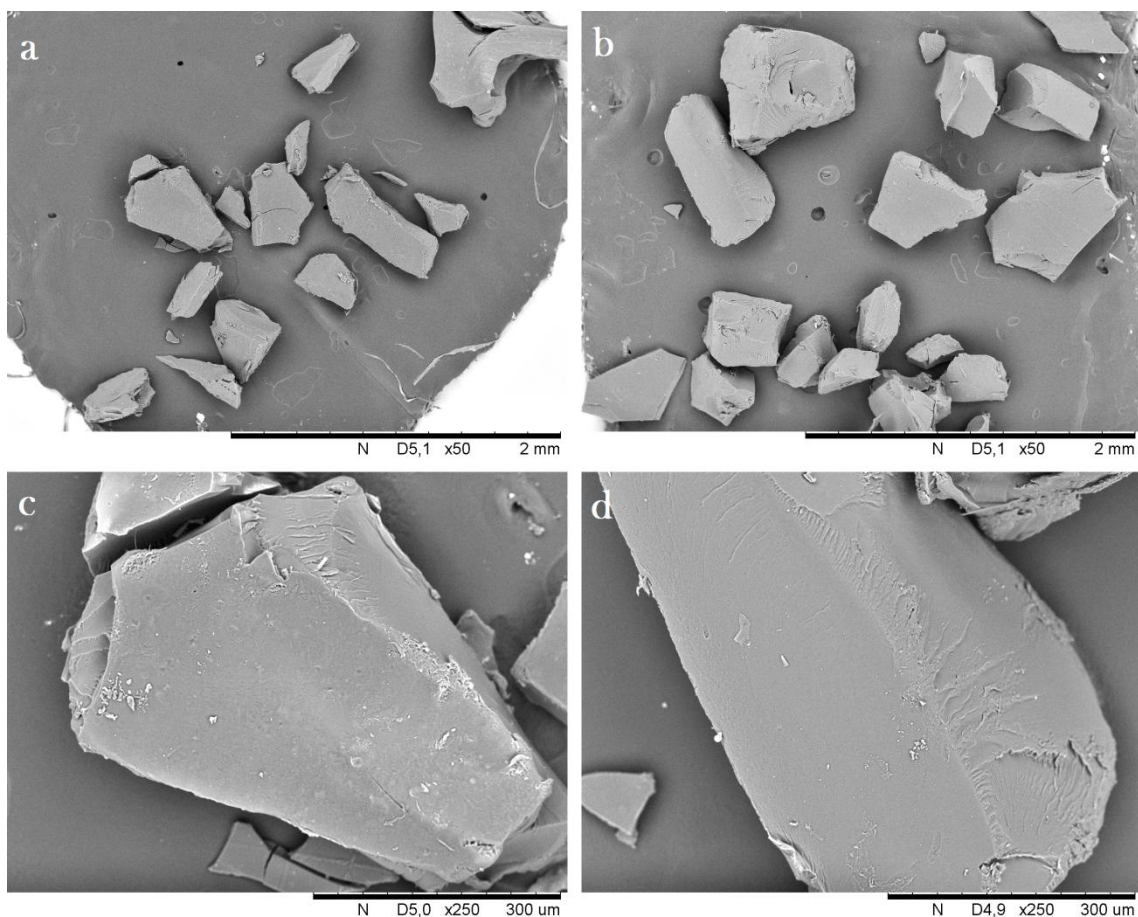
Na Figura 18, tem-se as micrografias dos controles processados de amido e fécula, CA e CF, respectivamente. Para CA, obteve-se tamanho médio de  $517,15 \pm 166,88$  e para CF,  $511,45 \pm 146,31$ , o que evidencia claramente que o processamento em meio básico

aumenta significativamente o tamanho de partícula e que sua distribuição passa a ser consideravelmente irregular em tamanho e em forma.



**Figura 18 - Micrografias dos controles processados de amido CA (a, c) e de fécula CF (b, d) aumentadas 50x e 250x, respectivamente.**

Na Figura 19, observam-se as micrografias das amostras A5R7,5 e A5R15. O tamanho médio de partícula foi  $492 \pm 147,13 \mu\text{m}$  e  $564,62 \pm 182,56 \mu\text{m}$ , respectivamente. Assim como CA e CF, observa-se um aumento considerável no tamanho das partículas em comparação aos controles não processados. O reticulante parece não ter influência no tamanho da partícula gerada. A superfície também apresenta-se lisa e sem rugosidades aparentes.



**Figura 19 - Micrografias das amostras A5R7,5 (a, c) e A5R15 (b, d) aumentadas 50x e 250 x, respectivamente.**

Na Figura 20, observam-se as micrografias das amostras F5R7,5 e F5R15, que apresentaram características de superfície muito semelhantes às amostras reticuladas à base de amido. O tamanho médio de partícula ficou em  $408,44 \pm 237,21 \mu\text{m}$  para F5R7,5 e  $366,50 \pm 158,05 \mu\text{m}$  para F5R15.

Na Figura 21 pode-se observar a distribuição de tamanho para todas as amostras e controles. De maneira geral, observa-se que o processo de síntese do material tem grande efeito sobre o tamanho das partículas obtidas e o fato de ter sido procedida moagem manual sem controle de granulometria justifica a grande variabilidade dos dados obtidos. O acréscimo do agente reticulante, ou sua concentração, não têm efeito sobre o tamanho da partícula obtida para as amostras contendo amido e fécula.

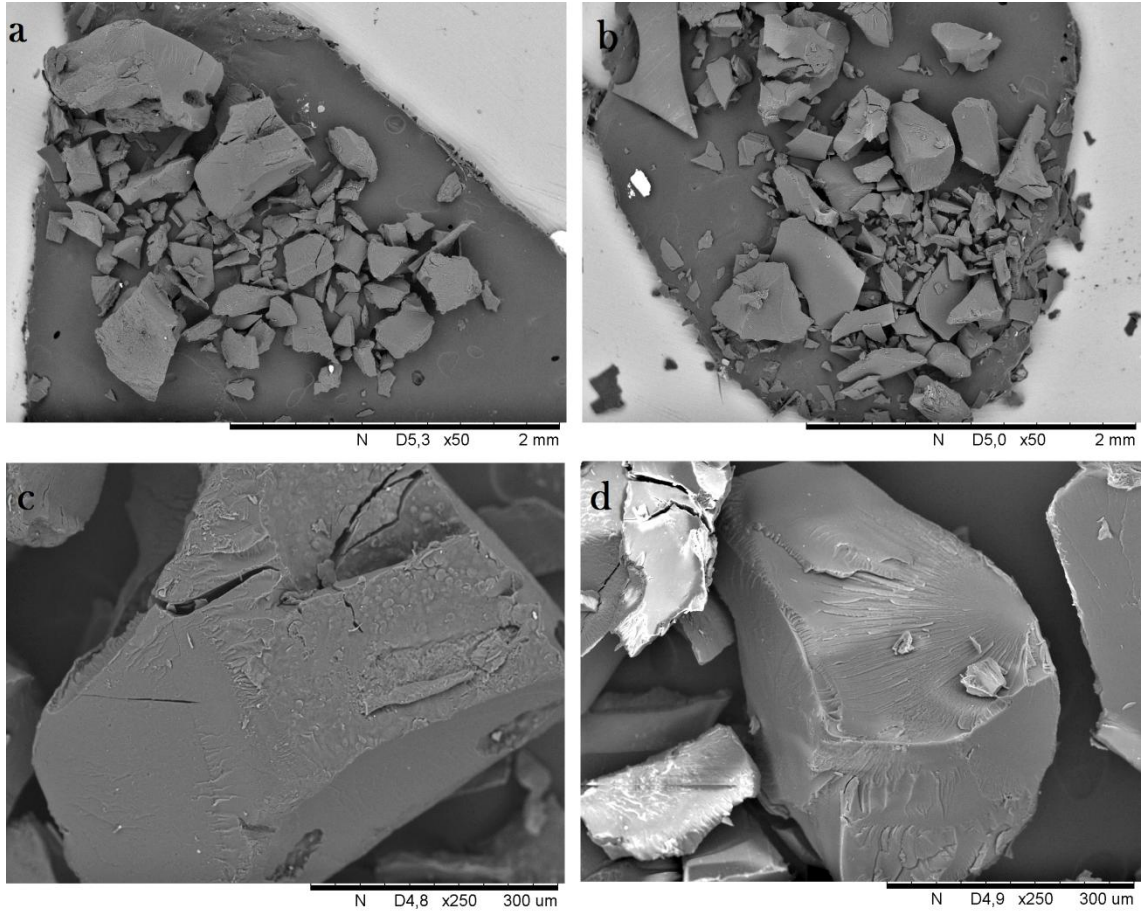


Figura 20 - Micrografias das amostras F5R7,5 (a, c) e F5R15 (b, d) aumentadas 50x e 250x, respectivamente.

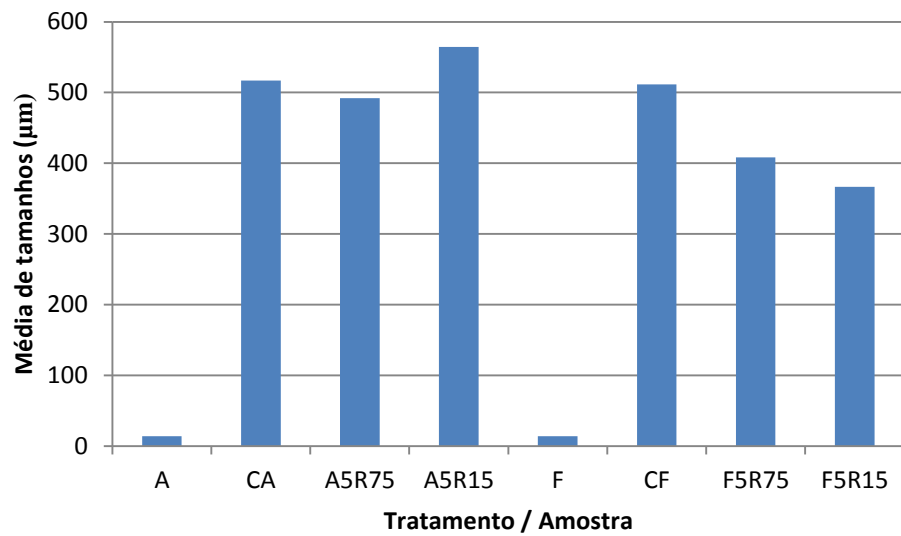
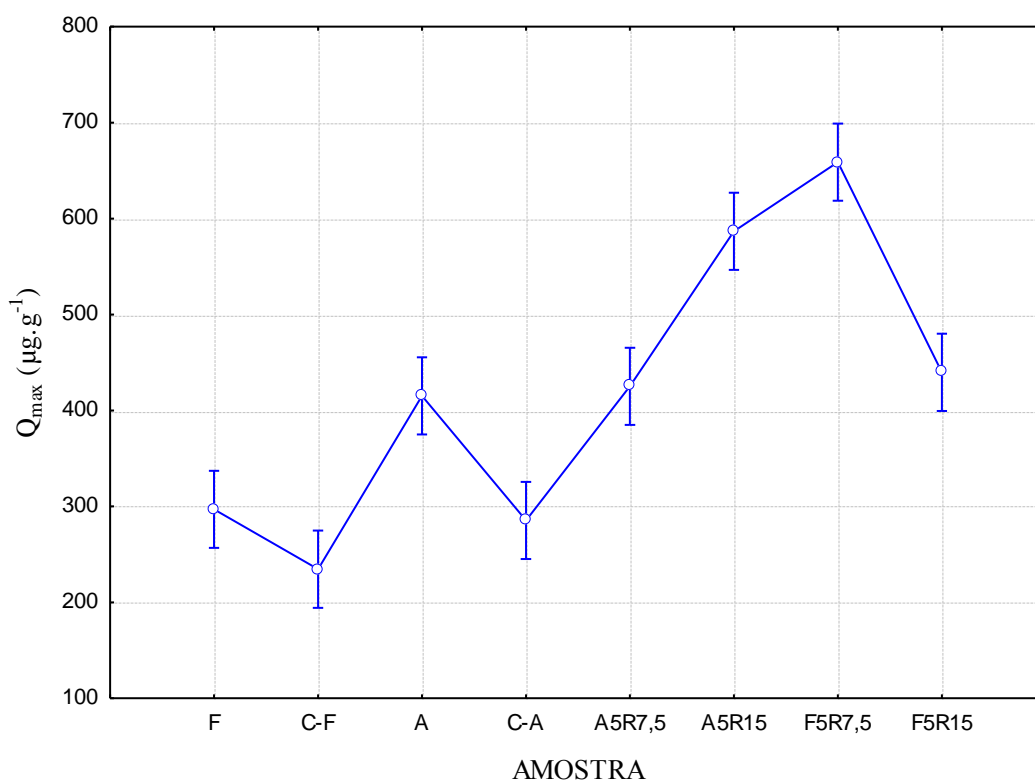


Figura 21 - Distribuição média de tamanhos (μm) das partículas de cada tratamento

## 5.6 CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO

A determinação da capacidade máxima de adsorção ( $Q_{\max}$ ) foi realizada para as amostras e respectivos controles processados ou não em pH 7,7. Os dados obtidos foram analisados em software livre *R-comander* a fim de atestar a homogeneidade e proceder às comparações pertinentes. Os valores obtidos para "p" ( $p > 0,20$  K-S;  $p < 0,20$  Lilliefors;  $p = 0,09643$  Shapiro-Wilk) confirmam tratar-se de dados normais aos quais pode ser aplicada a análise de variância.

Uma comparação entre os valores obtidos de  $Q_{\max}$  para as amostras e respectivos controles pode ser observada na Figura 22. Fica bastante evidente que a inserção dos grupos fosfatos através do processo de reticulação atuou de maneira positiva no aumento da capacidade máxima de adsorção do corante, comportamento semelhante ao observado por Guo *et al.* (2013) que mediram a capacidade de adsorção de azul de metileno em amido poroso reticulado em comparação com amido nativo e observaram que a capacidade de adsorção torna-se mais do que duas vezes maior.



**Figura 22 - Comparação entre  $Q_{\max}$  para diferentes amostras. Barras verticais denotam intervalo de confiança de 95%.**

Utilizando Teste de Fisher, uma comparação entre as médias obtidas foi feita e o resultado, que pode ser observado na Tabela 7, evidencia que o processamento em meio básico reduz a capacidade de adsorção da matriz, já que os valores médios de  $Q_{max}$  para CA e CF são diferentes estatisticamente (a 95% de confiança) de A e F e significativamente inferiores. O processo de reticulação e a quantidade de reticulante, aumentaram expressivamente a capacidade de adsorção do material à base de amido solúvel, que passou de  $285 \mu\text{g.g}^{-1}$  (CA) para  $425 \mu\text{g.g}^{-1}$  (A5R7,5) e  $587 \mu\text{g.g}^{-1}$  (A5R15). Nos materiais à base de fécula de mandioca a reticulação também teve efeito positivo em  $Q_{max}$ , porém a concentração do reticulante não mostrou a mesma tendência:  $235 \mu\text{g.g}^{-1}$  (CF),  $659 \mu\text{g.g}^{-1}$  (F5R7,5) e  $440 \mu\text{g.g}^{-1}$  (F5R15), ou seja o aumento de 7,5% para 15% de reticulante rendeu material cujo  $Q_{max}$  tornou-se significativamente menor.

As amostras A5R15 e F5R7,5 apresentaram  $Q_{max}$  iguais, estatisticamente, e superiores a todos os demais. Foram também essas amostras que exibiram as maiores densidades de reticulação. Esses fatos sugerem que a inserção de grupos fosfato aumenta a capacidade de adsorção do material reticulado pela adição de cargas negativas ao amido, aumentando sua capacidade de reter grupos catiônicos.

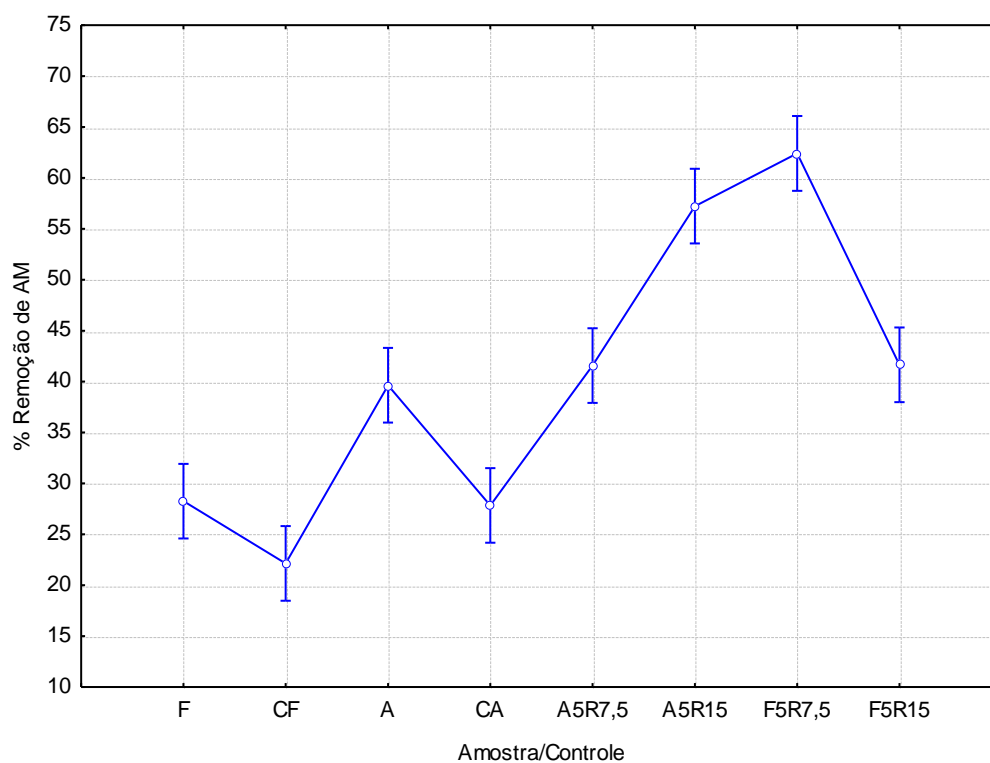
**Tabela 7- Comparação entre médias para  $Q_{max}$ . Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as médias obtidas em Teste de Fisher (LSD) a 95% de confiança.**

Amostra/Controle	Média $Q_{max}$ ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )
A	415,22 <sup>b</sup>
F	296,94 <sup>b</sup>
CA	285,36 <sup>c</sup>
CF	234,57 <sup>c</sup>
A5R15	586,83 <sup>a</sup>
A5R7,5	425,17 <sup>b</sup>
F5R15	439,75 <sup>b</sup>
F5R7,5	658,84 <sup>a</sup>

Paulino *et al.* (2006) obtiveram capacidade de adsorção de  $48 \text{ mg.g}^{-1}$  para o corante AM em goma arábica modificada por poliacrilato e poliacrilamida. Já Gomes e colaboradores (2015), utilizando *nanowhiskers* de amido e celulose na adsorção de AM, obtiveram capacidade máxima de  $2050 \text{ mg.g}^{-1}$ . Guo e colaboradores (2013) utilizaram amido poroso na adsorção de AM e obtiveram capacidade máxima de adsorção de  $3,11 \text{ mg.g}^{-1}$  para o amido não processado e valores entre 7 e  $8 \text{ mg.g}^{-1}$  para o amido poroso.



Na Figura 23, podem-se observar os percentuais médios de remoção do AM relativos às amostras ou controles. Percebe-se uma tendência de aumento desse percentual após a adição do reticulante, ao se comparar os resultados obtidos para controles processados e amostras. O percentual máximo alcançado pelas amostras A5R15 e F5R7,5 ficou em torno de 60%. Fungaro e Bruno (2009) obtiveram remoção entre 43% e 90% para o mesmo corante em zeólitas de cinzas de carvão, enquanto que Ferreira, França e Oliveira (2007) obtiveram entre 52% e 98% de remoção de AM em borra de café.



**Figura 23- Percentual de Remoção de AM versus amostra/controlado em pH 7,7. Barras verticais denotam intervalo de confiança de 95%.**

Na Tabela 8 observam-se os valores retirados do gráfico anterior e uma comparação, através de Teste de Fisher, quanto à significância dos valores obtidos. Percebe-se que o controle processado CF foi aquele que menos removeu corante da solução aquosa, sendo diferente estatisticamente de todos os demais. Os maiores percentuais de remoção foram alcançados pelas amostras A5R15 e F5R7,5 que não apresentam diferenças estatísticas entre si.

**Tabela 8 - Percentual de remoção de AM de solução aquosa em pH neutro. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre as médias obtidas em Teste de Fisher (LSD) a 95% de confiança.**

Amostra/Controle	Percentual de remoção
A	39,64% <sup>b</sup>
F	28,26% <sup>c</sup>
CA	27,84% <sup>c</sup>
CF	22,14% <sup>d</sup>
A5R15	57,24% <sup>a</sup>
A5R7,5	41,58% <sup>b</sup>
F5R15	41,64% <sup>b</sup>
F5R7,5	62,41% <sup>a</sup>

#### 5.6.1 Capacidade máxima de adsorção de amostras selecionadas em diferentes pHs

A fim de conhecer sobre a interferência do pH na capacidade máxima de adsorção e percentual de remoção de corante, foram selecionados a amostra A5R15 e seu controle processado, CA, para passar novamente pelo processo de adsorção nos pHs 2, 5, 6 e 9, que foram escolhidos após análise das respostas do PCZ.

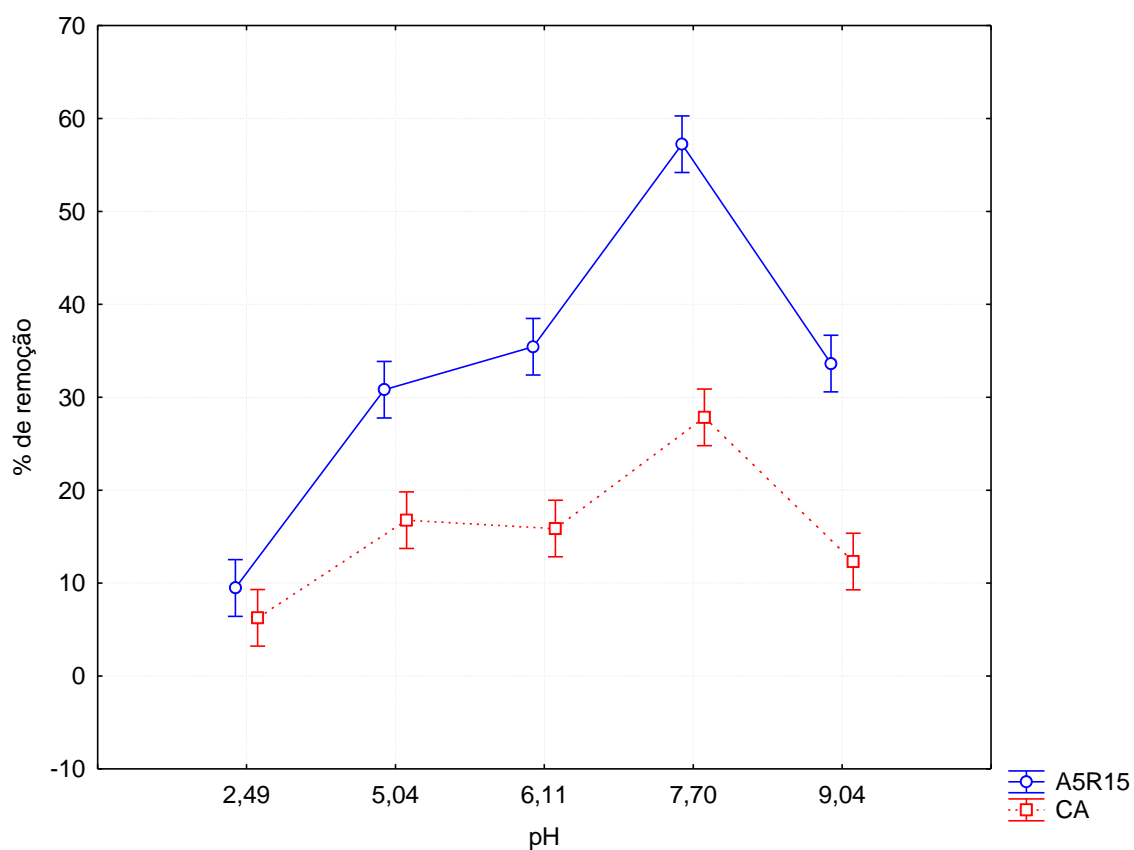
O corante AM não demonstrou diferença em seu comprimento de onda de máxima absorção nos pHs estudados. Os dados obtidos para capacidade máxima de adsorção da amostra A5R15 e controle CA, foram testados quanto à sua normalidade e foram considerados homogêneos, (K-S  $p < 0,15$ ; Lilliefors,  $p < 0,01$ ; Shapiro-Wilk  $p = 0,01738$ ), sendo possível analisá-los através de análise de variância multifatorial.

Na Tabela 9 são apresentados os valores médios obtidos de  $Q_{max}$ . Observa-se que, em se tratando de CA, para o menor valor de pH testado obteve-se um menor valor de  $Q_{max}$  diferente estatisticamente de todos os demais. Já nos pHs 5, 6 e 7, foram obtidos valores semelhantes, segundo teste de Fisher. Em pH 9, obteve-se um valor intermediário, também diferente de todos os demais obtidos para outros pHs.

Para a amostra A5R15, observa-se que os resultados obtidos nos pHs 2,49 e 5,04 apresentam diferenças estatísticas em relação a todos os demais. Em pH 6,11 e 9,04 obtiveram-se resultados considerados semelhantes, a nível de significância de 95%. Por fim, em pH 7,70, obteve-se o maior resultado para  $Q_{max}$ , diferente dos demais.

**Tabela 9 - Comparação entre médias de  $Q_{\max}$  nos diferentes pHs para amostra A5R15 e controle CA. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias, obtidas em Teste de Fisher a 95% de confiança.**

pH	$Q_{\max}$ médio - A5R15	$Q_{\max}$ médio - CA
2,49	186,61 <sup>d</sup>	98,68 <sup>c</sup>
5,04	456,18 <sup>c</sup>	251,65 <sup>a</sup>
6,11	527,66 <sup>b</sup>	240,20 <sup>a</sup>
7,70	586,83 <sup>a</sup>	285,52 <sup>a</sup>
9,04	477,88 <sup>b</sup>	173,60 <sup>b</sup>



**Figura 24 - Percentual de Remoção de AM de soluções de diferentes pHs, a partir do controle CA e amostra A5R15. Barras verticais denotam intervalo de confiança de 95%.**

Como ficou evidenciado na tabela anterior, o pH é um fator que influencia a quantidade máxima de AM que a superfície é capaz de adsorver com maior força em relação à amostra reticulada. Os resultados obtidos, para CA e A5R15, em pH 2,49 apresentam coerência com a resposta do PCZ, pois abaixo do pH 4 a superfície tem maior tendência de adsorção de espécies aniônicas, por estar menos negativamente carregada. Em se tratando

do AM que é catiônico, verifica-se uma baixa adsorção. A adsorção vai aumentando à medida que o pH da solução aumenta, ou seja, a superfície tende a tornar-se mais negativamente carregada, facilitando o processo de adsorção. Entretanto, em pH 9,04 observa-se uma descontinuidade nesse comportamento. Sugere-se que esse fenômeno possa estar relacionado à saturação da superfície, como registrado no trabalho de Junchen *et al.* (2014) que adsorveu azul de metileno em palitos de erva-mate, ou seja devido ao pH básico, que pode estar degradando a matriz e tornando inviável o aprisionamento do corante.

Em termos de capacidade de remoção do corante das soluções de diferentes pHs, pode-se observar na Figura 24, que a amostra reticulada apresentou-se mais eficiente em todos os pHs, com exceção do pH 2,49 onde os resultados obtidos para CA e A5R15 foram semelhantes.

## 5.7 DESSORÇÃO

Considerando a elevada solubilidade do material, não foi possível retirar alíquotas para a obtenção de curva cinética de dessorção, se fazendo necessária a fragmentação da amostra para o estudo em seis diferentes tempos: 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.

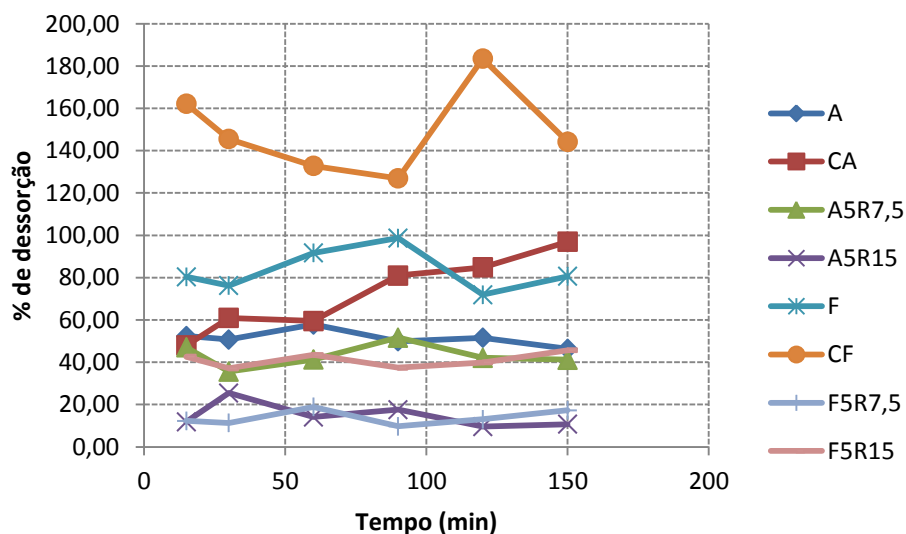
Na Tabela 10 apresentam-se os percentuais de dessorção das amostras reticuladas e controles, adsorvidos em pH 7,70. Observa-se que F apresentou percentuais significativamente elevados, entre 72 e 99 %, enquanto que A dessorveu entre 46 e 58 %. Já em respeito aos controles processados CA e CF, observa-se que houve liberação da maior parte do corante adsorvido. Os valores de CF, superiores a 100%, podem ser justificados como resultado da não retirada completa do sobrenadante após adsorção, tendo restado AM que, durante o processo de secagem (liofilização), acabou sendo depositado sobre a superfície do material promovendo dessa forma liberação de maior quantidade do que aquela quantificada no processo de adsorção.

Ao se comparar os resultados obtidos para A, A5R7,5 e A5R15, no tempo global de 150 minutos, observa-se uma drástica redução na capacidade de liberação do corante à medida que se aumenta a concentração de STPP. O mesmo se observa na comparação entre F, F5R7,5 e F5R15. Fica evidente que o processo de reticulação permitiu aprisionar o corante de maneira mais efetiva dificultando sua liberação no período de tempo avaliado e sugere que a interação entre a matriz e o corante seja de natureza química.

**Tabela 10 - Percentuais de dessorção médios de controles e amostras, adsorvidos a pH 7,70.**

Percentual de Dessorção médio								
Tempo	A	CA	A5R7,5	A5R15	F	CF	F5R7,5	F5R15
15 min	52,40 %	47,93 %	47,01 %	11,83 %	80,35 %	162,16 %	12,31 %	42,59 %
30 min	50,73 %	60,95 %	35,59 %	25,49 %	76,19 %	145,49 %	11,30 %	37,12 %
60 min	57,85 %	59,48 %	41,23 %	14,08 %	91,66 %	132,76 %	18,87 %	43,44 %
90 min	49,89 %	81,01 %	51,63 %	17,60 %	98,66 %	126,90 %	9,70 %	37,44 %
120 min	51,55 %	84,81 %	42,09 %	9,54 %	71,88 %	183,49 %	13,05 %	39,92 %
150 min	46,35 %	96,91 %	41,21 %	10,68 %	80,57 %	144,23 %	17,26 %	45,68 %

Na Figura 25, observam-se os perfis de dessorção das amostras e controles e verifica-se que a liberação máxima ocorre nos primeiros 15 minutos, com exceção da dessorção de CA, que aparenta ser um processo gradual. De maneira que o tempo não influencia grandemente na liberação do corante.



**Figura 25 - Perfis de dessorção para amostras reticuladas, controles processados e não processados, em pH 7,70.**

### 5.7.1 Dessorção de amostras selecionadas em diferentes pHs

A amostra A5R15 e o controle processado CA, aos quais foram adsorvidas soluções de AM nos pHs 2,49, 5,04, 6,11 e 9,04, foram liofilizados e analisados quanto a dessorção.

Na Tabela 11 podem-se observar os resultados obtidos nesse experimento, além dos resultados obtidos em pH 7,70, já apresentados anteriormente, para fins de comparação.

Para os estudos feitos em pH 2,49 também houve dificuldade em se retirar o excesso de sobrenadante, mesmo com centrifugação e decantação do adsorvente antes da secagem do material, por essa razão, os dados referentes à dessorção do conteúdo de AM adsorvido neste pH não estão apresentados nos gráficos seguintes.

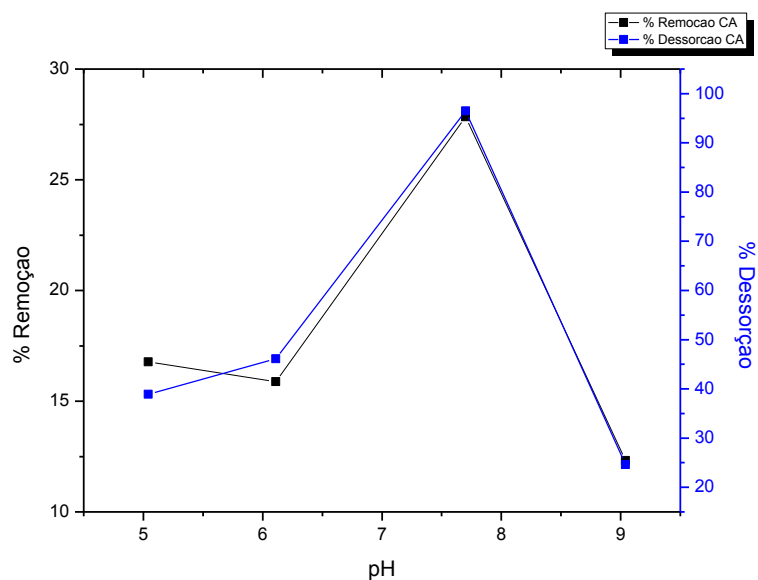
**Tabela 11 - Percentuais de dessorção médios do controle processado CA e amostra reticulada A5R15, adsorvidos a diferentes pHs.**

Tempo (min)	pH 2,49	pH 5,04	pH 6,11	pH 7,70	pH 9,04
<b>CA</b>					
15	175,50 %	7,88 %	40,23 %	47,65 %	26,68 %
30	172,33 %	6,28 %	34,87 %	62,04 %	27,28 %
60	138,38 %	13,14 %	7,61 %	60,32 %	19,83 %
90	145,82 %	13,32 %	15,63 %	81,46 %	21,64 %
120	218,01 %	31,55 %	55,09 %	83,38 %	25,36 %
150	248,42 %	38,92 %	46,11 %	96,49 %	24,63 %
<b>A5R15</b>					
15	157,83 %	22,87 %	14,90 %	13,10 %	6,20 %
30	189,75 %	18,90 %	15,08 %	24,66 %	7,74 %
60	119,01 %	25,22 %	32,09 %	14,49 %	16,47 %
90	100,67 %	29,44 %	24,49 %	18,62 %	18,05 %
120	215,00 %	19,47 %	24,58 %	9,60 %	15,01 %
150	171,25 %	23,26 %	28,03 %	10,68 %	21,85 %

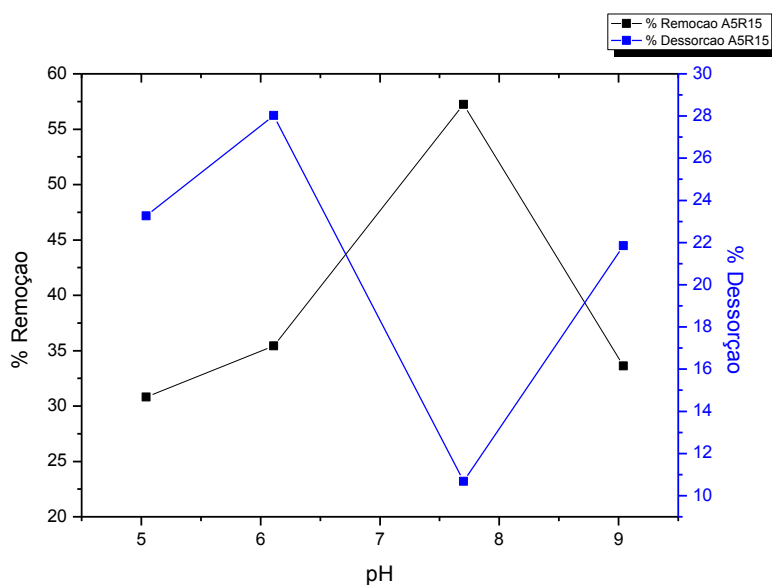
Considerando o tempo global de 150 minutos, observa-se que o controle processado tem capacidade de liberação do AM consideravelmente superior à amostra reticulada, independentemente do pH da adsorção. Esse comportamento está relacionado à presença das ligações intermoleculares formadoras da reticulação.

Nas Figuras 26 e 27, observam-se as relações de dependência entre remoção do corante e dessorção, em relação ao pH. Sugere-se que a interação adsorvato/adsorvente seja fortalecida em pHs próximos à neutralidade, onde se obtiveram as maiores remoções tanto para controle quanto para amostra. Para a resposta "dessorção", observam-se dois comportamentos bem diferenciados. No caso do controle CA, as maiores dessorções foram obtidas nos pHs onde se promoveu maiores adsorções, e em se tratando da amostra reticulada, observa-se que no pH próximo à neutralidade, onde se obteve uma maior remoção do corante da solução, obteve-se uma dessorção bastante baixa, novamente

sugerindo uma forte interação entre corante e superfície. Para os demais pHs testados, observaram-se igualmente percentuais de dessorção bastante inferiores aos observados para o controle processado CA.



**Figura 26 - Variação de percentual de remoção e de dessorção, frente ao pH, para o controle CA.**



**Figura 27 - Variação de percentual de remoção e de dessorção, frente ao pH, para a amostra reticulada A5R15.**

## 5.8 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

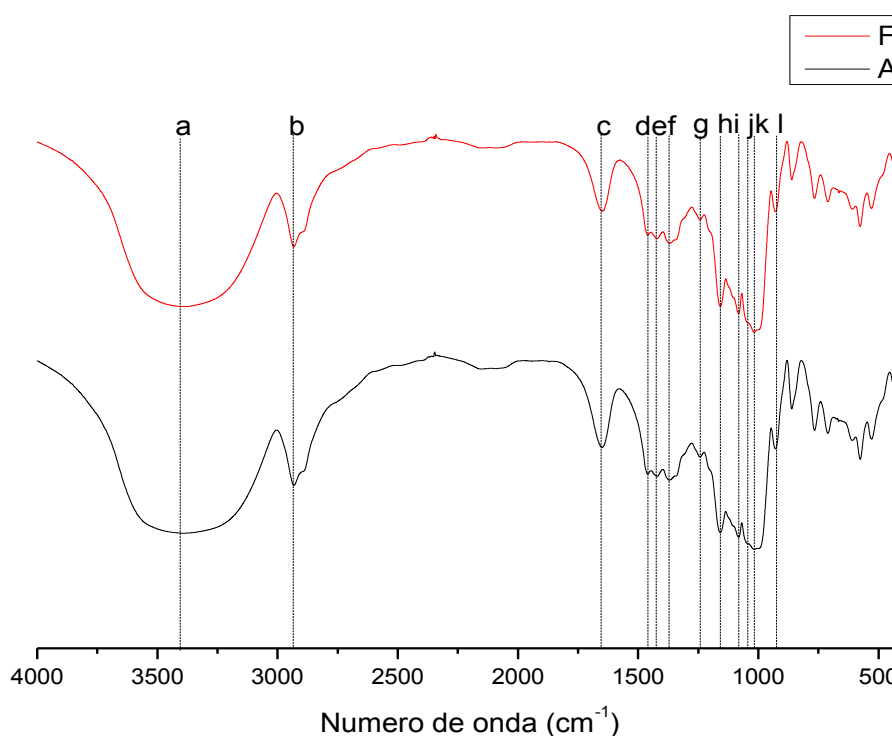
### 5.8.1 Reagentes puros

Na Figura 28 pode-se observar o espectro de infravermelho dos controles não processados (A, F). Embora o amido solúvel e a fécula de mandioca sejam de diferentes fontes botânicas, observa-se que seus espectros são muito semelhantes. Entre 3200 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  uma banda larga denotada por "a" aparece devido às vibrações de alongamento do grupo O-H (PAVIA *et al.*, 2010). Em 2930  $\text{cm}^{-1}$  (b) observa-se uma banda bem definida devido a vibrações de alongamento das ligações C-H (PENG *et al.*, 2011). Em 1649  $\text{cm}^{-1}$  (c) observa-se uma banda devido à deformação angular dos OH de moléculas de água absorvidas, em 1460  $\text{cm}^{-1}$  (d) banda referente à deformação angular do grupo  $\text{CH}_2$  do anel (LIMA *et al.*, 2012), em 1419 (e) e 1370  $\text{cm}^{-1}$  (f), bandas devido à vibrações do grupo CH (PENG *et al.*, 2011). Em 1243  $\text{cm}^{-1}$  (g), observa-se uma banda devido à vibração de flexão do grupo OH (PENG *et al.*, 2011).

É comum observar em espectros de amido, diversas bandas entre 950 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  devidas a estiramentos da ligação C-O, com ênfase para a banda em 1159  $\text{cm}^{-1}$  (h), resultante de vibrações de alongamento da ligação  $\alpha$ 1-4 C-O-C em 1082  $\text{cm}^{-1}$  (i), devido a estiramentos das ligações C-O do anel (PENG *et al.*, 2011; ZOU *et al.*, 2012).

As bandas em 1047 (j) e 1022  $\text{cm}^{-1}$ (k), são sensíveis a alterações na cristalinidade do polímero (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). A primeira é devida à deformação dos grupos C-O-H e  $\text{CH}_2$  (LIMA *et al.*, 2012) e é associada à porção cristalina do amido, enquanto que a segunda, resultante de estiramento da ligação C-O do anel (ZOU *et al.*, 2012) é associada a estrutura amorfa do amido e sua maior intensidade em relação à banda em 1047  $\text{cm}^{-1}$  evidencia tratar-se de um material de característica amorfa (LI *et al.*, 2009). A banda em 929  $\text{cm}^{-1}$  (l) é resultante da deformação das ligações entre C-O-H e  $\text{CH}_2$  (LIMA *et al.*, 2012).

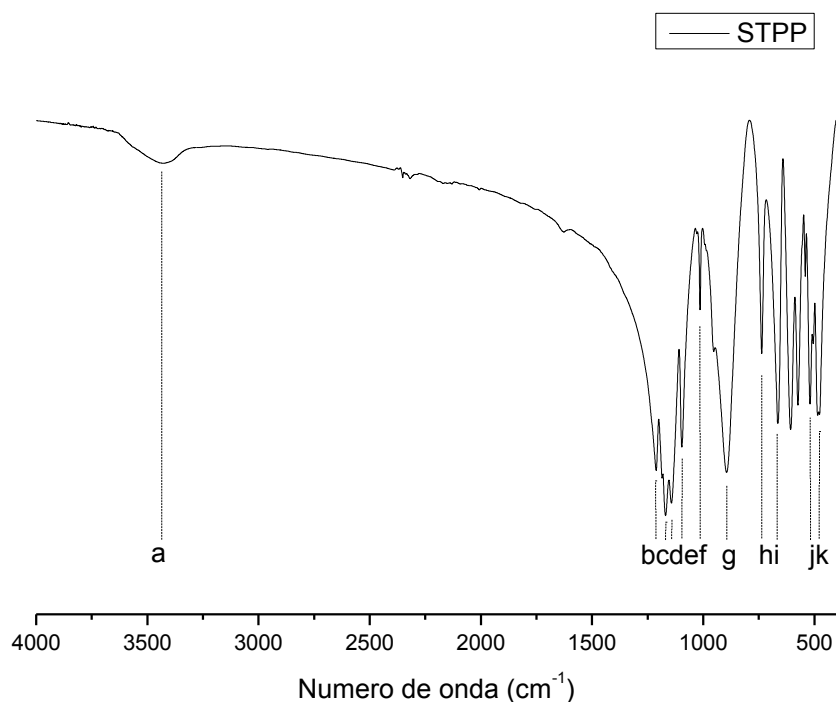




**Figura 28 - Espectro de Infravermelho do amido solúvel (A) e fécula de mandioca (F) não processados**

Na Figura 29 observa-se o espectro de infravermelho do agente reticulante, tripolifosfato de sódio (STPP). No ponto denominado "a", observa-se uma banda entre 3640-3090  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração de estiramento de grupo hidroxila, explicitando dessa forma a presença de água na superfície desse reagente.

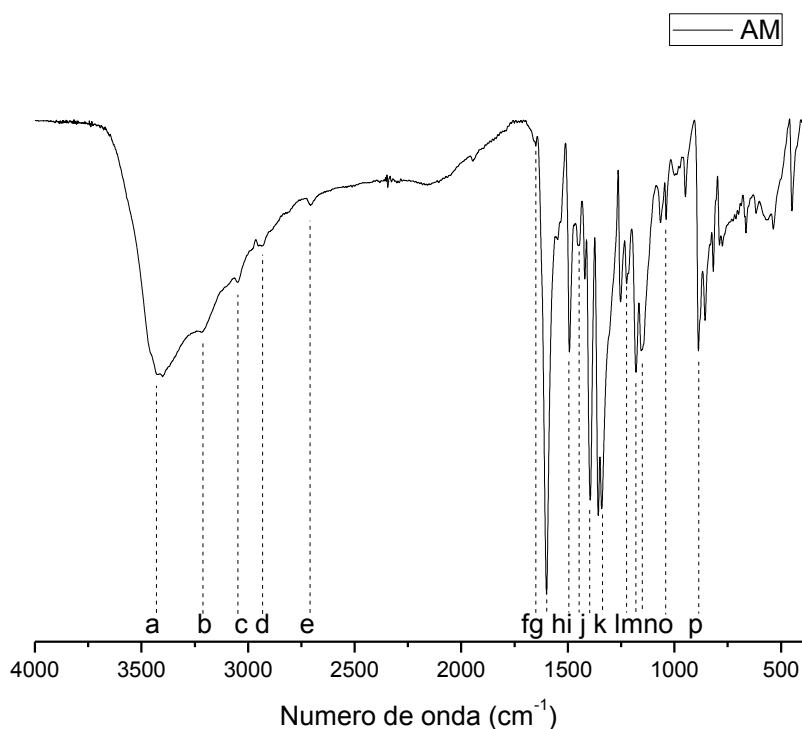
Observa-se que há uma grande densidade de picos entre 1200 e 500  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1211  $\text{cm}^{-1}$  (b) e 1160  $\text{cm}^{-1}$  (c) os picos são relativos a estiramentos da ligação P=O (USP, 2008). Em se tratando do pico a 1143  $\text{cm}^{-1}$  (d) Silverstein, Webster e Kiemle (2007) justificam como sendo devido a deformação axial da ligação P=O. O pico em 1096  $\text{cm}^{-1}$  (e) é devido ao estiramento P=O, segundo USP (2008). Em 1015  $\text{cm}^{-1}$  (f), surge o pico referente às ligações P-O-H (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). O pico a 895  $\text{cm}^{-1}$  (g), é relativo ao estiramento assimétrico de P-O-P (USP, 2008). Em 737  $\text{cm}^{-1}$  (h) observa-se um pico devido ao estiramento simétrico de P-O, em 665  $\text{cm}^{-1}$  (i) um pico devido ao estiramento simétrico de O-P-O e entre 519,5 (j) e 477  $\text{cm}^{-1}$  (k), estiramento vibracional fora do plano de O-P-O e/ou P=O (PAVIA *et al.*, 2010).



**Figura 29 - Espectro de infravermelho do agente reticulante STPP (Tripolifosfato de sódio)**

Na Figura 30, observa-se o espectro de transmitância no infravermelho do azul de metileno (AM), corante utilizado nesse trabalho. Em  $3427\text{ cm}^{-1}$  (a) e em  $3321\text{ cm}^{-1}$  (b) observam-se bandas devido à vibrações de alongamento dos grupos O-H em ligações de hidrogênio com átomos de enxofre. O pico em  $2938\text{ cm}^{-1}$  (d), refere-se a vibrações de alongamento simétrico e assimétrico de ligações C-H<sub>3</sub> nos grupos dimetilamino. Em  $2707\text{ cm}^{-1}$  (e), observam-se bandas devido à vibrações de alongamento dos grupos O-H em ligações de hidrogênio com o nitrogênio (PAVIA *et al.*, 2010; OVCHINNIKOV *et al.*, 2007).

Em  $3051\text{ cm}^{-1}$  (c),  $1224\text{ cm}^{-1}$  (l),  $1181\text{ cm}^{-1}$  (m),  $1155\text{ cm}^{-1}$  (n),  $1039\text{ cm}^{-1}$  (o) e  $877\text{ cm}^{-1}$  (p), observam-se bandas relativas a vibrações entre as ligações C-H presentes em heterociclos. Em  $1651\text{ cm}^{-1}$ , banda relativa ao cátion de amônio =N<sup>+</sup>. Em  $1446\text{-}1453\text{ cm}^{-1}$  (i) e  $1395\text{ cm}^{-1}$  (j) estão as bandas relativas a vibrações assimétricas e simétricas, respectivamente das ligações C-H<sub>3</sub> dos grupos dimetilamino insaturados. Em  $1341\text{ cm}^{-1}$  (k), banda associada a vibrações da ligação entre C-N dos grupos dimetilamino, sendo esse um grupo com baixa atividade em adsorção, segundo Ovchinnikov *et al.* (2007).

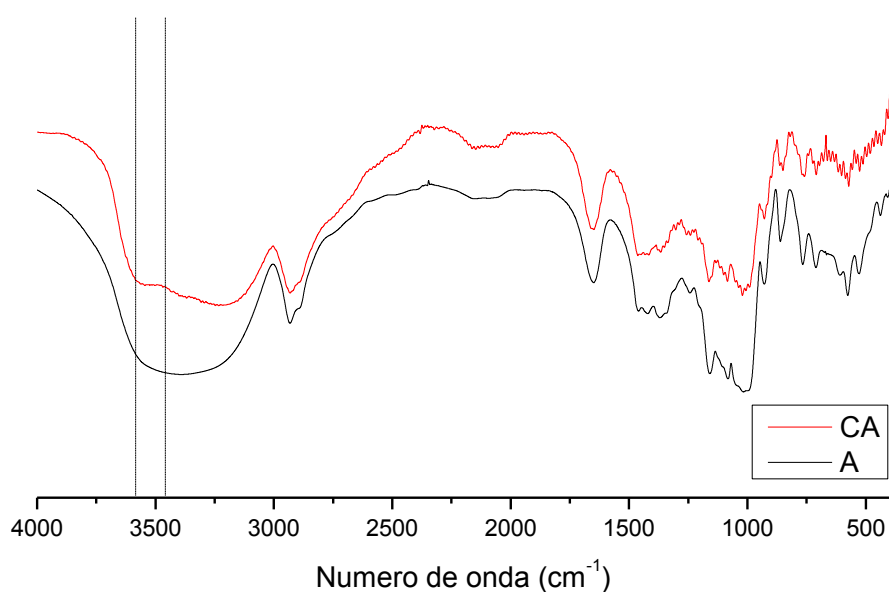


**Figura 30 - Espectro de infravermelho do corante azul de metileno (AM)**

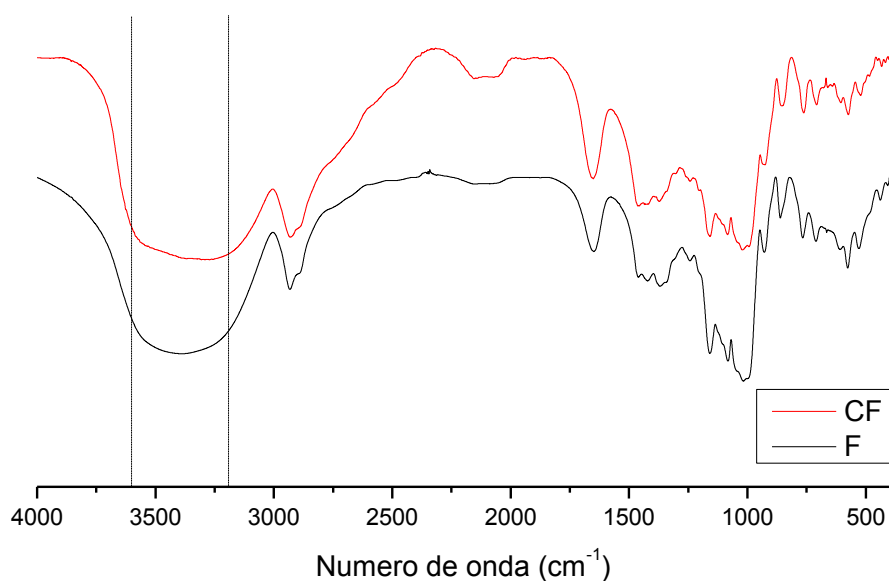
#### 5.8.2 Amostras e controles processados

Os espectros de infravermelho das Figuras 31 e 32 fazem referência às possíveis diferenças que passaram a existir devido ao processamento em meio alcalino e comparam os controles processados CA e CF aos controles não processados A e F. Observa-se que a posição e forma da grande maioria das bandas não apresenta alterações significativas.

Em se tratando da Figura 31, observa-se no espectro de CA o surgimento de um ombro na banda característica do grupo -O-H, por volta de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , além de ligeira modificação no formato dessa banda. Sugere-se que esse desdobramento possa ser atribuído ao aumento no número de modos de oscilação do agrupamento, o que é indício da ocorrência de novas ligações e pode ser resultado do ambiente alcalino e temperatura do processamento (GARCÍA *et al.*, 2009).



**Figura 31 - Espectro de infravermelho dos controles processado (CA) e não processado (A).**

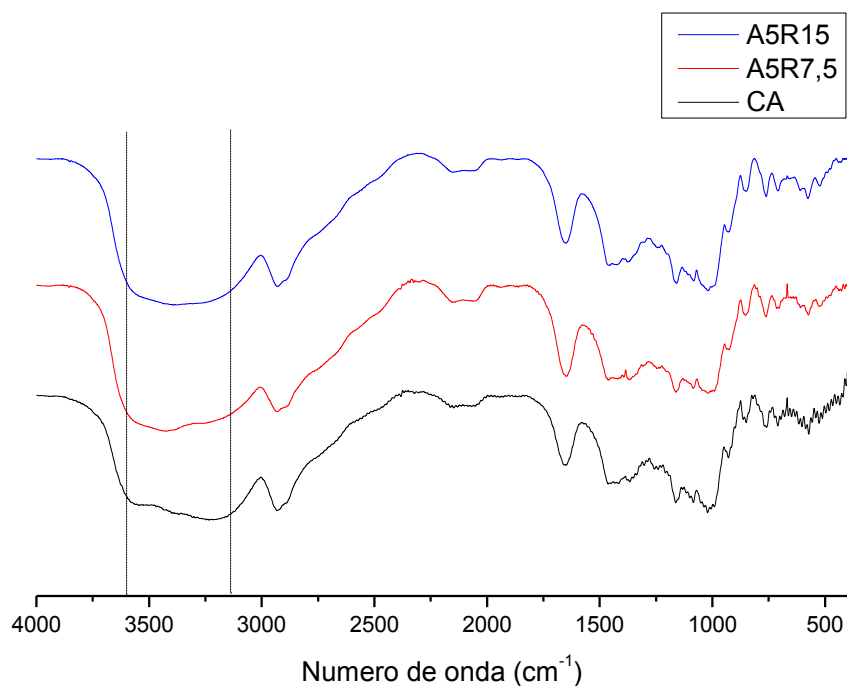


**Figura 32 - Espectro de infravermelho dos controles processado (CF) e não processado (F).**

Na Figura 32, a principal modificação no espectro também está relacionada à banda característica de -O-H, porém CF apresentou apenas uma leve mudança em sua forma, sem o surgimento de ombro ou desdobramento.

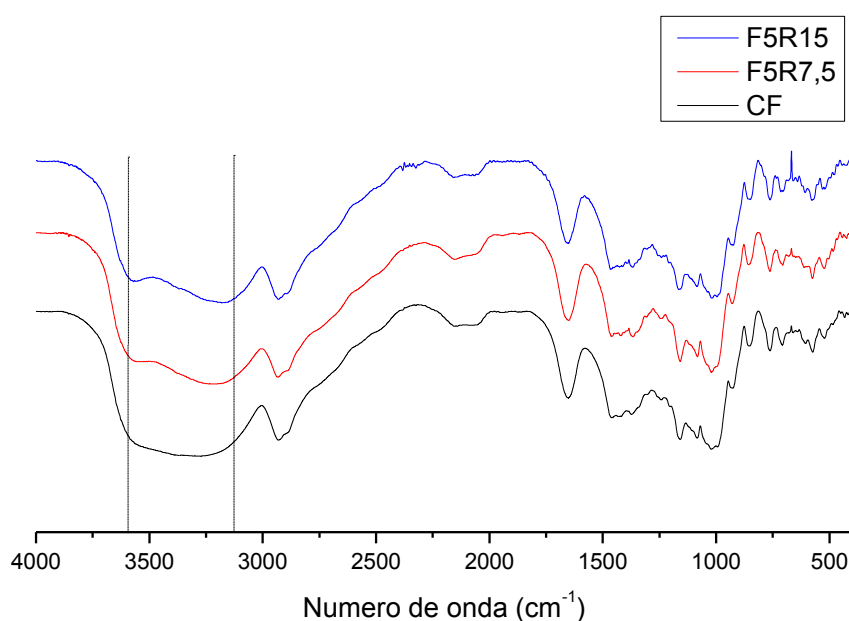
Os espectros de infravermelho das Figuras 33, 34 e 35 comparam os controles processados CA e CF às respectivas amostras que tiveram o acréscimo do agente reticulante. Na Figura 33, observa-se a comparação de controles e amostras contendo amido solúvel e na

Figura 34, controles e amostras à base de fécula de mandioca. De maneira geral, os espectros não tem grandes diferenças na posição e forma das bandas, com exceção da banda relacionada ao agrupamento -O-H. Em se tratando das amostras à base de amido, percebe-se uma redução no desdobramento dessa banda, voltando a tornar-se semelhante ao amido não processado, à medida que se procedeu ao aumento da concentração de reticulante.



**Figura 33 - Espectros de infravermelho do controle CA e das amostras reticuladas A5R7,5 e A5R15.**

Em respeito às amostras à base de fécula, observou-se comportamento contrário. O aumento da concentração do reticulante coincidiu com o maior desdobramento da banda da hidroxila, sugerindo evidência da reação de reticulação, onde o STPP se conecta ao amido através de seus grupos OH (GARCÍA *et al.*, 2009).

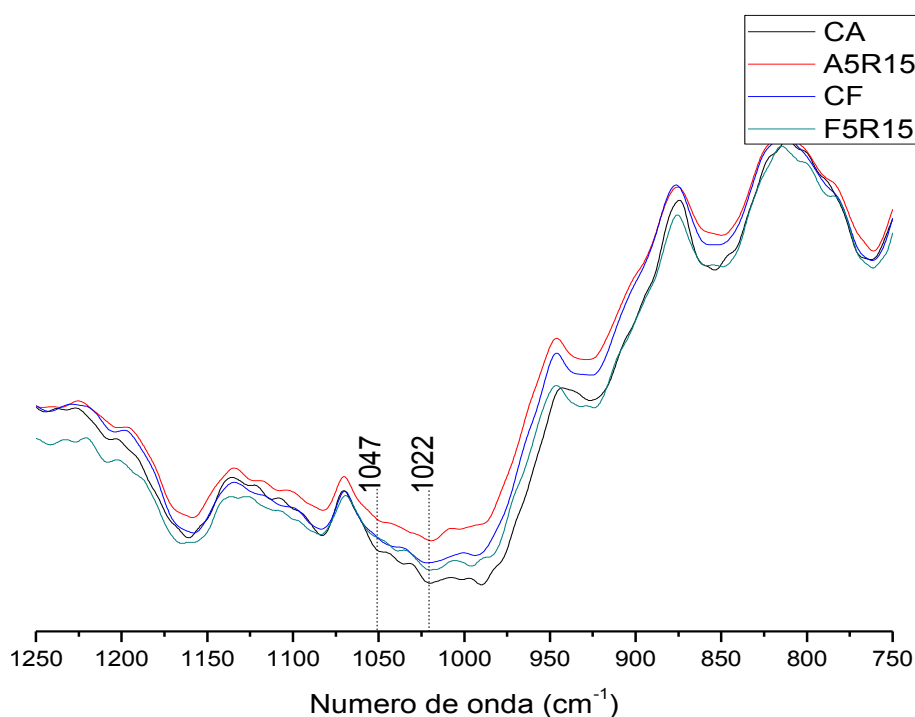


**Figura 34 - Espectro de infravermelho das amostras reticuladas à base de fécula e, para comparação, do respectivo controle processado.**

Após análise dos espectros das amostras reticuladas, observou-se que as bandas características das ligações fosfato ( $1210\text{ cm}^{-1}$ ) que, supostamente acontecem pela inserção do STPP ao polímero, não aparecem nos espectros. Esse comportamento já foi referenciado na literatura e está associado a baixos níveis de reticulação (LI *et al.*, 2009).

Algumas bandas características do STPP localizam-se em uma região de intensas bandas no amido, o que impede concluir à respeito de sua natureza, por exemplo no caso da banda a  $520\text{ cm}^{-1}$  nas amostras reticuladas, que pode ser atribuída ao amido, a fosfatos adicionados pela reação ou a fosfatos não ligados residuais na superfície do material.

São abundantemente discutidas na literatura as modificações provocadas nas bandas a  $1022\text{ cm}^{-1}$  e a  $1047\text{ cm}^{-1}$  dos espectros de infravermelho de amido, devido ao processamento e sua relação com a mudança de cristalinidade do material (WARREN, GIDLEY e FLANAGAN, 2016; MOO-HUCHIN *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2009b), por isso segue na Figura 35, espectros de infravermelho ampliados onde se dá ênfase à região entre  $1250$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  para as amostras reticuladas com maior concentração de STPP e seus respectivos controles processados.



**Figura 35 - Ampliação da região 1250-750  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros de infravermelho dos controles CA e CF e amostras reticuladas A5R15 e F5R15, evidenciando as modificações na região relacionada à cristalinidade.**

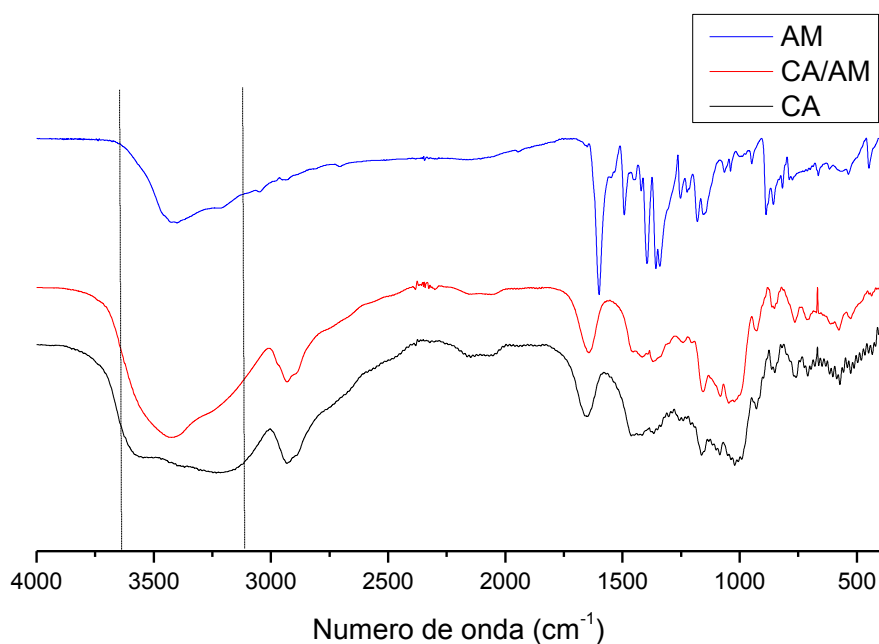
Pode-se perceber que a banda em  $1047 \text{ cm}^{-1}$ , pouco intensa em CA, passa a ser imperceptível em A5R15, enquanto que a banda em  $1022 \text{ cm}^{-1}$  torna-se melhor resolvida no espectro da amostra reticulada F5R15, em comparação com CF. Esses fenômenos estão de acordo com o apresentado na literatura, onde se justifica como sendo devido à mudança na organização estrutural do amido, posterior ao processo em meio básico e sob alta temperatura, além do processo de reticulação. O amido processado e reticulado passa a ter características mais amorfas (PENG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2009b). No trabalho de Warren, Gidley e Flanagan (2016), discute-se a modificação percebida na banda a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  como sendo também relacionada à diminuição da cristalinidade, porém não se percebeu modificações nesse número de onda nos espectros analisados no presente trabalho.

### 5.8.3 Amostras e controles pós-adsorção

As amostras e controles adsorvidos com azul de metileno, posteriormente à liofilização, foram também analisados em espectroscopia de infravermelho. De maneira geral, perceberam-se modificações bastante pronunciadas nos espectros anterior e posterior à adsorção.

Nas figuras 36 a 40 são apresentados os espectros de amostras e controles à base de amido, enquanto que nas Figuras 41 a 44, amostras e controles à base de fécula.

Na Figura 36, observam-se os espectros do controle processado CA, de CA adsorvido com o corante (CA/AM) e do corante para fins de comparação. A banda referente à hidroxila próxima a  $3500\text{ cm}^{-1}$  tem seu formato bastante alterado após a adsorção, passando a ficar semelhante à banda observada para o corante, essa mudança de formato é um indício da ocorrência de interações entre o material e o corante adsorvido.

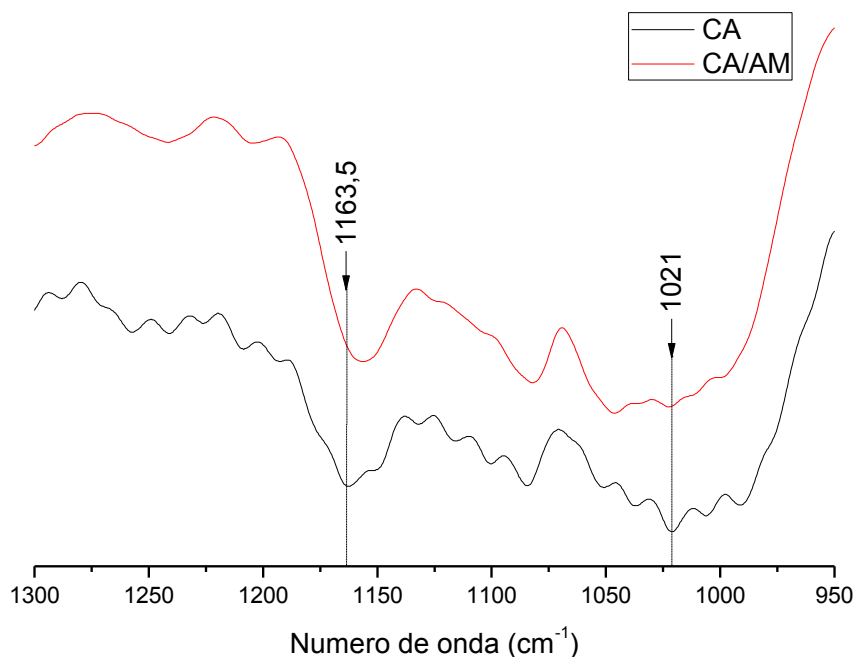


**Figura 36 - Espectro de infravermelho do controle CA puro e adsorvido e comparação com o espectro do corante AM.**

Perceberam-se também modificações no espectro entre  $1300\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  e essa região pode ser observada com ênfase na Figura 37. Dentre as alterações observadas destacam-se aquelas ocorridas na banda em  $1163,5\text{ cm}^{-1}$  presente em CA, que é relacionada às vibrações da ligação C-O-C e que foi deslocada para  $1157\text{ cm}^{-1}$  após a adsorção, no ombro em  $1151$



$\text{cm}^{-1}$ , que deixa de ser observado e na banda em  $1021 \text{ cm}^{-1}$  que foi bastante reduzida, porém não deslocada, o que evidencia que após a adsorção o material passa a ter características ligeiramente mais cristalinas do que anteriormente.



**Figura 37 - Espectro de infravermelho de CA e CA/AM com ênfase para a região entre  $1300$  e  $950 \text{ cm}^{-1}$ .**

Nas Figuras 38 e 39, observam-se os espectros de infravermelho das amostras reticuladas A5R7,5 e A5R15 puras e adsorvidas com AM, respectivamente. Em se tratando de A5R7,5, não se observaram mudanças significativas na forma e tamanho da banda a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , apenas o desaparecimento de um leve ombro, presente na amostra pura em  $3420 \text{ cm}^{-1}$ . Já A5R15 apresentou diferenças perceptíveis nessa região. Ao se relacionar essas mudanças à capacidade máxima de adsorção mensurada, observa-se que para a amostra com maior modificação no espectro, a quantidade de AM adsorvido foi significativamente superior.

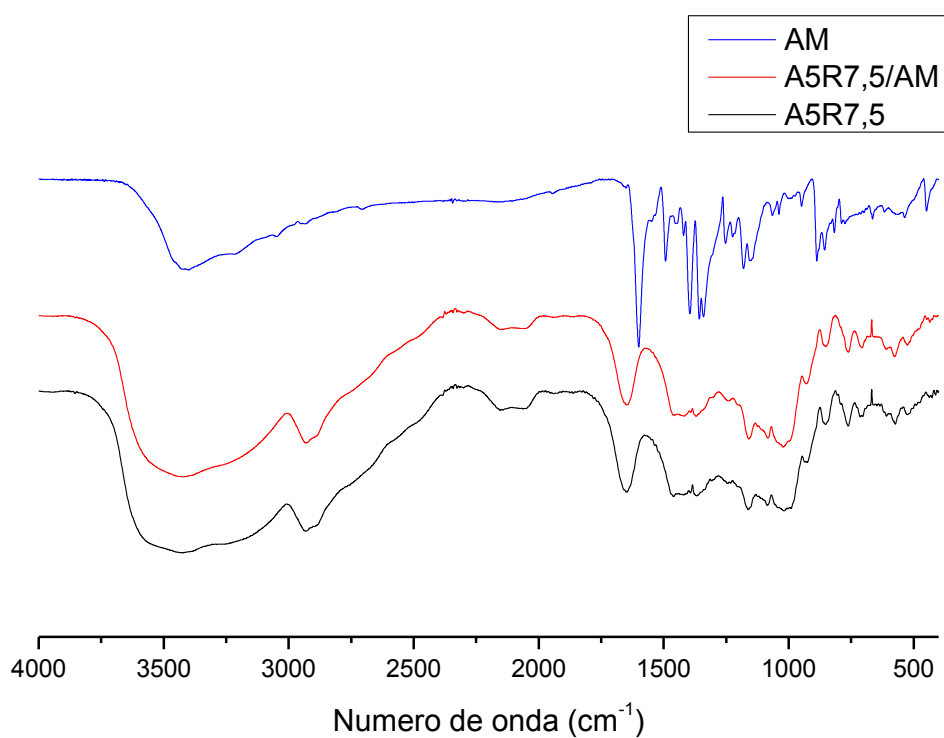


Figura 38 - Espectro de infravermelho da amostra A5R7,5 pura e adsorvida e, para comparação, o espectro do corante AM.

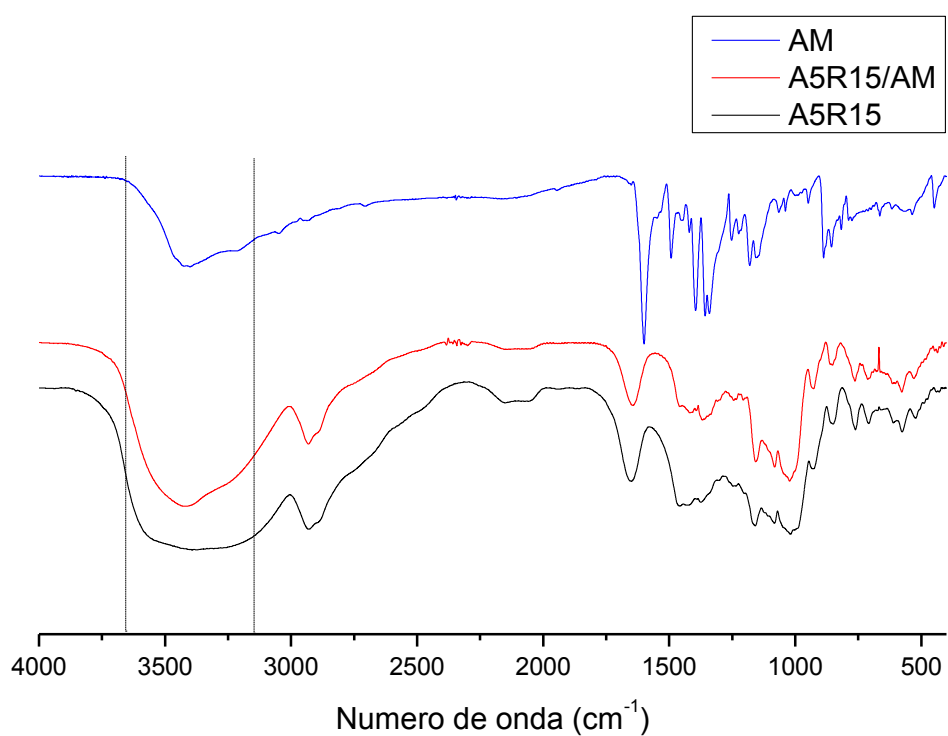
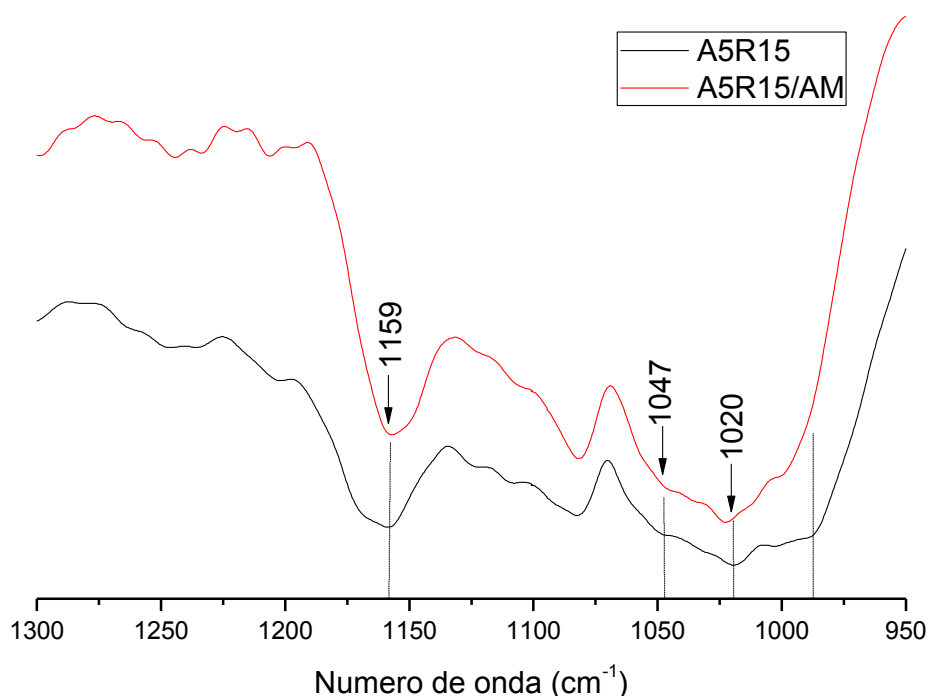


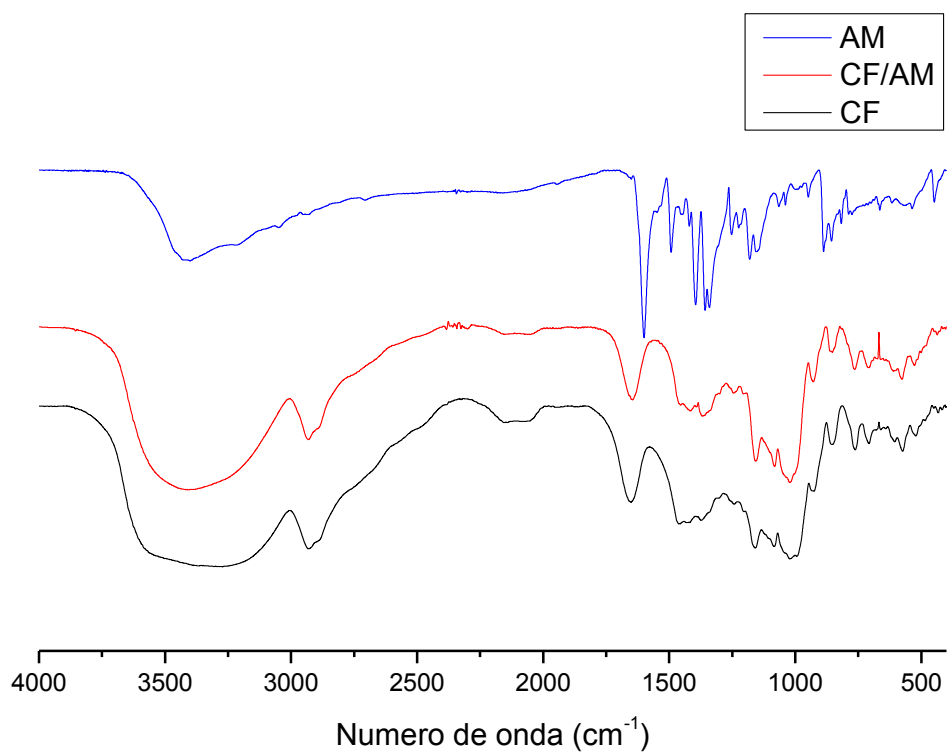
Figura 39 - Espectro de infravermelho da amostra A5R15 pura e adsorvida e espectro do corante AM.

Na Figura 40 observa-se uma ampliação da região entre 1300 e 950  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra reticulada A5R15 pura e adsorvida. As modificações mais expressivas foram na alteração e formato da banda a 1159  $\text{cm}^{-1}$ , que passou a ser melhor resolvida após a adsorção, porém sem deslocamento. Observou-se que a banda em 1047  $\text{cm}^{-1}$  apresentou-se menos intensa e que a banda em 1020  $\text{cm}^{-1}$  deslocou-se para 1023  $\text{cm}^{-1}$  e passou a ter melhor resolução predominante, semelhante ao que aconteceu para o controle processado após a adsorção. Por fim, observou-se que a banda em 990  $\text{cm}^{-1}$  deixou de ser perceptível.

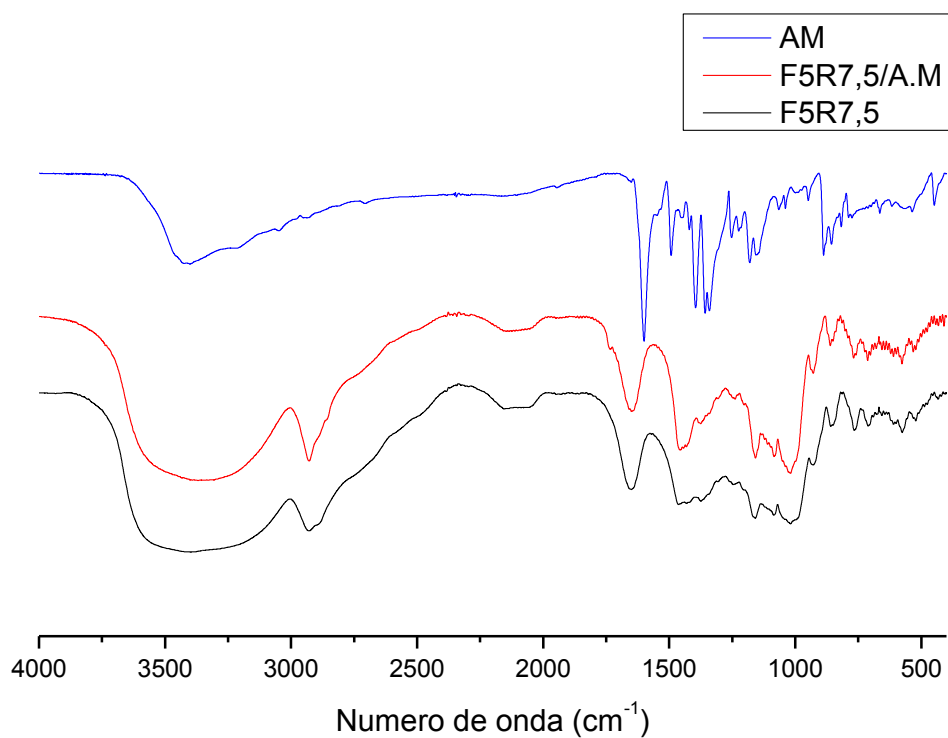


**Figura 40 - Ampliação do espectro de infravermelho da amostra A5R15 pura e adsorvida, na região entre 1300 e 950  $\text{cm}^{-1}$ .**

Na figura 41, observam-se os espectros do controle processado à base de fécula puro e adsorvido. Observa-se ligeira modificação no formato da banda a 3500  $\text{cm}^{-1}$  após a adsorção. Modificações mais expressivas não foram observadas. Na Figura 42, os espectros da amostra F5R7,5 que, embora tenha apresentado elevada capacidade de adsorção do corante (estatisticamente semelhante ao valor obtido para A5R15), não apresentou as mesmas modificações no espectro.



**Figura 41 - Espectro de infravermelho do controle CF puro e adsorvido, e espectro do corante AM.**



**Figura 42 - Espectro de infravermelho da amostra F5R7,5 pura e adsorvida e do corante AM.**

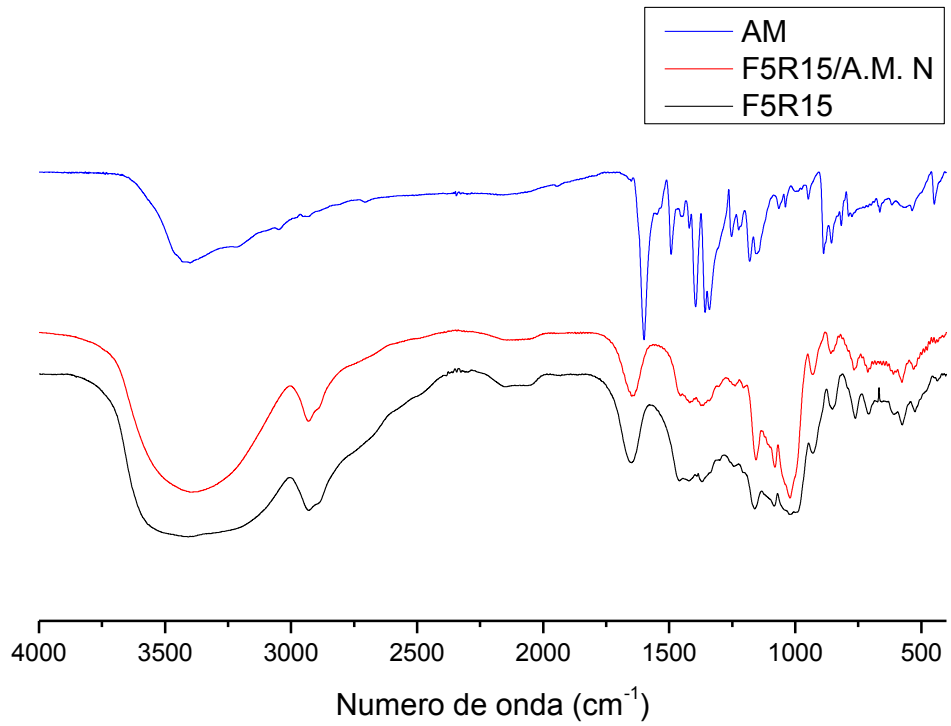


Figura 43 - Espectro de infravermelho da amostra F5R15 pura e adsorvida, além do espectro do corante AM.

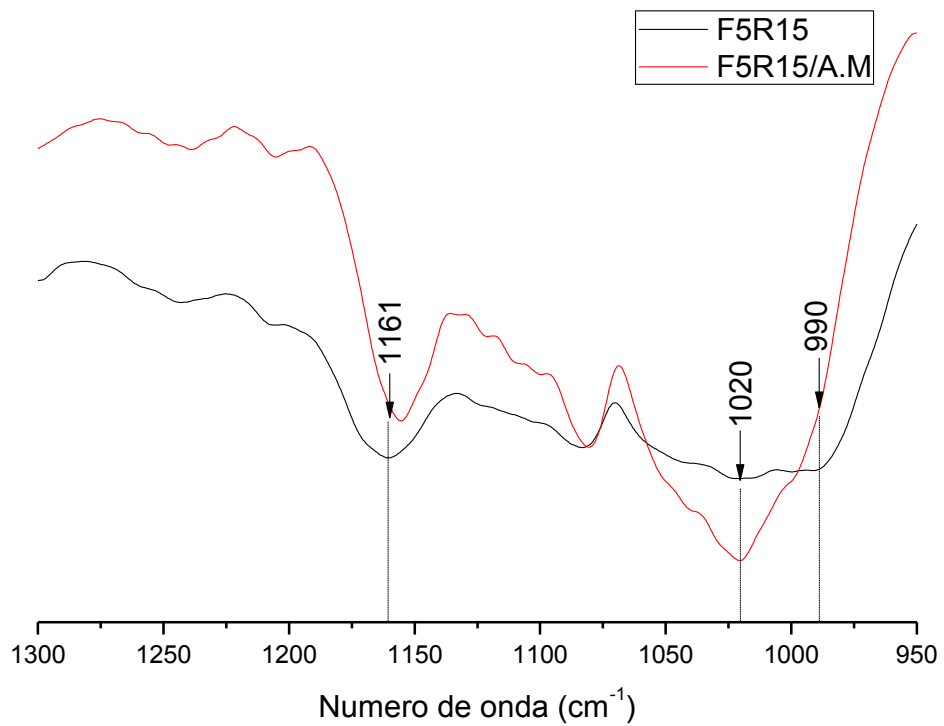


Figura 44 - Ampliação da região  $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  do infravermelho da amostra F5R15 pura e adsorvida

Na Figura 43, apresentam-se os espectros da amostra F5R15, onde observam-se modificações na banda a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , que torna-se mais estreita e resolvida, sem alterações na posição ou aparecimento de ombro. Uma ampliação da região entre  $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada na Figura 44. De maneira geral, após a adsorção as bandas ficaram melhor resolvidas e predominantes, esse fenômeno também foi observado por Dragan e Loghin (2013), em um composto à base de amido de batata aniônico. As maiores diferenças aconteceram na banda em  $1161\text{ cm}^{-1}$  que após a adsorção se deslocou para  $1155\text{ cm}^{-1}$ , na banda em  $1020\text{ cm}^{-1}$  que, embora não tenha se deslocado, passou a ser muito mais dominante após a adsorção, e na banda em  $990\text{ cm}^{-1}$  que, semelhante ao já relatado anteriormente, deixou de ser perceptível.

## 5.9 PCA

A Análise de Componente Principal (ou *Principal Component Analysis* - PCA) foi procedida a fim de conhecer a significância dos resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho. Desejava-se saber quais bandas tiveram modificações significativas em respeito à inserção dos grupos fosfato, quantidade do reticulante, fonte do amido e acréscimo de corante. Para tal, selecionaram-se duas regiões de interesse onde são frequentemente discutidas modificações em bandas:  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ; utilizaram-se os espectros de absorvância não normalizados e desenvolveu-se a análise no software *Pirouette 4.5*.

A fim de evitar gráficos demasiadamente poluídos, optou-se por representar as amostras ou controles por números, que estão relacionados na Tabela 12, sendo os números de 1-8 atribuídos aos controles não processados, controles processados e amostras reticuladas e de 9-16 aos mesmos materiais porém adsorvidos com AM.

De 1-8 pretende-se observar separação nos quadrantes relacionada a diferenças existentes entre A e F, com relação ao processo em meio básico (CA e CF) e devido à inserção dos grupos fosfato através do processo de reticulação.

Na Figura 45, observam-se os gráficos resultantes da análise de PCA para as amostras de números 1 a 8, nas duas regiões selecionadas, tendo sido utilizada segunda derivada como modelagem matemática. Observa-se que A e F permanecem no mesmo

quadrante, embora um pouco espaçados, o que evidencia que há muitas semelhanças entre os dois amidos.

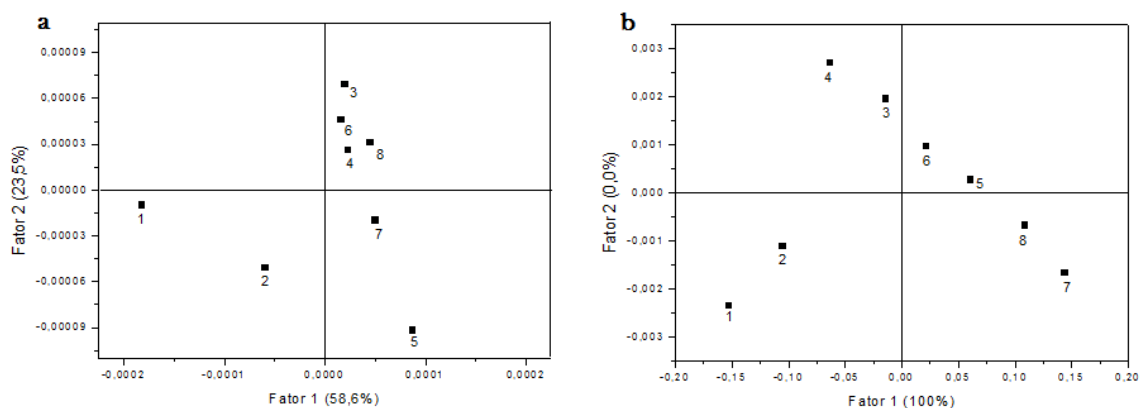
**Tabela 12 - Relação de amostra/controle com o número apresentado nos gráficos da PCA**

No.	Identificação	No.	Identificação
1	A	9	A/AM
2	F	10	F/AM
3	CA	11	CA/AM
4	CF	12	CF/AM
5	A5R7,5	13	A5R7,5/AM
6	A5R15	14	A5R15/AM
7	F5R7,5	15	F5R7,5/AM
8	F5R15	16	F5R15/AM

Em 45-a, gráfico relativo aos comprimentos de onda entre 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ , as duas componentes principais (ou fatores) são responsáveis por mais de 80% da variabilidade dos dados. Nesse gráfico, observa-se que CA e CF estão separadas de A e F, isso evidencia que o processamento em meio básico provoca modificações significativas na banda da hidroxila. Em respeito às amostras reticuladas com maior concentração de reticulante, A5R15 e F5R15, observa-se que ficaram agrupadas no 3º quadrante junto com CA e CF, o que é um evento bastante curioso e evidencia que a reação de reticulação, na concentração de 15% em relação à massa de amido, não promove mudanças de grande extensão nos espectros de infravermelho. As amostras A5R7,5 e F5R7,5 ficaram juntas no 4º quadrante, separadas de todas as demais. Esse fenômeno pode estar relacionado à concentração do reticulante adicionado, que pode levar a modificações semelhantes, independente da fonte do amido, na concentração de 7,5% (m/m).

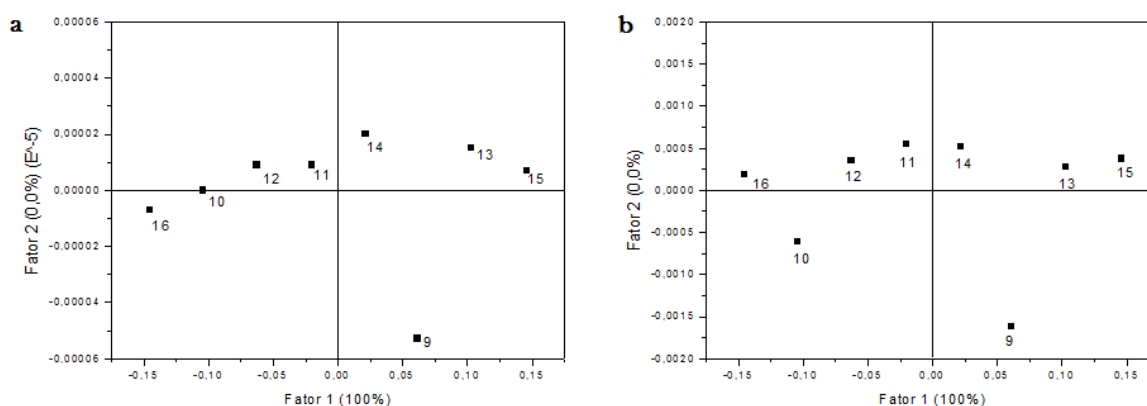
Em 45-b, referente à região entre 1300-950  $\text{cm}^{-1}$ , a componente 1 é a única responsável pela variação dos dados, observou-se no primeiro quadrante os controles processados CA e CF, no segundo as amostras contendo amido e diferentes concentrações do reticulante e no quarto quadrante, as amostras contendo fécula F5R7,5 e F5R15.

De maneira geral, a PCA evidencia que as modificações no infravermelho não são suficientes pra mostrar separação entre os grupos contendo maior ou menor concentração de reticulante, pois tratam-se de modificações de baixo impacto de maneira que não apresentam significância estatística, como já discutido anteriormente.



**Figura 45 - Gráfico de escores resultante da análise PCA apresentando a relação entre os fatores 1 e 2 com a variabilidade dos dados observados no espectro de infravermelho nos intervalos de  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  (a) e  $1300-950\text{ cm}^{-1}$  (b) para as amostras reticuladas e controles.**

As regiões analisadas apresentaram diferenças entre os controles processados e não processados, o que demonstra que o método desenvolvido em pH básico provocou mudanças concretas nessas regiões, que permitiram uma separação nessa análise.



**Figura 46 - Gráfico de escores resultante da análise PCA apresentando a relação entre os fatores 1 e 2 com a variabilidade dos dados observados no espectro de FTIR nos intervalos de  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  (a) e  $1300-950\text{ cm}^{-1}$  (b) para o material adsorvido.**

Na Figura 46, observam-se os gráficos gerados pela análise de PCA das amostras e controles adsorvidos para as mesmas regiões discutidas anteriormente. A modelagem matemática utilizada foi a segunda derivada. Em 46-a, observa-se que A e F passam a apresentar diferenças significativas entre si, pela posição no 4º quadrante e sobre o eixo no 1º quadrante, respectivamente. Os controles CA e CF permanecem no mesmo quadrante, assim como ocorre antes da adsorção. As amostras A5R7,5, A5R15 e F5R7,5 encontram-se



juntas no 2° quadrante, enquanto que F5R15 separou-se das demais, estando no 3° quadrante.

Observando as figuras 45-b e 46-b conclui-se que houveram grandes modificações geradas pós adsorção. Coincidentemente, essa é a região de grande concentração de bandas de absorção do corante AM. Observou-se separação entre os controles não processados, ficando o amido sozinho no 4° quadrante e a fécula, sozinha no 3° quadrante. No 1° quadrante agruparam-se a amostra F5R15 e os controles CA e CF, que apresentaram capacidade máxima de adsorção estatisticamente semelhante, porém inferior à  $Q_{\max}$  de F5R15. No 2° quadrante localizaram-se A5R7,5, A5R15 e F5R7,5, sendo que as duas últimas foram aquelas que apresentaram  $Q_{\max}$  superior.

## 5.10 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A difratometria de raios X foi realizada para a amostra A5R15, controle não processado A, controle processado CA e agente reticulante STPP. Essa amostra foi escolhida por ter sido aquela que apresentou maior capacidade de adsorção do corante estudado. Na Figura 47, podem-se observar os difratogramas das amostras normalizadas.

De acordo com o esperado, o difratograma do agente reticulante STPP apresenta intensos picos entre 8° e 40° ( $2\theta$ ) devido a sua natureza cristalina. Em se tratando do controle não processado A, observam-se picos em 14,85° (a), 16,78° (b), 17,50° (c) e 22,78° (d)  $2\theta$ . A posição desses picos leva a conclusão de que se trata de um padrão de difração do tipo A (MARCON *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2009b; ZHANG *et al.*, 2014). Comparando-se os difratogramas de A, CA e A5R15, percebe-se que os picos tem aproximadamente a mesma posição, mas, em se tratando desses últimos, as bases tornaram-se mais alargadas, o que é relacionado à redução da cristalinidade pelo procedimento e presença de meio básico, fenômeno bastante referenciado na literatura (LI *et al.*, 2009b; PENG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2014).

O padrão de difração da amostra reticulada, A5R15, é bastante semelhante ao obtido para o controle CA. Os picos relativos ao STPP não podem ser identificados em A5R15 sugerindo baixo grau de substituição do reticulante, além de evidenciar a eficiência da lavagem e diálise procedida já que parece não haver resquícios do reticulante na superfície do material.

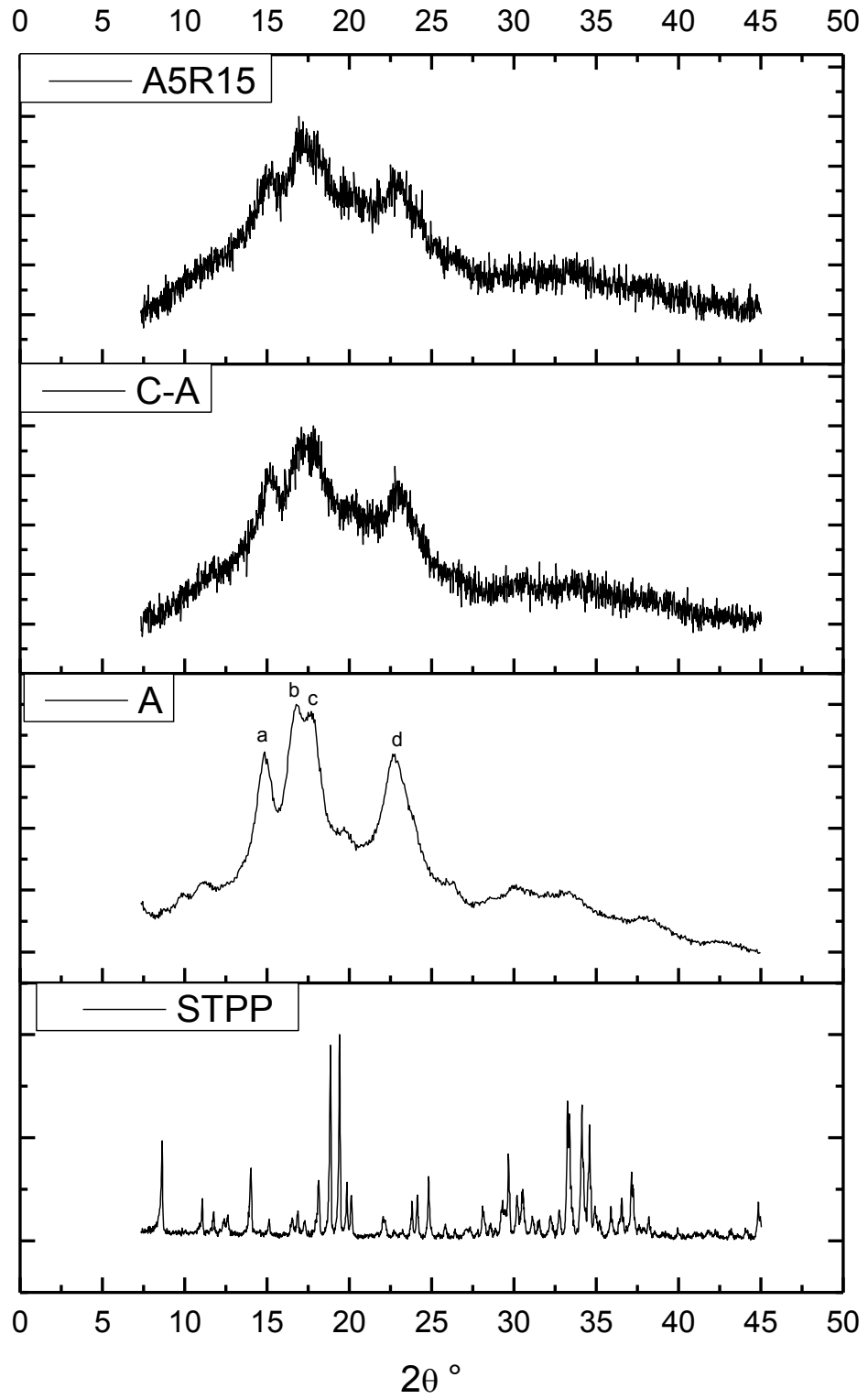


Figura 47 - Difratoograma de raios X - A5R15, CA e STPP

Em uma situação semelhante, Malafaya, Stappers e Reis (2006) afirmaram ser possível visualizar picos referentes ao reticulante, no caso trimetafosfato de sódio, no padrão de difração de seu material obtido. Porém, Li e colaboradores (2009b) afirmaram não ser possível a visualização de picos desse mesmo agente reticulante em seu material à base de amido, assim como aconteceu no presente trabalho. O DRX, então, não pode ser conclusivo quanto à incorporação do STPP, porém garante que houveram modificações no conteúdo de cristalinidade do material obtido, que passa a ser menos cristalino do que seu precursor, possivelmente devido ao processamento em meio básico.

### 5.11 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Os termogramas das amostras reticuladas e controles apresentaram três eventos térmicos e podem ser observados na Figura 48. O primeiro deles é relacionado à desidratação e decomposição dos grupos hidroxila presentes nos anéis de glicose, formando dessa forma moléculas de água (MOO-HUCHIN *et al.*, 2015).

O segundo e terceiro evento estão relacionados à degradação da molécula do amido, como referenciado na literatura por Liu *et al.* (2010), Worzakowska, Torres-Garcia e Grochowicz (2015) e Moo-Huchin *et al.* (2015). Esses eventos envolvem a quebra das cadeias principais do amido através da ruptura das ligações C-C-H, C-O e C-C, de acordo com Liu *et al.* (2010), e liberação dos gases CO e CO<sub>2</sub>, além da formação de resíduos carbonáceos inertes, como evidenciado por Moo-Huchin *et al.* (2015).

Em respeito às curvas DTG, ainda da Figura 48, observa-se que o evento principal das amostras reticuladas e controles processados apresenta um único pico, sugerindo que a degradação da amilose e amilopectina é um mecanismo simples, como elucidado por Liu e colaboradores (2010). Porém os controles A e F têm um pequeno ombro na base do pico principal em 286 °C e 275 °C, respectivamente, que é mais evidente em F, e é atribuído à degradação de proteína presente (PORTER *et al.*, 2009), e que nesse amido representa 0,3% da massa segundo Leelavathi, Indrani e Sidhu (1987).

Na Tabela 13 apresentam-se os dados retirados dos gráficos da Figura 48 para as perdas de massa de 12% e 60% e massa de resíduo de 5%. Para o grupo de amostras e controles à base de amido solúvel, observou-se que o processamento aumenta de 107°C (A) para 174°C (CA) a temperatura relacionada à perda de 12% de massa, e a presença do

reticulante faz com que a temperatura associada a esse evento passe para 273°C (A5R7,5) e 225°C (A5R15). Para o grupo de amostras e controles à base de fécula a temperatura relacionada a essa perda de massa passou de 128 °C (F) para 161 °C (CF), 249 °C (F5R7,5) e 274 °C (F5R15). Sugere-se que esse fenômeno esteja relacionado ao processo de gelatinização promovido.

**Tabela 13 - Temperaturas associadas às perdas de massa 12% e 60% e resíduo de 5%, para amostras reticuladas e controles.**

Amostra	T (°C)		
	$\Delta m_1 = - 12\%$	$\Delta m_2 = - 60\%$	$m_{\text{Resíduo}} = 5\%$
Sem AM			
A	106,71	343,73	513,45
CA	174,07	328,12	500,12
A5R7,5	273,21	345,29	488,12
A5R15	224,80	317,30	462,19
F	127,95	325,27	495,10
CF	160,55	327,08	469,45
F5R7,5	249,31	338,87	481,96
F5R15	273,84	352,70	495,84

Em se tratando da variação de massa de 60%, observa-se uma menor variabilidade das temperaturas para todas as amostras e controles, independente da fonte de amido, entre 317°C e 353°C. Para o resíduo de 5%, observa-se que os controle não processados, A e F, apresentaram maior temperatura do que aqueles processados, o que sugere que o processamento em meio alcalino torna o material menos estável do que seu precursor.

As amostras reticuladas e controles contendo azul de metileno adsorvido também passaram pela análise térmica e seus termogramas podem ser visualizados nas Figuras 49 e 50. Pode-se perceber claramente que a presença do corante AM não provocou grandes modificações nas curvas de perda de massa e nenhum novo pico surgiu na curva DTG.

Na Tabela 14, podem-se observar os dados retirados das curvas apresentadas nas Figuras 49 e 50 para três situações específicas: 12% e 60% de redução de massa e resíduo de 5%. Ao se comparar as temperaturas obtidas para perdas de massa de 12% dos controles processados pré e pós-adsorção (Tabelas 13 e 14), percebe-se que houve um aumento considerável das temperaturas, passando de 174°C para 274°C (CA) e 161°C para 268°C (CF).

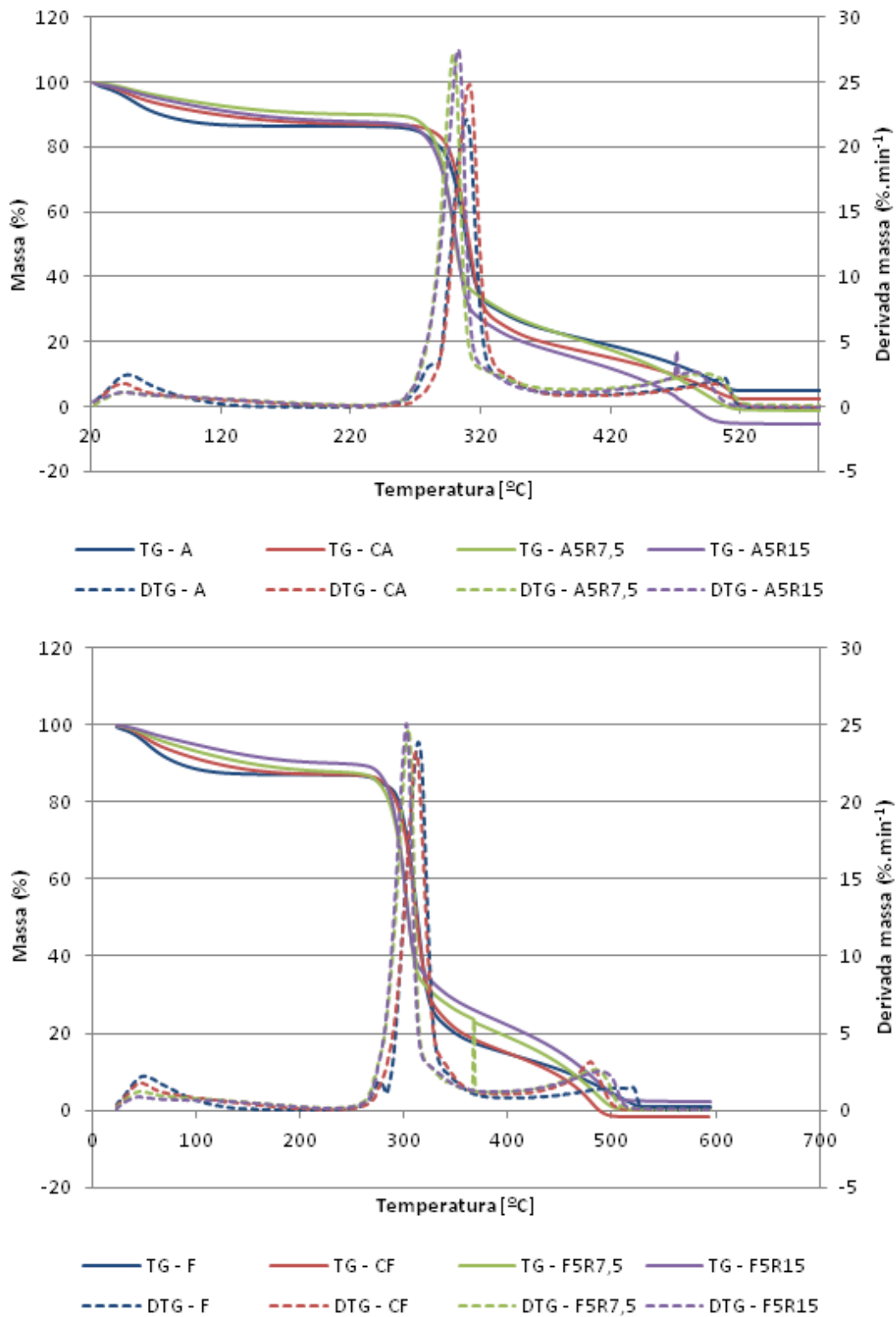
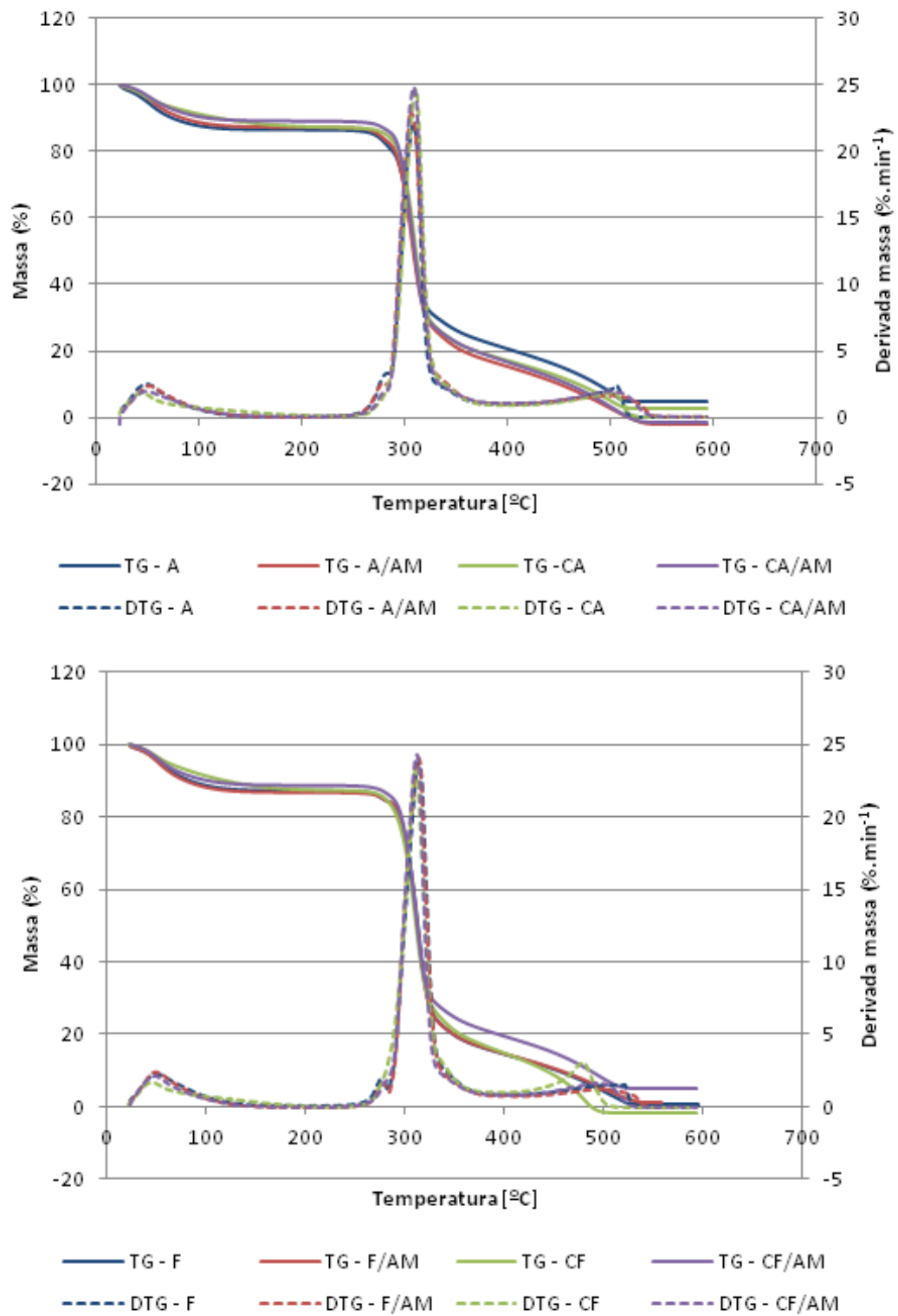
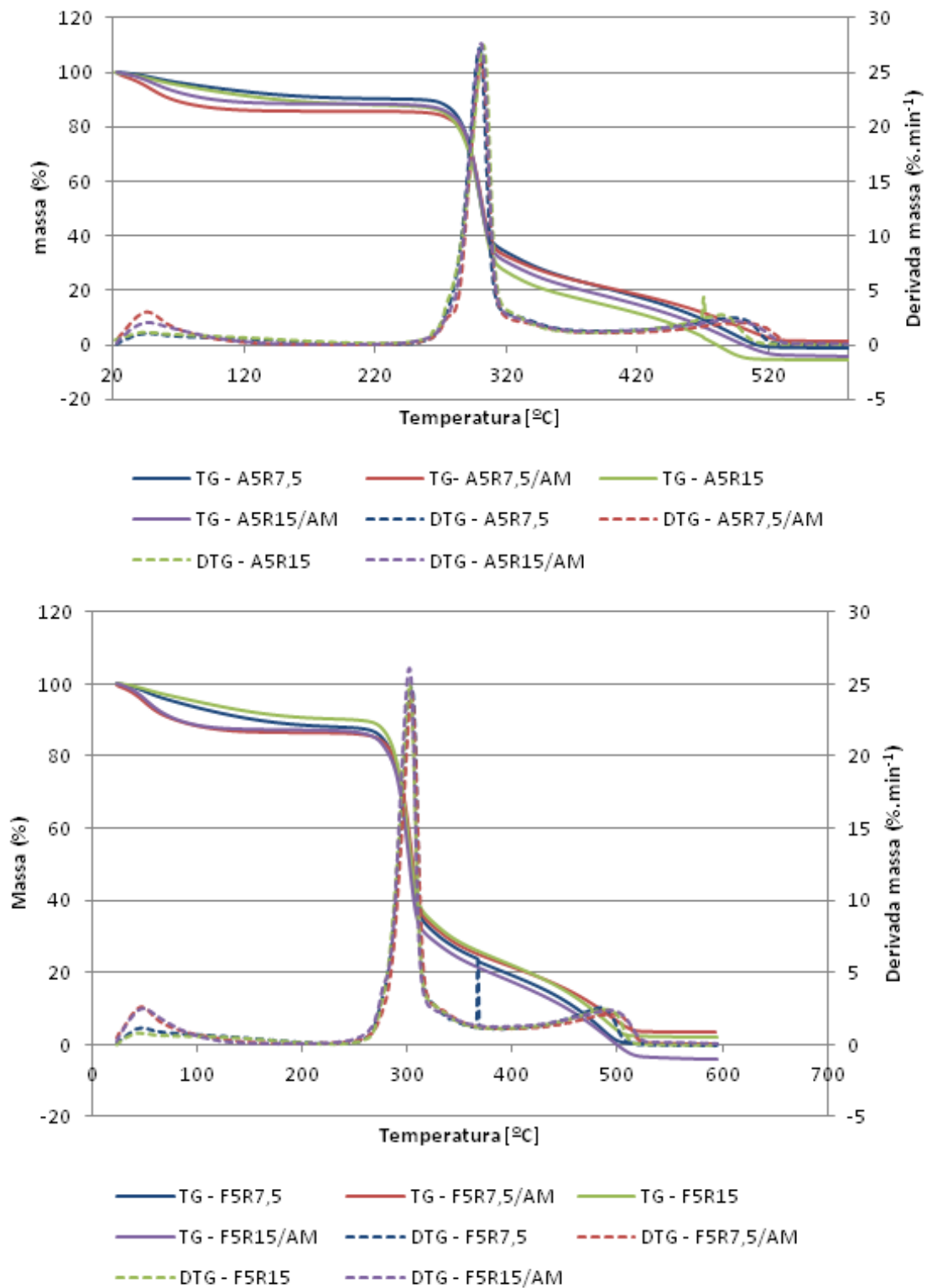


Figura 48 - TG e DTG dos controles não processados (A, F), processados (CA, CF) e amostras, divididos em grupos contendo amido (acima) e contendo fécula (abaixo).



**Figura 49 - TG e DTG dos controles processados e não-processados com e sem AM**



**Figura 50 - TG e DTG das amostras com e sem AM**

**Tabela 14 - Temperaturas associadas às perdas de massa de 12% e 60% e resíduo de 5%, para controles e amostras contendo AM**

Amostra	T (°C)		
	$\Delta m_1 = - 12\%$	$\Delta m_2 = - 60\%$	$m_{\text{Resíduo}} = 5\%$
Com AM			
A/AM	117,81	325,87	487,63
CA/AM	274,04	327,20	492,24
A5R7,5/AM	88,87	344,84	505,53
A5R15/AM	246,60	329,22	476,96
F/AM	111,07	324,97	499,24
CF/AM	267,57	332,94	524,03
F5R7,5/AM	113,13	349,36	508,15
F5R15/AM	109,52	328,52	478,08

Situação contrária foi observado para as amostras reticuladas A5R7,5, F5R7,5 e F5R15, que tiveram as temperaturas relacionadas à perda de massa de 12% drasticamente reduzidas após a adsorção de AM. A temperatura de A5R7,5 passou de 273°C para 89°C, de F5R7,5 passou de 249°C para 113°C, de F5R15 passou de 274°C para 110°C. Em se tratando da amostra reticulada A5R15 e do controle não processado F, não se observaram grandes modificações nas temperaturas associadas a essa variação de massa.

Para a perda de 60% de massa, observa-se que houveram modificações muito leves nas temperaturas para mais ou para menos, sem que a amostra F5R15 foi a que apresentou maior variação, cerca de +24°C, após a adsorção. Em relação às temperaturas alcançadas para um resíduo de 5%, percebe-se pouca variação na temperatura final, o que evidencia de maneira geral que as amostras não tornam-se mais estáveis após o processo de adsorção do corante azul de metileno.

Na Tabela 15 observam-se os dados relativos às perdas de massa acumuladas observadas nas temperaturas de 120 °C, 300 °C e 350 °C, denominadas  $\Delta m_1$ ,  $\Delta m_2$  e  $\Delta m_3$ , respectivamente.

De maneira geral, observou-se uma redução entre 15 % e 20% da variação de massa associada à temperatura de 120 °C, ao se comparar os controles não processados e processados, independe da presença do corante na superfície. Ao se comparar amostras reticuladas sem AM com seus respectivos controles, observa-se também uma redução na variação de massa associada a essa temperatura, porém o mesmo não se observa para as amostras reticuladas com AM, que apresentaram variação de massa igual ou ligeiramente superior a seus controles.



**Tabela 15 - Variações de massa associadas às temperaturas de 120 °C ( $\Delta m_1$ ), 300 °C ( $\Delta m_2$ ) e 350 °C ( $\Delta m_3$ )**

<b>Amostra</b>			
<b>Sem AM</b>	<b><math>\Delta m_1</math> (%)</b>	<b><math>\Delta m_2</math> (%)</b>	<b><math>\Delta m_3</math> (%)</b>
A	12,45	29,24	73,17
CA	9,92	26,39	77,26
A5R7,5	7,02	46,88	72,88
A5R15	8,47	46,13	79,47
F	11,80	24,51	79,84
CF	10,06	27,09	78,85
F5R7,5	8,11	40,60	73,97
F5R15	6,28	41,59	71,58
<b>Com AM</b>			
A/AM	12,06	30,94	78,48
CA/AM	10,25	27,47	77,12
A5R7,5/AM	13,32	44,90	72,84
A5R15/AM	11,06	46,11	76,22
F/AM	12,30	24,36	79,92
CF/AM	10,81	24,38	75,43
F5R7,5/AM	12,28	37,07	72,10
F5R15/AM	12,31	46,38	76,11

Ainda de acordo com a Tabela 15, as variações de massa acumuladas à 300 °C apresentaram-se significativamente superiores nas amostras reticuladas em relação a seus respectivos controles, independente da presença de AM. Em 350 °C, observou-se variações de massa entre 71,5 % e 79,8% porém sem uma tendência clara que motivasse o aumento ou diminuição dessa variação. Como se pode perceber, a presença do corante não promoveu modificações sensíveis nas variações de massa observadas nas temperaturas estudadas.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Micropartículas à base de amido foram preparadas com sucesso através do procedimento seguido neste trabalho. As principais vantagens dessa metodologia são a simplicidade, reprodutibilidade e facilidade de aumento de escala. Os materiais elaborados apresentaram elevada dureza e características morfológicas diferentes de seus precursores.

O procedimento, que envolveu meio básico e temperatura suficiente para desencadear o processo de gelatinização dos grânulos de amido, foi o grande responsável pelas modificações apontadas por MEV, BET e Infravermelho e ainda mais evidenciadas pela PCA, embora se acreditasse no início do trabalho que a reticulação seria a grande agente de transformação.

Observou-se que o teor de amilose na amostra interfere significativamente e de maneira positiva na extensão da reticulação promovida, fenômeno relacionado à maior concentração de cadeias lineares, que geram menor impedimento estérico, tornando mais provável a ocorrência do grampeamento ou reticulação.

O material elaborado apresentou solubilidade elevada (entre 17,5 e 22,4%), característica que o torna interessante para aplicações farmacêuticas, como por exemplo, em matrizes para sistemas de liberação controlada de fármacos, onde a erosão da matriz está intimamente conectada com o processo de difusão. Em estudos de adsorção, porém, a perda de massa relacionada à solubilização do material não é uma qualidade desejada.

A presença do reticulante não pode ser diretamente confirmada pois as bandas intrínsecas à ligação fosfato, no material reticulado, não apareceram nitidamente na espectroscopia de infravermelho. Entretanto, as análises da densidade de reticulação indicaram a ocorrência da reação e como resultado dessa, observou-se um considerável aumento na interação entre a matriz e o corante catiônico testado, o azul de metileno.

Os resultados de capacidade máxima de adsorção mostram que o processamento em meio básico promoveu significativa redução da capacidade de retenção do corante, enquanto que a inserção dos grupos fosfato, através do processo de reticulação, atuou de maneira positiva no aumento dessa propriedade, possivelmente devido ao aumento da concentração de grupos negativos e da confecção da rede com as cadeias de amilose. Observou-se também

que o pH apresentou grande influência na adsorção do corante sobre a amostra reticulada, sendo o maior valor obtido nessa análise para pH 7,7.

As respostas de dessorção mostraram correlação entre a diminuição da capacidade de liberação do corante previamente adsorvido e a concentração de reticulante, no tempo global estudado. Esse fenômeno pode evidenciar o caráter químico da interação entre matriz e corante, que se caracteriza como uma relação muito mais energética do que a adsorção física.

Em relação aos resultados obtidos na análise térmica, não se observou aumento da estabilidade do material formado, porém percebeu-se um aumento de mais de 200% na temperatura relacionada à perda de 12% de massa, o que se sugere seja efeito do processo de gelatinização promovido. A presença do reticulante não gerou respostas diferenciadas nos termogramas.

De maneira geral, observou-se que a fécula de mandioca apresentou resultados tão bons quanto o amido solúvel, despontando dessa forma como uma opção muito atraente e de baixo custo para uso em matrizes reticuladas com tripolifosfato de sódio.

Sugere-se que em estudos posteriores avalie-se a possibilidade de reuso desse adsorvente, além de seu comportamento frente a outros corantes catiônicos, de maior e menor tamanho de molécula, a fim de elucidar melhor a dependência da capacidade de adsorção frente ao tamanho de poro obtido. Igualmente mostra-se muito interessante o aprofundamento de estudos utilizando como matéria-prima a fécula de mandioca.

## REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. **Fundamentos das ciência dos polímeros**. Barueri: Editora Manole, 2007,
- ALFREDO, A.P.C. *et al.* Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leito fixo. **Rev. Virtual Quím.**, v. XX, 2015.
- ARDIZZONE, S.; GABRIELLI, G.; LAZARI, P. Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces. **Colloids and surfaces: Physicochemical and engineering aspects**, v. 16, p. 149-157, 1993.
- BAJPAI, A.K. *et al.* Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1088-1118, 2008.
- BALMAYOR, E.R. *et al.* Preparation and characterization of starch-poly- $\epsilon$ -caprolactone microparticles incorporating bioactive agents for drug delivery and tissue engineering applications. **ActaBiomaterialia**, v. 5, p.1035-1045, 2009.
- BERGMAN, K.; O'KONSK, C.T. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite. **Journal of Physical Chemistry**, v. 67, p. 2169-2177, 1963.
- BENINCA, C. *et al.* The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperaturas. **Thermochemica Acta**, v. 552, p. 65-69, 2013.
- BUSKE, J. *et al.* Influence of PEG in PEG-PLGA microspheres on particle properties and protein release. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v.81, p. 57-63, 2012.
- CARBINATTO, F.M. *et al.* Physical properties of pectin-high amylose starch mixtures cross-linked with sodium trimetaphosphate. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 423, p. 281-288, 2012.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2000.
- CHAN, D.S.H. *et al.* Structure-based optimization of FDA-approved drug methylene blue as a c-myc G-quadruplex DNA stabilizer. **Biochimie**, v. 93, p. 1055-1064, 2011.

COMISSÃO NACIONAL DE NORMAS E PADRÕES PARA ALIMENTOS, **Resolução no. 12**, 1978. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/anvisaegis/resol/12\\_78\\_amidos.htm](http://www.anvisa.gov.br/anvisaegis/resol/12_78_amidos.htm)> Acessado em 13 de mar. 2015.

CURY, B.S.F.; KLEIN, S.I.; EVANGELISTA, R.C. Modeling a system of phosphated cross-linked high amylose for controlled drug release - Part 1: Synthesis and polymer characterization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, p. 1200-1206, 2008.

DAYANANDA, D. *et al.* Preparation of CaO loaded mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efficient adsorbent for fluoride removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v.248, p. 430–439, 2014.

DEDAVID, Berenice A.; GOMES, Carmem I.; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura** - Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEETAE, P. *et al.* Preparation, pasting properties and freeze–thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p. 351–358, 2008.

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

DRAGAN, E.S.; LOGHIN, D.F.A. Enhanced sorption of methylene blue from aqueous solutions by semi-IPN composite cryogels with anionically modified potato starch entrapped in PAAm matrix. **Chemical Engineering Journal**, v. 234, p. 211-222, 2013.

DULONG, V. *et al.* Hyaluronan-based hydrogels particles prepared by crosslinking with trisodium trimetaphosphate. Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 1 - 6, 2004.

ESALQ. **Enciclopédia Agrícola Brasileira**. São Paulo - ED. Universidade de São Paulo, 1995, P. 163-164. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books?id=B031Rayt6tcC&pg=PA163&lpg=PA163&dq=%22amido+sol%C3%BAvel%22+-+tratamento&source=bl&ots=F4T7rnXzJ\\_&sig=BqnVtr3oYTx0AECmRwe8r1HweFI&hl=pt-BR&sa=X&ei=pi0DVZ7mJMSnNpL-gagI&ved=0CEIQ6AEwBg#v=onepage&q=%22amido%20sol%C3%BAvel%22&f=false](https://books.google.com.br/books?id=B031Rayt6tcC&pg=PA163&lpg=PA163&dq=%22amido+sol%C3%BAvel%22+-+tratamento&source=bl&ots=F4T7rnXzJ_&sig=BqnVtr3oYTx0AECmRwe8r1HweFI&hl=pt-BR&sa=X&ei=pi0DVZ7mJMSnNpL-gagI&ved=0CEIQ6AEwBg#v=onepage&q=%22amido%20sol%C3%BAvel%22&f=false)> Acessado em 13 mar. 2015.

EWING, Galen W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blücher, v. I, 1972.

FANG, Y. *et al.* Preparation of crosslinked starch microspheres and their drug loading and releasing properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p.379–384, 2008.

FERREIRA, M.E.; FRANÇA, A.S.; OLIVEIRA, L.S. Avaliação da dinâmica e equilíbrio de adsorção de azul de metileno em borra de café. **VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Iniciação Científica**. 2007. Disponível em: <<http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/oral/h1.pdf>> Acessado em 01 fev. 2016.

FRANSSEN, O.; HENNINK, W.E. A novel preparation method for polymeric microparticles without the use of organic solvents. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 168, p. 1-7, 1998.

FUNGARO, D.A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Quim. Nova**, v. 32, p.955-959, 2009.

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

GARCÍA, N.L.; RIBBA, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.I.; GOYANES, S. Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.294, p.169-177, 2009.

GLIKO-KABIR, I. *et al.* Phosphated crosslinked guar for colon-specific drug delivery I. Preparation and physicochemical characterization. **Journal of Controlled Release**, v. 63, p.121–127, 2000.

GOMES, R.F. *et al.* Hidrogéis compósitos de amido enxertado com poli(acrilato de sódio) e nanowhiskers de celulose: efeito do pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). **36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2013.

GOMES, R.F. *et al.* Fast dye removal from water by starch-based nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 200–209, 2015.

GUO, L. *et al.* Thermodynamics and kinetics of Zn(II) adsorption on crosslinked starch phosphates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 510–515, 2009.

GUO, L. *et al.* Adsorptive decolorization of methylene blue by crosslinked porous starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 374-379, 2013.

HOLANDA, A.L.; FOOK, M.V.L.; RAMDAYAL, S. Preparation and Characterization of Chitosan-Insulin-Tripolyphosphate Membrane for Controlled Drug Release: Effect of Cross Linking Agent. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 5, p. 211-219, 2014.

JUCHEN, P.T. *et al.* Adsorção e dessorção do corante azul de metileno utilizando palito de erva-mate. **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, 2014.

KANTER, M. *et al.* The effect of methylene blue treatment on aspiration pneumonia. **Journal of Surgical Research**, v. 193, p. 909-919, 2015.

LEELAVATHI, K.; INDRANI, D.; SIDHU, J.S. Amylograph pasting behaviour of cereal and tuber starches. **Starch - Stärke**, v. 39, p. 378-381, 1987.

LI, B. *et al.* Fabrication of starch-based microparticles by na emulsification-crosslinking method. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 250-254, 2009a.

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

LI, B. *et al.* Preparation and characterization of crosslinked starch microspheres using a two-stage water-in-water emulsion method. **Carbohydrate Polymers**, v 88, p.912-196, 2012.

LIM, S.; SEIB, P.A. Preparation and pasting properties of Wheat and Corn starch phosphates. **Cereal Chemistry**, v. 70, p. 137-144, 1993.

LIMBERGER, V. M. *et al.* Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Quim. Nova**, v. 31, 2008.

LIMA, B.N.B. *et al.* Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, 2012.

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

LIU, X. *et al.* Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios. **Starch - Stärke**, v. 62, p. 139-146, 2010.

MALAFAYA, Patricia B.; STAPPERS, Frank; REIS, Rui L. Starch-based microspheres produced by emulsion crosslinking with a potential media dependent responsive behavior to be used as drug delivery carriers. **Journal of materials science: Materials in medicine**, v. 17, p.371-377, 2006.

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

MARCO, C. *et al.* Preparação e aplicação de um compósito ferromagnético na adsorção do corante verde malaquita em meio aquoso. **54º Congresso Brasileiro de Química**, 2014.

MARCON, *et al.* Expansion Properties of Sour Cassava Starch (Polvilho Azedo): Variables Related to its Practical Application in Bakery. **Starch - Stärke**, v. 61, n. 12, p. 716-726, dez. 2009.

MARTINEZ, C. Y.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz**. Guia del estudio. Cali: CIAT, 1989.

MASTER, A. LIVINGSTON, M. GUPTA, A.S. Photodynamic nanomedicine in the treatment of solid tumors: Perspectives and challenges. **Journal of Controlled Release**, v. 168, p.88-102, 2013.

MATEESCU, M.A.; ISPAS-SZABO, P; ASSAAD, E. **Controlled drug delivery - The role of self-assembling multi-task excipients**. Ed. Elsevier, 2015. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books?id=wNFzAwAAQBAJ&pg=PA21&lpg=PA21&dq=Starch+and+derivatives+as+pharmaceutical+excipients:+From+nature+to+pharmacy&source=bl&ots=f7yBt\\_Hlr7&sig=Ua68TqXLGkwuB7JWuTOAgWZC6VQ&hl=pt-BR&sa=X&ei=MyvUVKe6LqTHsQTymoHoBg&ved=0CCYQ6AEwAA#v=onepage&q=Starch%20and%20derivatives%20as%20pharmaceutical%20excipients%3A%20From%20nature%20to%20pharmacy&f=false](https://books.google.com.br/books?id=wNFzAwAAQBAJ&pg=PA21&lpg=PA21&dq=Starch+and+derivatives+as+pharmaceutical+excipients:+From+nature+to+pharmacy&source=bl&ots=f7yBt_Hlr7&sig=Ua68TqXLGkwuB7JWuTOAgWZC6VQ&hl=pt-BR&sa=X&ei=MyvUVKe6LqTHsQTymoHoBg&ved=0CCYQ6AEwAA#v=onepage&q=Starch%20and%20derivatives%20as%20pharmaceutical%20excipients%3A%20From%20nature%20to%20pharmacy&f=false)> Acessado em 06 fev. 2015.



MATOS, F. C. DE; **Caracterização físico-química de galactomananas de Adenanthera pavonina (Carolina) e Delonix regia (Flambuoyant) reticuladas com trimetafosfato de sódio**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia), Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. Araraquara, 2008.

MCFEE, R.B. Malaria (Plasmodium). **Disease-a-Month**, v. 59, p. 441-442., 2013.

MIAO, Z. *et al.* Novel Crosslinked Starch Microspheres as Adsorbents of Cu<sup>2+</sup>. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 487–490, 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Secretaria de Vigilância Sanitária, Brasil. **PORTARIA N° 540 - SVS/MS**, 27 out. 1997.

MOO-HUCHIN, V.M.; *et al.* Determination of some physicochemical and rheological characteristics of starch obtained from Brosimum alicastrum swartz seeds. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 48-54, 2015.

ONOFRE, F.; WANG, Y-J; MAUROMOUSTAKOS, A. Effects of structure and modification on sustained release properties of starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 541-547, 2009.

OVCHINNIKOV, O.V. *et al.* Analysis of interaction between the organic dye methylene blue and the surface of AgCl(I) microcrystals. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 74, p. 809-816, 2007.

PARKER, R; RING, S.G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1–17, 2001.

PAULINO, A.T. *et al.* Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p 55-62, 2006.

PAVIA, D.L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo, SP. Cengage Learning: 2010.

PENG, H. *et al.* Soluble starch-based biodegradable and microporous microspheres as potential adsorbent for stabilization and controlled release of coix seed oil. **European Food Research and Technology**, v. 232, p.693-702, 2011.

PORTER, D.; *et al.* A kinetic model for thermal degradation in polymers with specific application to proteins. **Polymer**, v. 50, p. 1814-1818, 2009.

PUTSEYS, J.A.; LAMBERTS, L.; DELCOUR, J.A. Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties. **Journal of Cereal Science**, v. 51, p.238-247, 2010.

ROSENTHAL, F.R.T.; ESPINDOLA, A.M.C. **Notas sobre amido de ligação cruzada**. Inf. int. Rio de Janeiro, v. 15, p.11-16, set/dez, 1982.

SAMANTA, H. S.; RAY, S. K. Synthesis, characterization, swelling and drug release behavior of semi-interpenetrating network hydrogels of sodium alginate and polyacrylamide. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 666-678, 2014.

SILVA, W.A.; et al. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido. **Cienc. Agrotec.**, v. 31, p. 154-163, 2007.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro, RJ. LTC: 2007.

SOARES, G.A.; CASTRO, A.D.; CURY, B.S.F; EVANGELISTA, R.C. Blends of cross-linked high amylose starch/pectin loaded with diclofenac. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, 135-142, 2013.

SOEST, J. J. G. V.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 06, p. 208- 213, jun. 1997.

STAHL, J.A. *et al.* Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **Food Science and Technology**, v. 40, p. 1206-1214, 2007.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quím. Nova**, v.24, n.6, 2001.

TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-165, 2004.

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

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Osvaldo Antonio Serra. **Processo de Obtenção de nanopartículas de fosfato de cério e formulações contendo o mesmo**. PI0801782-4, 11 mar. 2008, 25 nov. 2010.

VOGEL, A.I. **Análise química quantitativa**. 6a ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002.

ZHANG, L. *et al.* Physical properties and loading capacity of gelatinized granular starches. **Industrial Crops and Products Journal**, v. 53, p.323-329, 2014.

ZHAO, L. *et al.* Controlled uptake and release of lysozyme from glycerol diglycidyl ether cross-linked oxidized starch microgel. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 276-283, 2015.

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

WARREN, F. J.; GIDLEY, M. J.; FLANAGAN, B. M. Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure-a joint FTIR-ATR, NMR, XRD e DSC Study. **Carbohydrate Polymers**, v. 139, p. 35-42, 2016.

WHITTAM, M.A.; NOEL, T.R.; RING, S.G. Melting behaviour of A and B-type crystalline starch. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 12, p. 359-362, 1990.

WÖHL-BRUHN, S. *et al.* Hydroxyethyl starch-based polymers for the controlled release of biomacromolecules from hydrogel microspheres. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 81, p. 573-581, 2012.

WÖHL-BRUHN, S. *et al.* Variations in polyethylene glycol brands and their influence on the preparation process of hydrogel microspheres. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 85, p. 1215-1218, 2013.

WONGSAGONSUP, R. *et al.* Effect of cross-linking on physicochemical properties of tapioca starch and its application in soup product. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 656-665, 2014.

WORZAKOWSKA, M.; TORRES-GARCIA, E.; GROCHOWICZ, M. Kinetics of the oxidative decomposition of potato-starch-g-poly(phenyl methacrylate) copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 384-391, 2015.

## APÊNDICE A - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO

### Isotherm : Linear

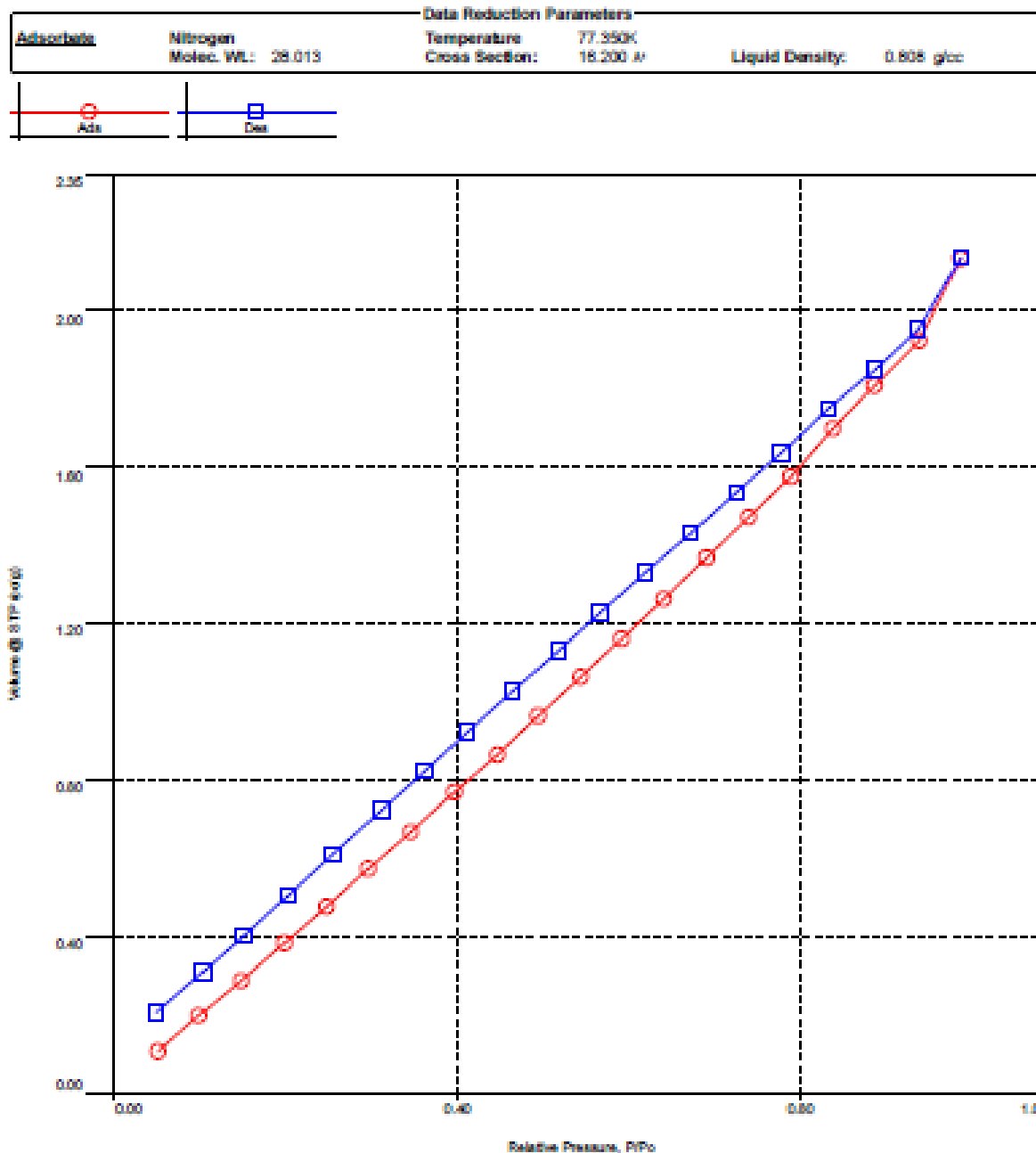


Figura A1 - Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio sobre o controle processado CA.

### Isotherm : Linear

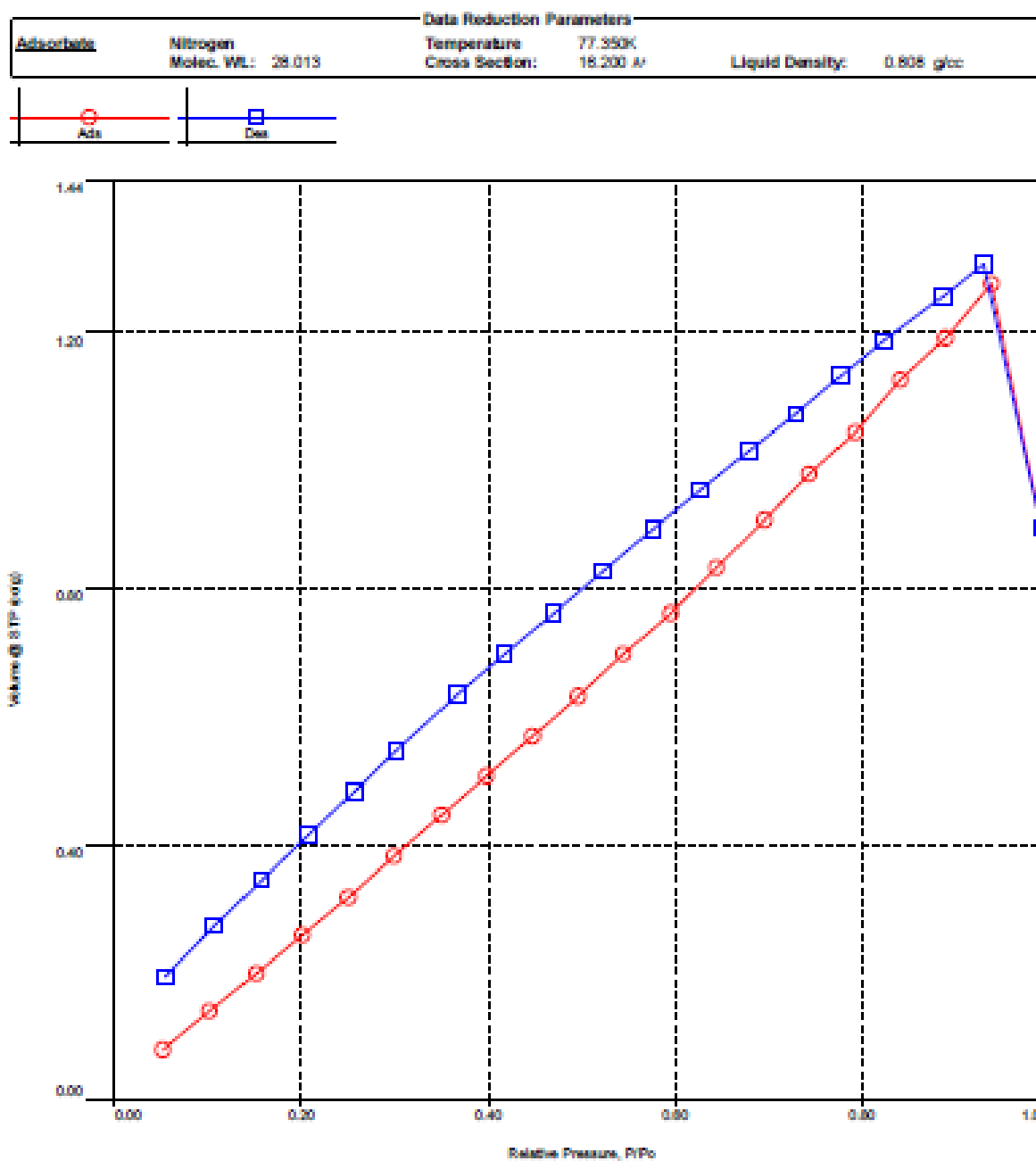


Figura A2 - Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio sobre a amostras A5R7,5.

### Isotherm : Linear

Adsorbate	Data Reduction Parameters		
Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density: 0.808 g/cc
Molec. WL: 28.013	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>	

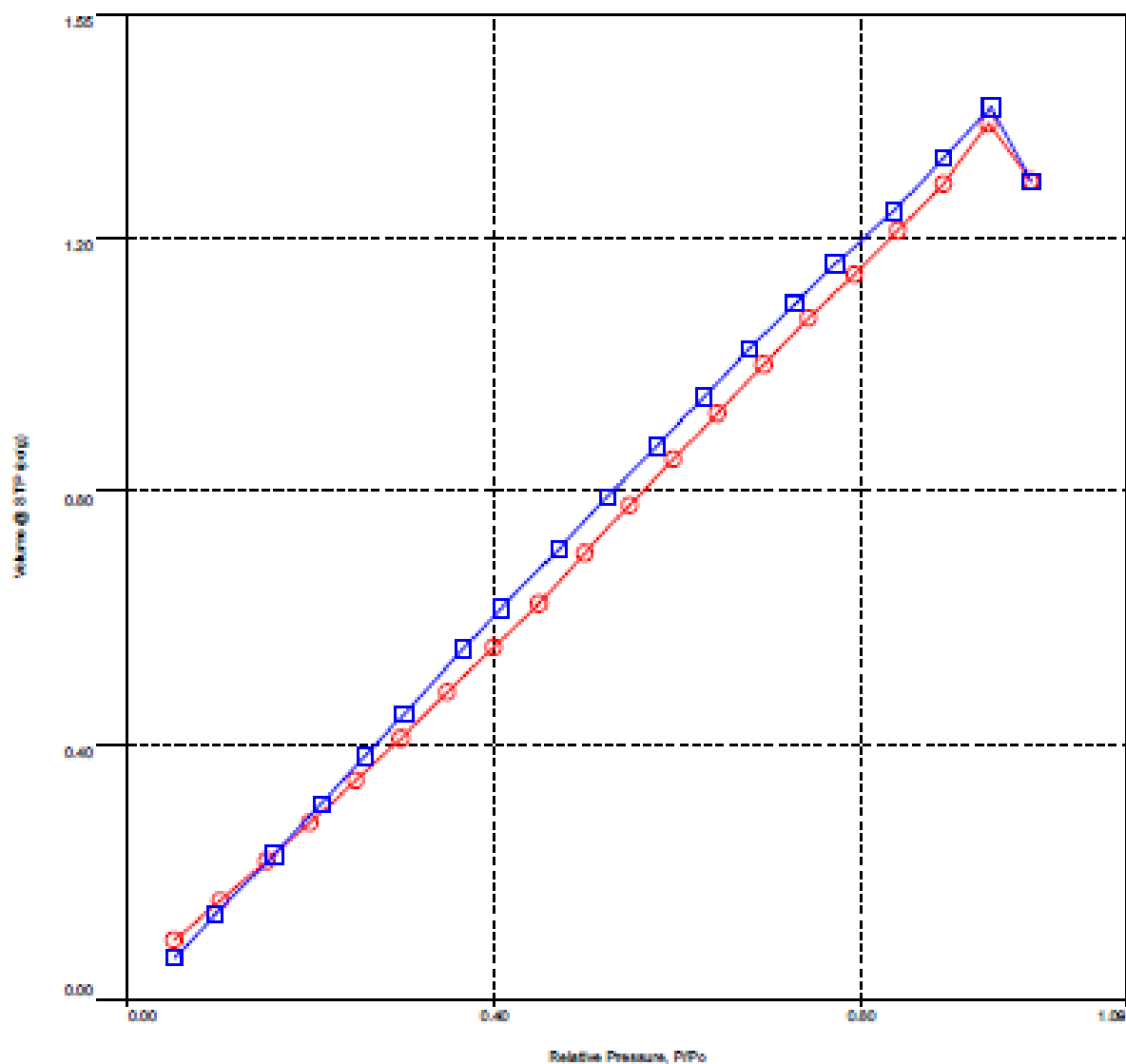
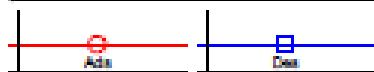


Figura A3 - Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio sobre a amostra A5R15.

### Isotherm : Linear

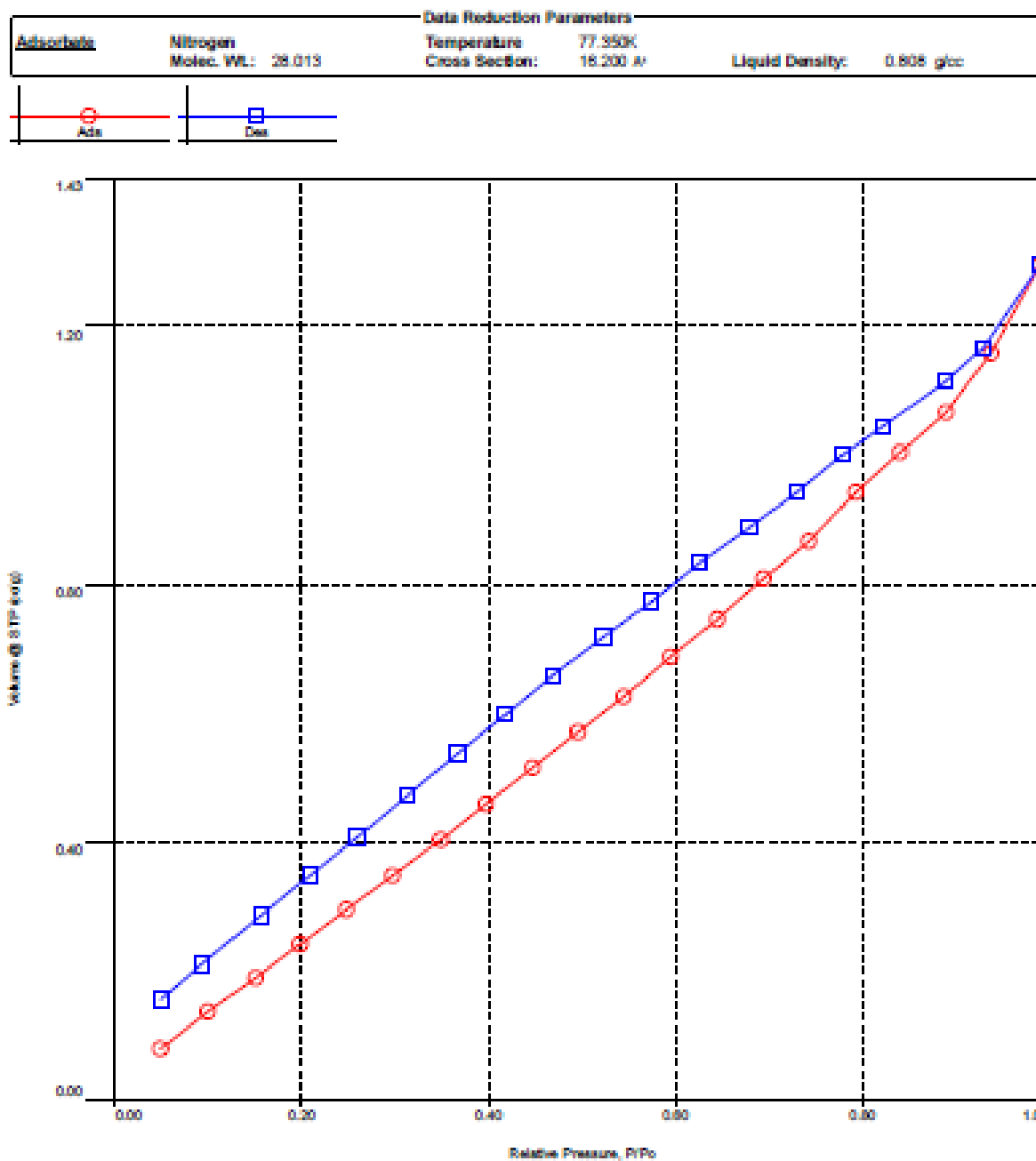


Figura A4 - Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio sobre o controle processado CF.



### Isotherm : Linear

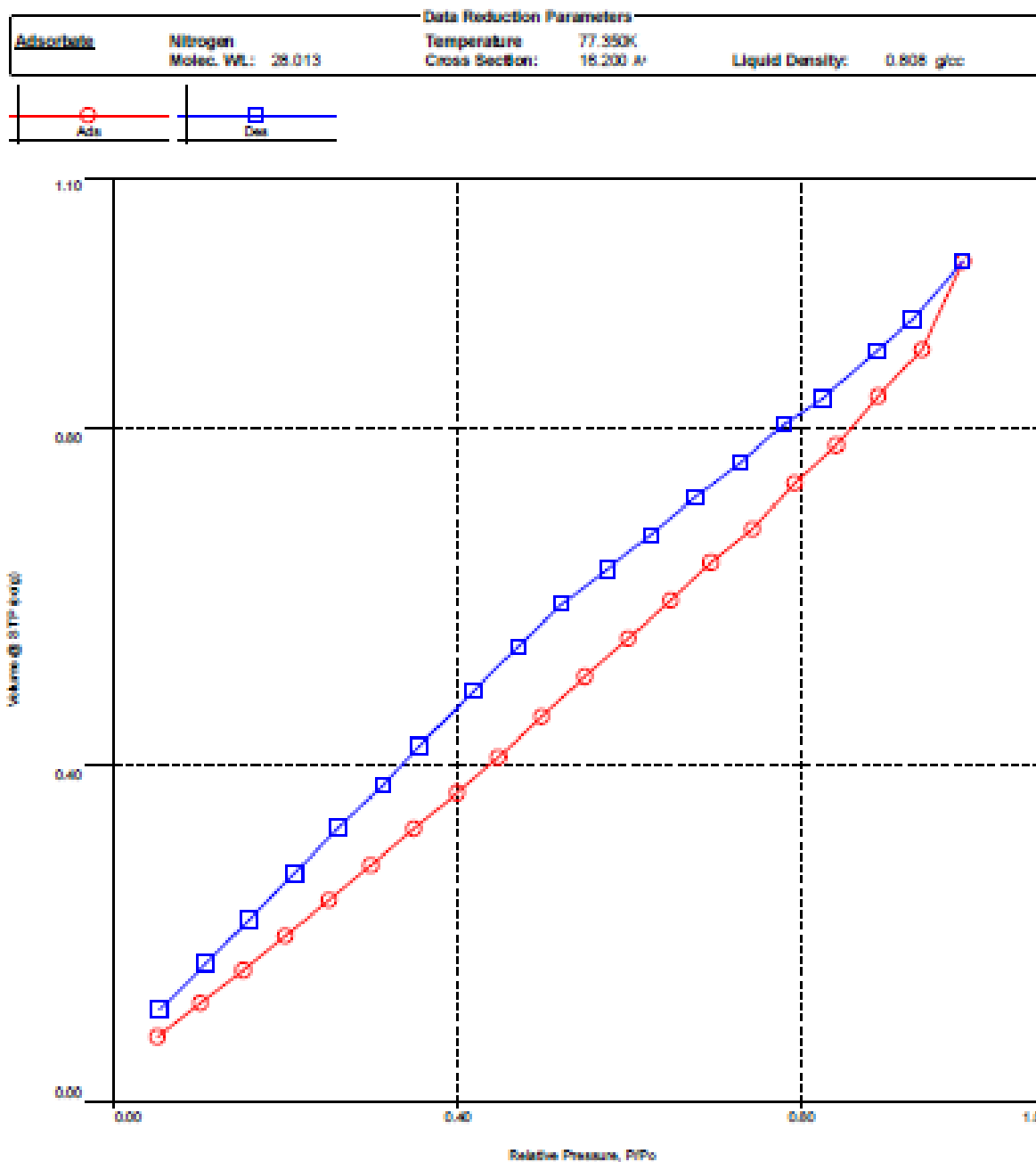


Figura A5 - Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio sobre a amostras F5R7,5.

### Isotherm : Linear

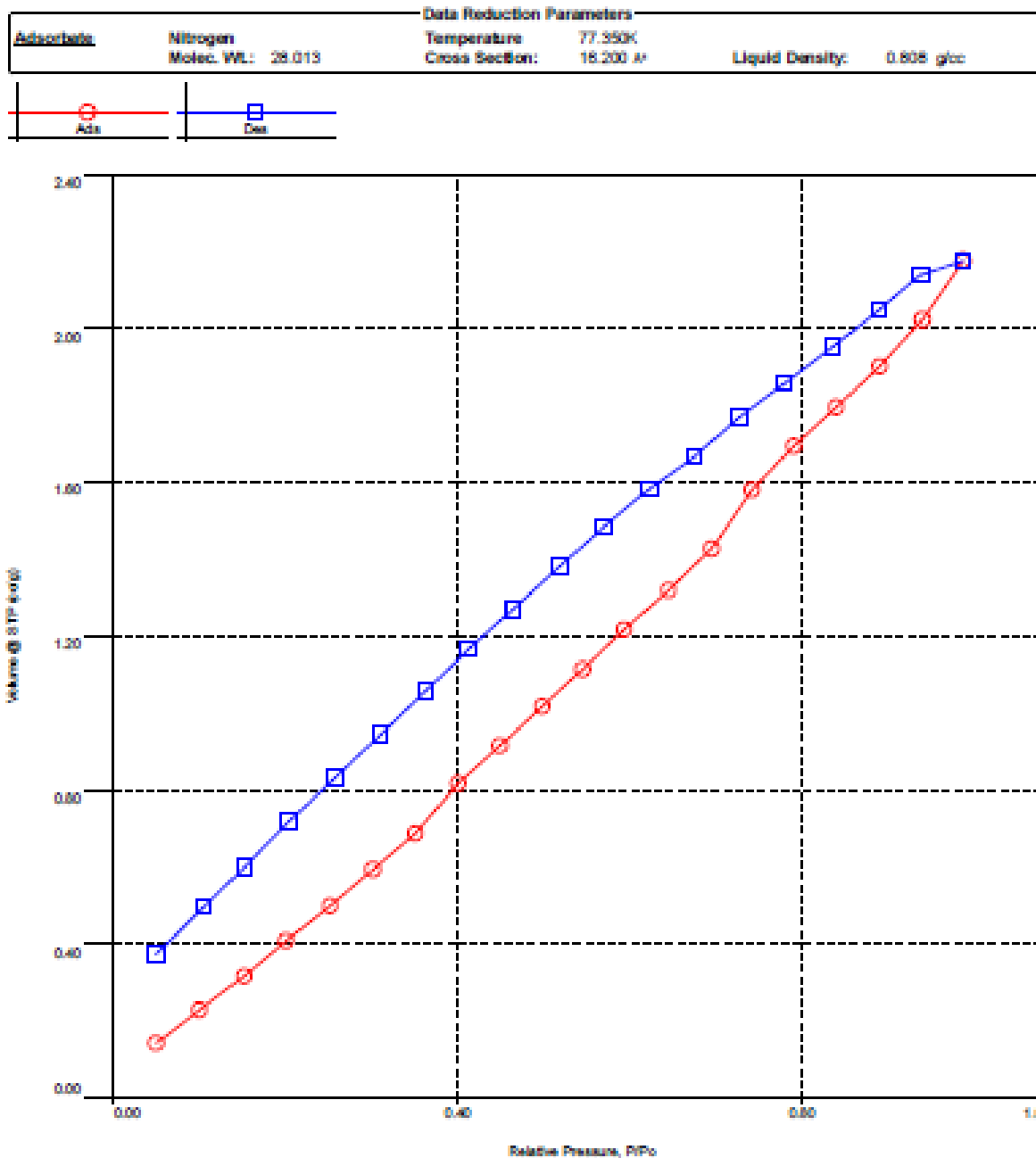


Figura A6 - Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio sobre a amostra F5R15.