

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

THACIANA DOS SANTOS MOREIRA

DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS A BASE DE AMIDO PARA SUPORTE
DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Bagé
2025

THACIANA DOS SANTOS MOREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS A BASE DE AMIDO PARA SUPORTE
DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wladimir H. Flores

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Caroline Costa Moraes

**Bagé
2025**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

D838d Dos Santos Moreira , Thaciana
DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS A BASE DE AMIDO PARA SUPORTE
DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA / Thaciana Dos Santos Moreira .
90 p.

Tese(Doutorado)-- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2025.
"Orientação: Wladimir Hernandez Flores ".

1. Nanoestruturados . 2. Difração de raios X. 3. Amido. 4.
Liofilização. 5. Espectroscopia Raman . I. Título.

Thaciana Dos Santos Moreira

DESENVOLVIMENTO DE HIDROGÉIS A BASE DE AMIDO PARA SUPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: dia, mês e ano.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores
Orientador
(Unipampa)

Prof.^a Dr.^a Caroline Costa Moraes
Coorientadora
(Unipampa)

Prof. Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles
(UFSM)

Prof. Dr. Rafael Roehrs
(Unipampa)



Assinado eletronicamente por **WLADIMIR HERNANDEZ FLORES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 28/04/2025, às 07:39, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **CAROLINE COSTA MORAES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 28/04/2025, às 08:22, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **RAFAEL ROEHRS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 28/04/2025, às 15:19, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Lucio Strazzabosco Dorneles, Usuário Externo**, em 08/05/2025, às 16:49, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1706145** e o código CRC **FDC1989C**.

Agradecimento

Gostaria primeiramente de agradecer a Universidade Federal do Pampa e ao programa PPECM, pela dedicação do corpo docente em auxiliar e guiar nessa jornada.

Aos meus orientadores Caroline e Wladimir, pela paciência, orientação, apoio e ensinamentos durante esse período de desenvolvimento do trabalho. Vocês são exemplos a serem seguidos e que com a experiência adquirida eu consiga transmitir o que aprendi durante esse período.

A minha família mãe Nilza Vane, manos Thais e Felipe, meu companheiro de jornada Igor, pelo apoio durante todo meu percurso acadêmico, por me apoiarem e me incentivarem a eu ser sempre melhor aprimorando os meus conhecimentos.

Como meu pai dizia o estudo é o único futuro que eu posso te dar, minha gratidão pai por toda educação e todo incentivo que tu sempre me deste quando estava aqui comigo, e sei que do céu tu me cuida e fica feliz por cada conquista.

Nunca esqueça de onde você vem e para onde você quer ir essa frase sempre faz muito sentido, gratidão a todos que de uma forma ou outra participaram dessa jornada comigo, os colegas, os amigos e os professores.

“Faça o teu melhor nas condições que tem. Enquanto não tem condições melhores para fazer MELHOR ainda “

Mario Sergio Cortella

RESUMO

Os polímeros naturais, como o amido, são amplamente utilizados devido aos grupos reativos em sua estrutura, permitindo modificações que alteram suas propriedades químicas, físicas e biológicas, o que viabiliza diversas aplicações. Os hidrogéis, formados por redes poliméricas tridimensionais, têm alta capacidade de absorção de água e podem servir como suporte para diferentes compostos. Seu vasto potencial e crescente interesse em materiais nanoestruturados têm impulsionado pesquisas nessa área. As redes poliméricas dos hidrogéis favorecem a dispersão e estabilização de nanopartículas de prata. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi produzir um hidrogel a base de amido com a inserção de nanopartículas de prata na sua estrutura, os hidrogéis foram elaborados considerando alguns parâmetros como tempo e temperatura nos processos de gelatinização e retrogradação. Também foram analisados, alterações estruturais resultantes da incorporação nanopartículas prata e íons de prata. Salienta-se que os ciclos de congelamento e descongelamento do hidrogel são essenciais para a formação dos cristais de gelo que precedem a etapa de liofilização. Para a caracterização molecular e estrutural foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios X, respectivamente. Além disso, os hidrogéis foram submetidos ao teste de intumescimento, teste antimicrobiano e a caracterização morfológica por microscopia de força atômica e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de energia dispersiva (EDS), que permitiu a identificação da composição do material. Os resultados destacaram a importância da reorganização cristalina no processo de retrogradação, influenciada pelos ciclos de congelamento e descongelamento. Esses ciclos possibilitaram a observação do comportamento das moléculas de amilose e amilopectina, revelando alterações na rede polimérica do hidrogel e sua relação com a estabilidade e propriedades estruturais do material. Os testes microbiológicos mostraram que o hidrogel com íons de prata inibiu o crescimento de *Escherichia coli*, enquanto o hidrogel com nanopartículas de prata não apresentou ação inibitória. O teste de intumescimento indicou a capacidade de absorção de água, com destaque

para o hidrogel com AgNP comercial de (274%) e AgNP sintetizada (222%). Além disso, a análise morfológica revelou que o hidrogel tem uma superfície plana com a presença de degraus.

Os resultados mostram que a reorganização cristalina, influenciada pelos ciclos de congelamento e descongelamento, é essencial para a retrogradação e propriedades do hidrogel. A ação dos íons de prata conferiu efeito antimicrobiano contra *Escherichia coli*, diferentemente das nanopartículas de prata, apesar da capacidade de absorção não demonstraram essa funcionalidade. O estudo contribui para o desenvolvimento de hidrogéis com propriedades ajustáveis para aplicações em engenharia de materiais.

Palavras-chave: Nanoestruturados. Difração raios X. Amido. Liofilização. Espectroscopia Raman

ABSTRACT

Natural polymers, such as starch, are widely used due to the reactive groups in their structure, allowing modifications that alter their chemical, physical and biological properties, which enables several applications. Hydrogels, formed by three-dimensional polymer networks, have a high water absorption capacity and can serve as a support for different compounds. Their vast potential and growing interest in nanostructured materials have driven research in this area. The polymer networks of hydrogels favor the dispersion and stabilization of silver nanoparticles. Thus, the objective of this work was to produce a starch-based hydrogel with the insertion of silver nanoparticles in its structure. The hydrogels were prepared considering some parameters such as time and temperature in the gelatinization and retrogradation processes. Structural changes resulting from the incorporation of silver nanoparticles and silver ions were also analyzed. It is noteworthy that the freezing and thawing cycles of the hydrogel are essential for the formation of ice crystals that precede the lyophilization step. Raman spectroscopy and X-ray diffraction techniques were used for molecular and structural characterization, respectively. In addition, the hydrogels were subjected to swelling tests, antimicrobial tests, and morphological characterization by atomic force microscopy and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive detector (EDS), which allowed the identification of the material composition. The results highlighted the importance of crystalline reorganization in the retrogradation process, influenced by freezing and thawing cycles. These cycles allowed the observation of the behavior of amylose and amylopectin molecules, revealing changes in the polymer network of the hydrogel and their relationship with the stability and structural properties of the material. Microbiological tests showed that the hydrogel with silver ions inhibited the growth of *Escherichia coli*, while the hydrogel with silver nanoparticles did not show inhibitory action. The swelling test indicated the water absorption capacity, with emphasis on the hydrogel with commercial AgNP (274%) and synthesized AgNP (222%). In addition, the morphological analysis revealed that the hydrogel has a flat surface with the presence of steps. The results show that the crystalline reorganization, influenced by the freezing and thawing cycles, is essential for the retrogradation and properties of the hydrogel. The action of silver ions conferred an antimicrobial effect against *Escherichia coli*, unlike silver nanoparticles, although the absorption capacity did not demonstrate this functionality. The study contributes to the development of hydrogels with adjustable properties for applications in materials engineering.

Keywords: Nanostructured. X-ray diffraction. Starch. Lyophilization. Raman spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura de amido onde: (a) grânulos; (b) anéis de crescimento; (c) lamelas amorfas e cristalinas; (d) blocos; (e) estrutura dos blocos (f) nanocristais; (g) amilopectina e (h) amilose	21
Figura 2 – Morfologia dos grânulos de diferentes fontes de amido	22
Figura 3 – Representação dos tipos estruturas do amido	23
Figura 4 – Representação do processo de gelatinização do amido	24
Figura 5 – Representação do processo de retrogradação	25
Figura 6 – Diagrama de fases da água	26
Figura 7 – Classificação dos Hidrogéis	31
Figura 8 – Cinética de intumescimento	35
Figura 9 – Difrátograma de raios X do amido mandioca <i>in natura</i>	36
Figura 10 – Representação da montagem experimental para medida do espalhamento RAMAN	38
Figura 11 – Espectros RAMAN do amido de milho em pó e após gelatinização	39
Figura 12 – Fluxograma de desenvolvimento e caracterização do hidrogel... ..	42
Figura 13 – Esquematização de processo de produção do hidrogel.	43
Figura 14 – Difrátômetro de raios X modelo ULTIMA IV da marca Rigaku.	47
Figura 15 – Interior do Microscópio de Força Atômica (AFM)	48
Figura 16 – Espectrômetro RAMAN, modelo Bruker MultiRam, onde: a) compartilhamento do detector de Ge resfriado com nitrogênio líquido; b) compartimento dos componentes eletrônicos; c) compartimento óptico; d) reservatório de Nitrogênio líquido e e) porta amostras.....	49
Figura 17 – Hidrogéis de (a) amido <i>in natura</i> , (b) amido com AgNP e (c) amido com nitrato de prata.	51
Figura 18 – Hidrogéis com a inserção de AgNP: a) 600µL e b) 1200 µL.	52
Figura 19 – Hidrogéis com nitrato de prata em diferentes quantidades: a) 0,05g e b) 0,15g	52
Figura 20 – Espectros RAMAN do amido <i>in natura</i> e do hidrogel (liofilizado) na região de 3500 cm ⁻¹ a 1200cm ⁻¹	55
Figura 21 – Espectros RAMAN do amido <i>in natura</i> e do hidrogel (liofilizado) na região de 1150 cm ⁻¹ a 800cm ⁻¹	56

Figura 22 – Espectros RAMAN do amido <i>in natura</i> e do hidrogel (liofilizado) na região de 800 cm^{-1} a 200 cm^{-1}	57
Figura 23 – Espectros RAMAN na região de 3500 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , do compartilhado do hidrogel liofilizado, AgNP 600 μL e 1200 μL	58
Figura 24 – Espectros RAMAN na região de 1150 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , do compartilhado do hidrogel liofilizado, AgNP 600 μL e 1200 μL	59
Figura 25 – Espectros RAMAN na região de 800 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , do hidrogel liofilizado e AgNP 600 μL e 1200 μL	60
Figura 26– Espectros RAMAN do hidrogel puro e com AgNO_3 (0,05g e 0,15g) na região de 3400 cm^{-1} a 200 cm^{-1}	61
Figura 27 – Morfologia dos hidrogéis com AgNP e com nitrato de prata por Microscopia de Força Atômica: a) AgNP b) AgNO_3	61
Figura 28 – Micrografia do hidrogel puro com magnificações de: a) 40x b) 1000x e c) 5000x.....	63
Figura 29 – Micrografia do hidrogel com inserção de AgNP, com magnificações de: a) 40x b) 1000x e c) 3000x.....	65
Figura 30 – Espectro EDS da área analisa do hidrogel com AgNP. Encarte: imagem da área analisada	66
Figura 31 – Micrografia do hidrogel com inserção de AgNO_3 , com magnificações de : a) 40x b)1000x e c)3000x.....	67
Figura 32 – Espectro EDS da área analisa do hidrogel com AgNP. Encarte: imagem da área analisada	68
Figura 33 – Difratomogramas do amido <i>in natura</i> e dos materiais formados após todas as etapas e períodos de processamento (gelatinização, retrogradação e liofilização).....	69
Figura 34 – Difratomogramas do amido <i>in natura</i> e da matriz do hidrogel puro. As posições dos principais picos do amido de mandioca estão identificadas como padrão	71
Figura 35 – Difrátograma do amido de mandioca e deconvolução das contribuições cristalina e amorfa após subtração do background	72
Figura 36 – Difratomogramas da matriz de amido liofilizado e do material com AgNP	72
Figura 37 –Difrátogramas da matriz do hidrogel puro e com AgNP	73

Figura 38– Difractogramas da matriz do hidrogel puro e com AgNO ₃	73
Figura 39 – Difractogramas da matriz Do hidrogel puro e com AgNP e AgNO ₃ . 74	
Figura 40 – Grau de intumescimento dos hidrogéis.....	75
Figura 41– Halos de inibição frente a cepa <i>Escherichia coli</i> (a) hidrogel com AgNO ₃ (b) hidrogel com AgNO ₃	77
Figura 42 – Halos de inibição frente a cepa <i>Escherichia coli</i> (a) hidrogel com AgNP1200 μL (b) hidrogel AgNP 50nm.....	77

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Percentuais de amilose e amilopectina para diferentes fontes.....	21
Quadro 2 – Temperatura de gelatinização para diferentes fontes de amido	24
Quadro 3 – Produção de hidrogel com diferentes materiais suportados	33
Quadro 4 – Principais reagentes para preparação dos materiais.....	41
Quadro 5 – Composição do espectro Raman e suas atribuições.....	53
Quadro 6 – Comparativo do estudo e literatura	55
Quadro 7 – Comparativo do estudo e literatura	56
Quadro 8 – Comparativo do estudo e literatura	57
Quadro 9 – Comparativo do estudo e literatura	58
Quadro 10 – Comparativo do estudo e literatura	53
Quadro 11 – Comparativo do estudo e literatura	60
Quadro 12 – Análise microbiológica dos hidrogéis frente às bactérias <i>Escherichia coli</i>	76

LISTA DE ABREVIATURAS

°C – Graus Celsius

nm – Nanômetro

mL- Mililitro

min- Minutos

h- Horas

µL- Micrograma por litro

mmHg- Milímetros de mercúrio

LISTA DE SIGLAS

Ag – Prata

AFM – Microscopia de força atômica

AgNP– Nanopartículas de prata

AgNO₃ – Nitrato de prata

DRX – Difração de Raios X

EDS– Espectroscopia de energia dispersiva

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	19
3.1 Amido.....	19
3.1.1 Estrutura Química.....	19
3.1.2 Gelatinização do amido.....	23
3.1.3 Retrogradação do amido.....	25
3.1.4 Liofilização.....	26
3.2 Hidrogéis.....	30
3.2.1 Hidrogéis como suporte	31
3.2.2 Nanopartículas de prata	32
3.3 Técnicas de caracterização dos hidrogéis.....	33
3.3.1.1 Comportamento de inchamento dos hidrogéis.....	33
3.3.1.2 Difração de Raios X.....	35
3.3.1.3 Espectroscopia RAMAN.....	37
3.3.1.4 Microscopia de força Atômica.....	39
3.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	40
4 MATERIAS E MÉTODOS.....	41
4.1 Materiais.....	41
4.2 Metodologia de Desenvolvimento do Trabalho.....	41
4.3 Metodologia de desenvolvimento do Hidrogel.....	43
4.3.1 Processo de gelatinização e retrogradação.....	44
4.3.2 Liofilização.....	44
4.3.3 Nanopartículas de prata e Nitrato de prata.....	45
4.4 Métodos de caracterização.....	45
4.4.1 Intumescimento dos hidrogéis.....	46
4.4.2 Difração de Raios X.....	46
4.4.3 Microscopia de Força Atômica.....	47

4.4.4 Microscopia eletrônica de Varredura e Espectroscopia energia dispersiva.....	48
4.4.5 Espectroscopia RAMAN.....	49
4.4.6 Teste antimicrobiano para Escherichia coli.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1 Aspecto dos Hidrogéis produzidos.....	51
5.2 Espectroscopia Raman.....	53
5.3 Microscopia de força atômica.....	61
5.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	62
5.5 Difração de Raios X.....	68
5.6 Teste do intumescimento do hidrogel.....	75
5.7 Teste antimicrobiano.....	76
6 CONCLUSÕES.....	78
6 PERSPECTIVAS.....	80
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

Biopolímeros são polímeros formados na natureza durante o ciclo de alguns organismos, envolvendo processos catalisados por enzimas e crescimento das cadeias por reações de polimerização. Os polissacarídeos, como amido e celulose, desempenham um papel crucial em comparação com os polímeros derivados de recursos fósseis, devido a sua origem proceder de fontes renováveis e biodegradáveis (BRITO *et al.*, 2011).

Hidrogéis são materiais porosos formados por polímeros naturais, sintéticos ou híbridos, com estrutura tridimensional interligada, capazes de absorver e reter grandes volumes de água sem se dissolver ou perder a integridade estrutural (RAMANAN *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2020).

A formação do hidrogel envolve as etapas de gelatinização, retrogradação e liofilização. A liofilização consiste no congelamento do material aplicado pela remoção do solvente, geralmente água, por sublimação, preservando sua macroestrutura (Marques, 2008).

Segundo Yang (2019), hidrogéis tradicionais, sintetizados a partir de polímeros derivados do petróleo, apresentam limitações de aplicação e impactos ambientais, enquanto a incorporação de polímeros naturais, como o amido, pode aprimorar suas propriedades, permitindo modificações que melhoram a biocompatibilidade, biodegradabilidade, solubilidade e temperatura de gelatinização. Nesse contexto, os hidrogéis de fontes naturais, como os sintetizados a partir do amido de mandioca, têm se destacado nos últimos anos devido à presença de grupos reativos em sua estrutura, os quais possibilitam modificações químicas para atingir as propriedades desejadas (ONITA, 2016; YAHIA, 2015). Além disso, as nanopartículas de prata (AgNP) figuram entre as mais pesquisadas, por apresentarem diversas características que permitem uma ampla gama de aplicações em diferentes áreas (ZHANG *et al.*, 2016; GUDIKANDULA; MARINGANTI, 2016).

O interesse na síntese de AgNP deve-se a essa ampla faixa de aplicações, como em áreas de biossensores antibacterianos, antifúngicos e antimicrobianos (CARO *et al.*, 2010). Para melhorar as propriedades

antimicrobianas nos materiais, o uso das nanopartículas de prata é muito útil, pois têm efeito bactericida para uma vasta gama de microrganismos, além de apresentar baixa toxicidade.

Diante do exposto, este projeto de pesquisa de mestrado teve como objetivo desenvolver um hidrogel à base de amido de mandioca (*Manihot esculenta*) com a inserção de nanopartículas de prata em sua matriz, investigando as diferentes etapas do processo de formação do hidrogel, sendo justificado pela necessidade de criar um suporte eficiente para essas nanopartículas, explorando as vantagens do amido de mandioca como uma alternativa viável em função de sua ampla disponibilidade comercial, baixo custo, renovabilidade e potencial para aplicações sustentáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

A pesquisa tem como objetivo geral produzir um hidrogel a base de amido com a inserção de nanopartículas de prata na sua estrutura.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar do hidrogel, com relação aos principais parâmetros de preparação, tais como o tempo, temperatura e relação amido/água;
- b) Investigar o comportamento das etapas de gelatinização, retrogradação e liofilização, com a inserção das nanopartículas de prata e nitrato de prata no hidrogel;
- c) Avaliar o potencial de microbiológico do hidrogel.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem o propósito de abordar os assuntos considerados fundamentais das principais características dos materiais e sua preparação, além das principais técnicas de análises que devem ser usadas para realizar a presente pesquisa.

3.1 Amido

O amido é um polímero de origem natural, biopolímero, que pode ser encontrado em diversas espécies vegetais como milho, trigo, arroz, batata, mandioca e outras raízes e tubérculos, mas também podem ser modificados. Os nativos, assim como os modificados, possuem diversas aplicações na indústria de alimentos naturais e processados, como adesivos, ligas, filmes, géis, espessantes e absorventes de umidade (FRANCO; DEMIATE; ROCHA, 2008). Os grânulos de amido oriundos de diferentes matrizes podem variar o tamanho entre 1 e 100 μm e sua morfologia, que pode ser esférica, poligonal e lenticular.

3.1.1 Estrutura Química

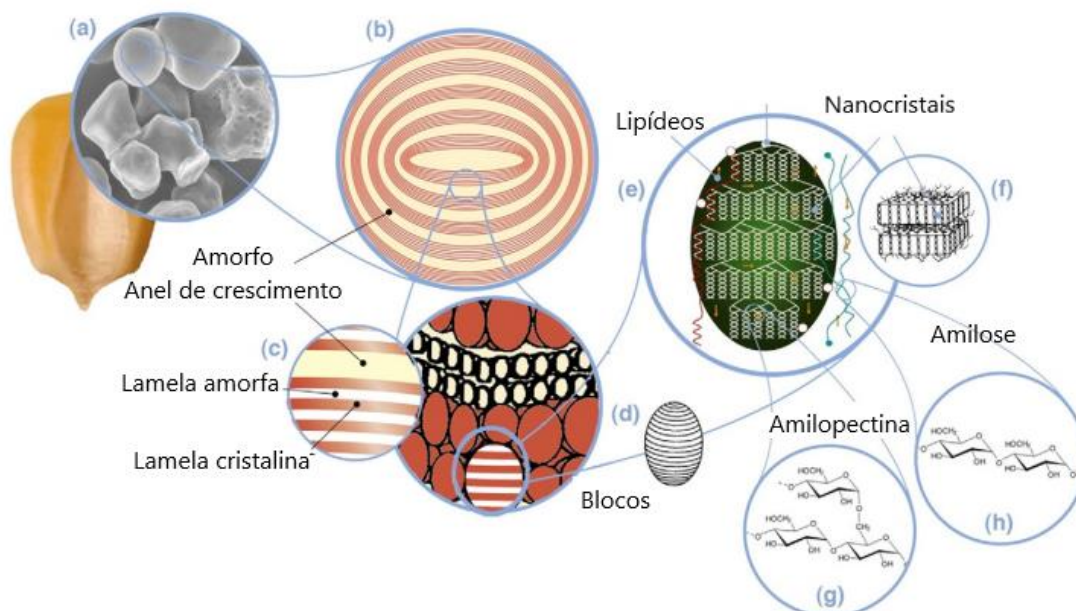
O amido é composto por duas macromoléculas constituídas por dois polissacarídeos, que são homopolímeros de D-glicose, amilose e amilopectina. A maioria dos amidos tem uma composição de aproximadamente 75% de amilopectina, com uma conformação semicristalina e 25% de amilose em estado amorfo. O grânulo de amido é menos organizado por possuir várias estruturas de amilose enoveladas, e neles estão os redutores das amilopectinas, em um ponto central chamado de *hilum* (DENARDIN; SILVA, 2009; WANG; COPELAND, 2013).

A amilose e a amilopectina tem cadeias que se organizam do centro para a superfície, à medida que há um afastamento do *hilum*, permite a adição de mais resíduos de glucose que aumentam a amilopectina (WANG; COPELAND, 2013). Os anéis de crescimento semicristalinos são constituídos de blocos, e

assim diminuem sua largura à medida que se afastam do centro. O tamanho e a organização dos blocos afetam justamente a resistência do amido a gelatinização e digestão (WANG; COPELAND, 2013). Contudo, as regiões amorfas estão presentes no centro do grânulo, e nos anéis de crescimento amorfos e lamelas amorfas dentro dos anéis de crescimentos semicristalinos. As regiões cristalinas estão nas lamelas cristalinas dentro dos anéis semicristalinos, conforme mostrado na Figura 1 (a) e 1 (b).

A estrutura da amilose é constituída por uma molécula de cadeia linear, formada por unidades de anidroglicose com ligações glicosídicas α - 1,4, com ramificações muito baixas em ligações α - 1,6. É considerada linear por ter susceptibilidade em sofrer hidrólise pela enzima β -amilase pura, a qual é capaz de quebrar somente a ligações do tipo α - 1,4. Entretanto, a amilopectina tem uma estrutura com uma molécula de cadeia não linear, mais ramificada e formada por duas ligações glicosídicas α -1,4 nas cadeias curtas, ligadas por α -1,6, formando uma estrutura ramificada entre grupos de hidroxilas, de uma cadeia de glicose com o carbono 6 da glicose de outra cadeia, exposta na Figura 1 (CORRE *et al.*,2010).

Figura 1 – Representação da estrutura de amido onde: (a) grânulos; (b) anéis de crescimento; (c) lamelas amorfas e cristalinas; (d) blocos; (e) estrutura dos blocos (f) nanocristais; (g) amilopectina e (h) amilose



Fonte: Adaptado de Corre *et.al.* (2010)

Devido à variabilidade na origem do amido, é possível observar diferenças nas proporções de amilose e amilopectina. A proporção desses componentes nas diferentes fontes influencia a capacidade de formação de géis, cor e textura. A pasta obtida do amido de mandioca resulta em um gel com aumento de viscosidade e menor opacidade (WURZBURG,1996). Conforme mostrado no quadro 1, essas variações nas espécies vegetais resultam em diferentes proporções amilose e amilopectina.

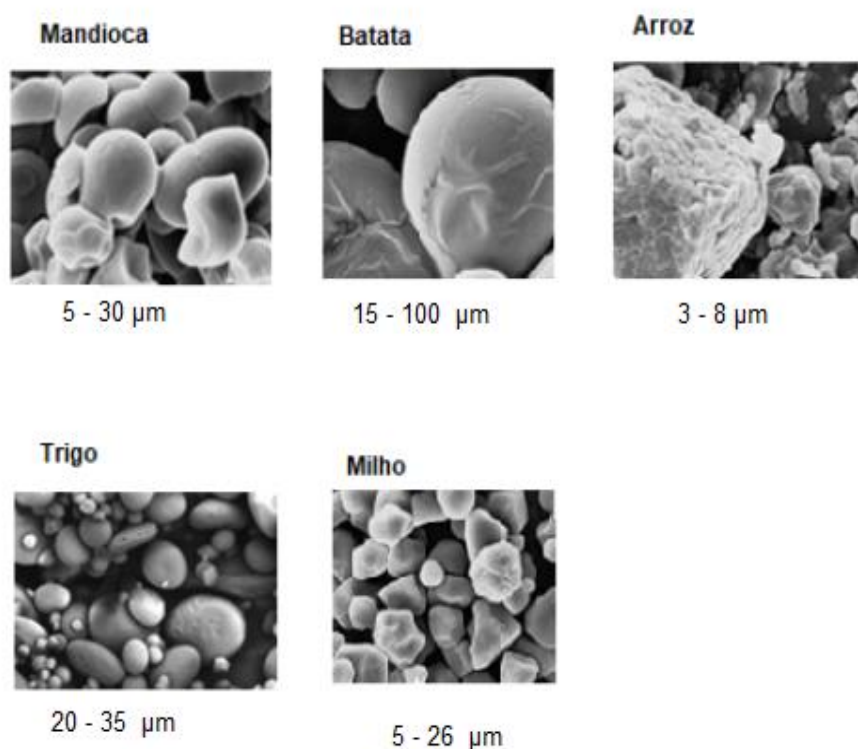
Quadro 1 – Percentuais de amilose e amilopectina para diferentes fontes

Fonte	Amilopectina (%)	Amilose (%)
Mandioca	76-84	16-24
Batata	77-82	18-23
Trigo	76-80	20-24
Milho	72-75	25-28
Arroz	70-75	25-30

Fonte: Adaptado de Bobbio (2001)

O amido pode ser encontrado em sementes, raízes e tubérculos, e sua morfologia varia conforme a fonte de origem. Os grânulos de amido apresentam diâmetros que podem variar de 1 a 100 μm e suas formas podem ser esféricas, ovais ou poliédricas, dependendo da planta (TEIXEIRA, 2007). Essa diversidade morfológica reflete as características específicas de cada fonte, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Morfologia dos grânulos de diferentes fontes de amido



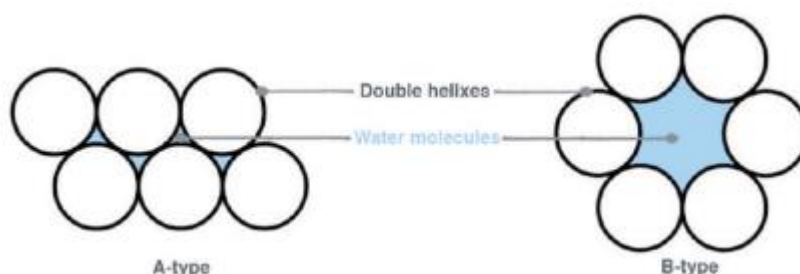
Fonte: Adaptado de Teixeira (2007)

A estrutura cristalina é caracterizada com base no perfil do difratograma obtido por difração de raios X, sendo classificada em três tipos: tipo A, tipo B e tipo C.

Segundo Corre *et al.* (2010), as estruturas do tipo A são compactas, com moléculas de água entre as camadas de dupla hélice. O tipo B tem uma estrutura mais aberta, com as moléculas de água retidas principalmente na cavidade central, formada por seis duplas hélices, ilustrado na Figura 3. Já a estrutura tipo

C é uma combinação dos tipos A e B, em que o tipo B está no centro do grânulo e o tipo A o envolve externamente.

Figura 3 – Representação dos tipos estruturas do amido



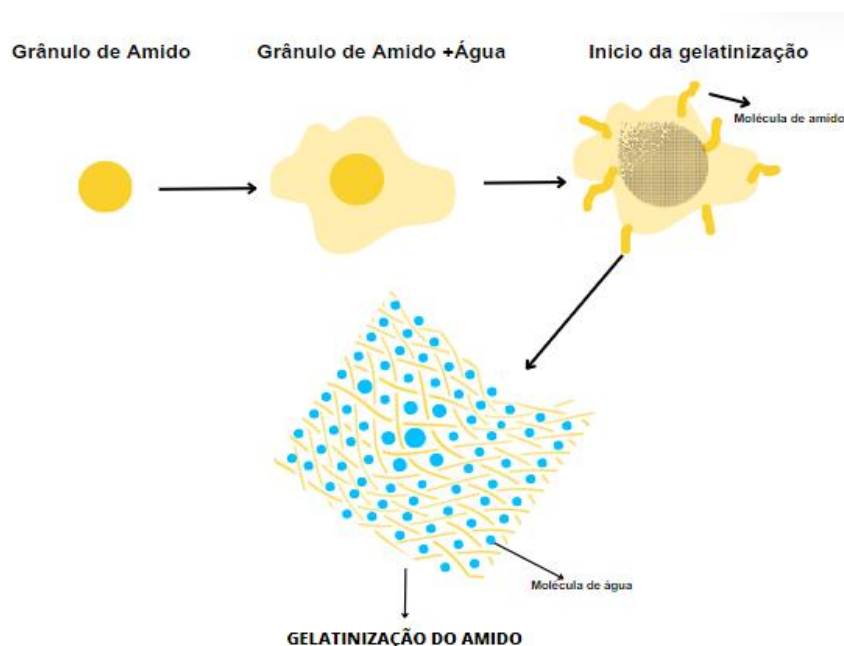
Fonte: Corre *et al.* (2010)

Dessa forma, influenciam os processos de gelatinização, retrogradação e degradação, os quais serão explicados a seguir.

3.1.2 Gelatinização do amido

Os grânulos de amido não são solúveis em água fria, mas quando em contato com a água aquecida os grânulos incham ligeiramente, devido à absorção e difusão, podendo reter pequenas quantidades de água (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Com isso, quando os grânulos de amido são aquecidos em contato com a água, ocorre o aumento em volume e consequente hidratação. Eles incham irreversivelmente levando à perda da organização estrutural, no fenômeno denominado gelatinização. Tal transformação ocorre em presença de água entre 55°C e 80°C, dependendo da fonte de amido. Com isso, a estrutura cristalina é rompida, com um relaxamento entre as ligações de hidrogênio e moléculas de água (SOARES, 2003). Os grupos hidroxilas da amilose e amilopectina interagem com as moléculas de água, ocorrendo um aumento no tamanho dos grânulos, iniciando o movimento intenso de vibração molecular. Dessa forma, ocasionando o rompimento das pontes de hidrogênio e por consequência da ordem molecular, liberando para a fase aquosa a amilose, dando início ao processo de gelatinização. A Figura 4 ilustra de forma geral e simplificada as transformações do grânulo de amido quando em contato com a água aquecida durante o processo de gelatinização.

Figura 4 – Representação do processo de gelatinização do amido



Fonte: Autora (2025)

Devido às diferentes fontes de amido, é importante conhecer a temperatura de gelatinização, que, em geral, é mais baixa para raízes e tubérculos, conforme mostrado no Quadro 2.

Quadro 2 – Temperatura de gelatinização para diferentes fontes de amido

Fontes de amido	Temperatura de gelatinização (°C)
Mandioca	58-70
Batata	56-66
Trigo	52-63
Milho	62-72
Arroz	61-77

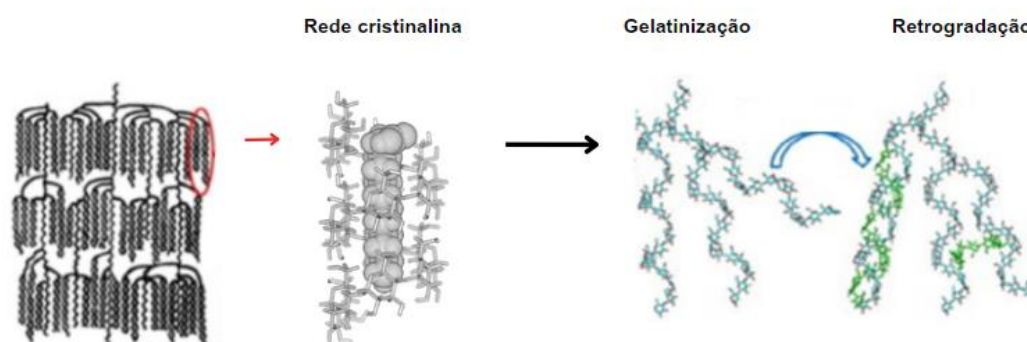
Fonte: Adaptado de Bobbio (2001)

3.1.3 Retrogradação do amido

A retrogradação ocorre após o amido ser gelatinizado ocorrendo o processo de resfriamento, com a redução da temperatura as moléculas de amido perdem energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, com isso as cadeias começam a reassociar-se em um estado ordenado. Quando ocorre a reassociação tem-se a formação de simples e duplas hélices, resultando na formação de zonas de junção entre as moléculas, formando as redes cristalinas (Xu *et al.* 2013), conforme mostrado na Figura 5. Com as redes cristalizadas a viscosidade da pasta aumenta convertendo-se para um sistema viscoelástico turvo e com um gel opaco, em que, pode ocorrer a precipitação de cristais insolúveis de amido que leva a separação de fases. Com a forte interação das cadeias entre si pode promover a saída da água do sistema, sendo essa expulsa por um processo chamado de sinérese (ROSICKA-KACZMAREK, JUSTYNA *et al.*, 2017).

A retrogradação é um fenômeno complexo e varia de acordo com diversos fatores como: pH, fonte do amido, temperatura, tempo de armazenamento, presença de outros componentes, condições do processamento e influência da retrogradação é observada pela textura do material (TEXEIRA, 2007).

Figura 5 – Representação do processo de retrogradação



Fonte: Adaptado de Xu *et al.* (2013)

O ciclo de congelamento é essencial após a finalização da retrogradação. O congelamento rápido gera pequenos cristais de gelo uniformes, preservando a estrutura cristalina reorganizada durante a retrogradação. A formação de cristais menores facilita a remoção uniforme da água por sublimação, além de garantir a estabilidade e a textura do hidrogel durante a liofilização (RIBEIRO, 2012).

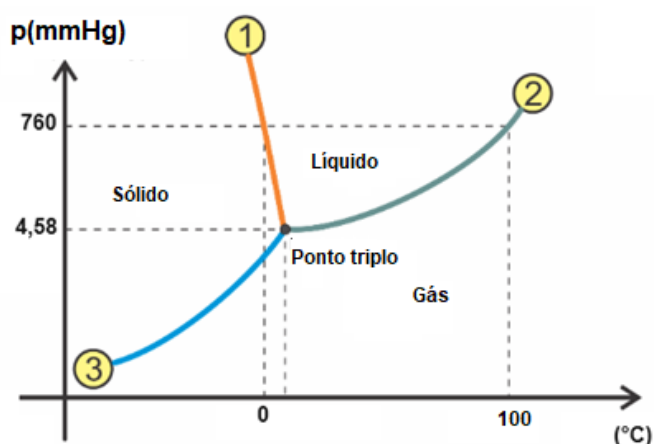
3.1.4 Liofilização

A liofilização é uma técnica simples que pode ser aplicada no processo de transformação de um sistema, na qual o material é congelado e o solvente (água) é removido por sublimação, permitindo a conservação da macroestrutura do material (MARQUES, 2008).

O diagrama de fases da água permite avaliar o seu estado físico em sólido, líquido ou gasoso.

A liofilização é realizada em temperaturas abaixo do ponto de congelamento da água e em pressão abaixo de 5mmHg. Isso ocorre para permitir que a água congelada no produto seja removida por sublimação, passando diretamente do estado sólido (gelo) para o estado gasoso (vapor), sem passar pelo estado líquido, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Diagrama de fases da água



Fonte: Adaptado de Ribeiro (2012)

De forma geral, o processo de liofilização consiste em três etapas: congelamento, secagem primária e secagem secundária.

A etapa de congelamento é de suma importância no processo de liofilização, que deve ser realizada previamente. Na etapa de congelamento é possível definir a formação, a distribuição dos tamanhos, e a conexão entre as redes de poros da camada seca formada após a sublimação da água. (KUNAL *et al.*, 2015)

De acordo com Ribeiro (2012), existem duas formas de congelamento que orientam as etapas seguintes da liofilização: o congelamento lento, que resulta na formação de grandes cristais de gelo, facilitando uma passagem rápida de calor quando aplicada a sublimação, essa dimensão maior confere ao produto um aspecto grosseiro e esponjoso. Ao apresentar poros maiores na superfície, a sublimação é facilitada contendo uma fácil reidratação posterior, ao mesmo tempo, a sua distribuição pode tornar a sublimação mais lenta e difícil. Além de que, por ter cristais maiores, pode danificar a estrutura do produto. Em contrapartida, o congelamento rápido resulta em pequenos cristais de gelo, em que o produto é rapidamente resfriado a uma temperatura abaixo do favorável ao desenvolvimento de microrganismos e reações enzimáticas de degradação. Os pequenos cristais de gelo dificultam a passagem da corrente de calor no processo de sublimação, resultando em uma secagem mais demorada. Porém, esse tipo de congelamento deve ser mais indicado para o processo, por conta do tamanho dos cristais, não havendo uma perturbação, evitando danos estruturais e preservando a característica do produto (RIBEIRO, 2012).

O ciclo de congelamento e descongelamento é uma técnica versátil utilizada em diversas áreas da ciência e da indústria para preservar, analisar ou manipular amostras e materiais de diversas maneiras. O processo é cuidadosamente controlado para garantir que as amostras não se deteriorem durante o congelamento ou descongelamento, e isso é fundamental para o processo de produção do hidrogel. No processo de retrogradação os ciclos de congelamento impedem que haja a recuperação parcial da estrutura molecular, o rearranjo cristalino é inibido quando ocorre a reorganização cristalina das moléculas de amilose e amilopectina (KUNAL *et al.*, 2015).

A sublimação é um fenômeno endotérmico, no qual o calor deve ser fornecido ao sistema, obtido por condução, radiação ou um combinado de convecção/radiação e condução/radiação (CAVALCANTE, 2016).

O material é submetido à liofilização previamente congelado. Na etapa de secagem primária a água é removida através do processo de sublimação, uma vez que a pressão é reduzida abaixo da pressão de vapor do solvente utilizado (água). Desse modo, cerca de 90% da água é eliminada, gerando assim um produto com apenas 10% de umidade, estruturalmente seco e intacto. Sendo de extrema importância o controle da temperatura e a pressão (JUNIOR, 2020; MARQUES, 2016).

A fim de otimizar o processo de desidratação nesta etapa, diminui-se o tempo de sublimação e aumenta a velocidade de remoção da água, evitando que haja a formação de cristais de gelo que possam alterar a estrutura do material (CAVALCANTE, 2016).

Ao sublimar, as moléculas de vapor d'água carregam um valor considerável de calor latente, sendo a temperatura do produto congelado reduzida. Caso não haja nenhuma fonte de calor externo durante o processo, a pressão aplicada pode acabar se igualando a pressão de vapor do solvente. Assim, o produto não passa imediatamente para a fase gasosa, mas sim para a fase líquida. (CAVALCANTE, 2016).

O calor fornecido não pode ser aumentado livremente, devido a existência de certas condições limites que devem ser obedecidas durante esse processo. A limitação é a temperatura máxima que o produto seco pode aguentar sem sofrer perda da bioatividade, mudança de coloração, reações físico-químicas e mudanças estruturais. Essa etapa retira entre 80 a 90% da umidade, presente no caso de alimentos, caso haja uma falha no processo pode levar à presença de água no estado líquido, o produto pode conter formação de bolhas e aparência comprometida. (YAMAGUCHI *et al.*, 2017).

A interface de sublimação é definida como a superfície entre a substância sólida que está sublimando, passando para o estado gasoso, e o meio adjacente. Nessa região as moléculas ou partículas individuais da substância sólida transitam para o estado gasoso, resultando em uma interface que é dinâmica,

pois as moléculas da substância sólida continuam a sublimar enquanto as condições de pressão e temperatura forem mantidas.

De forma geral, a estabilidade do produto está diretamente ligada à temperatura máxima que a camada congelada pode tolerar sem sofrer danos durante a secagem primária. Só é possível realizar secagem secundária quando a interface de sublimação não existir mais (MARQUES, 2016).

A presença de oxigênio pode desempenhar um papel crítico na estabilidade do produto. Isso se aplica especialmente a produtos que são sensíveis à oxidação, deterioração ou degradação causada pela exposição ao oxigênio atmosférico. Nesses casos, é comum adotar medidas para minimizar a presença de oxigênio utilizando recipientes fechados à vácuo.

A secagem secundária ocorre após a retirada de todo o gelo na etapa de liofilização, na qual o material continua retendo uma quantidade residual de água não livre em sua forma líquida, em torno de 5% a 10% do total de água, no caso de alimentos. É necessário manter o produto no liofilizador sob vácuo de duas a seis horas a uma temperatura de 20 a 60°C para que esse processo seja finalizado (KONING, 2016).

Durante o processo de liofilização ideal, apenas a água congelada deve ser removida pelo processo de sublimação. Já a água que não foi congelada, ligada a estrutura, deve ser retirada por dessorção. A água de forma não livre pode ser dessorvida em uma secagem primária (RIBEIRO, 2012).

No caso dos hidrogéis, a liofilização é amplamente utilizada para preservar sua estrutura porosa e melhorar sua estabilidade para diversas aplicações, como biomateriais e materiais nanoestruturados.

3.2 Hidrogéis

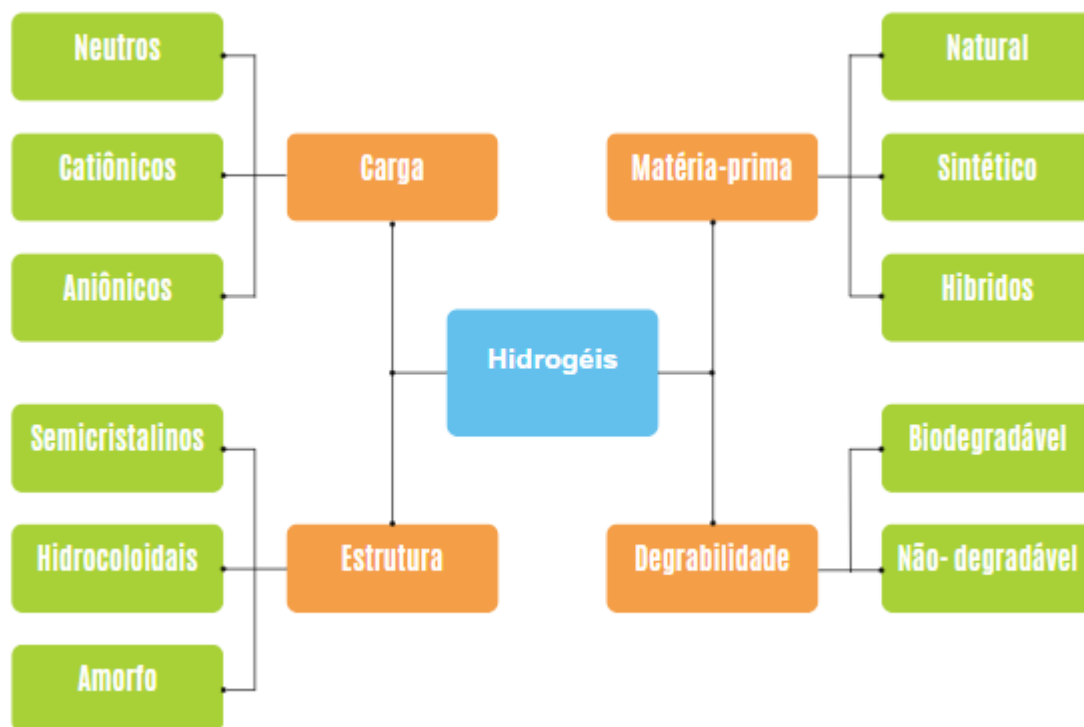
De acordo com Peppas *et al.* (2000), hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais com capacidade de absorver grandes quantidades de água, e essas estruturas podem ser formadas por diferentes tipos de entrecruzamentos entre cadeias. As redes apresentam ligações covalentes produzidas através de reações de um ou mais monômeros. Reticulações físicas devido à interação de segunda ordem entre as cadeias poliméricas, incluindo associações de ligações de hidrogênio e fortes interações de Van der Waals entre cadeias.

A utilização de polímeros naturais como polissacarídeos, para preparação dos hidrogéis vem recebendo muita atenção, devido a sua biocompatibilidade, hidrofiliabilidade, biodegradabilidade e não toxicidade (ONITA, 2016; YAHIA, 2015). Além disso, são comumente utilizados, devido a presença de grupos reativos na sua estrutura, que permite sua modificação química para atingir as propriedades desejadas.

Hidrogéis são definidos como redes cristalinas tridimensionais hidrofílicas que, ao entrarem em contato com água ou soluções aquosas, possuem a capacidade de absorver e reter grandes volumes de líquido, inchando até centenas de vezes em relação à massa da rede polimérica na forma seca, devido à presença de grupos funcionais hidrofílicos em sua estrutura (ABD EL-MOHDY *et al.*, 2016).

Os hidrogéis podem ser amorfos ou semicristalinos, podendo ser classificados como naturais ou sintéticos dependendo da natureza do polímero constituinte. A presença de diferentes tipos de ligações ou interações intermoleculares também definem uma classificação importante para os hidrogéis. A Figura 7 representa de forma esquemática as principais classificações dos hidrogéis de acordo com trabalhos descritos na literatura.

Figura 7 – Classificação dos Hidrogéis



Fonte: Adaptado de Ullah *et.al.* (2015)

3.2.1 Hidrogéis como suporte

Os hidrogéis como suporte são diversificados e abrangem diversas áreas, desde aplicações médicas até a engenharia de tecidos e a indústria de alimentos. Também são utilizados para suporte para sistemas de liberação controlada de medicamentos, podem incorporar agentes terapêuticos e liberá-los de maneira controlada ao longo do tempo. Em biossensores os hidrogéis podem servir como suporte para imobilização de biomoléculas, como enzimas ou anticorpos. Suporte para cultivo de células em ambientes laboratoriais, fornecendo um substrato tridimensional que se assemelha ao ambiente natural das células, permitindo assim o estudo mais representativos de comportamento celular. Os hidrogéis catalíticos podem ser utilizados em síntese orgânica,

purificação de produtos químicos e outras aplicações de catálise (ALMEIDA, 2010).

3.2.2 Nanopartículas de prata

Atualmente o desenvolvimento de tecnologias para a criação de novos materiais nanoestruturados tem recebido enorme destaque na área científica, devido as suas aplicações (ZHANG *et al.*, 2005). Dentre os materiais nanoestruturados, as nanopartículas de prata AgNP encontram-se entre as mais pesquisadas devido as propriedades específicas, como tamanho, forma, estabilidade, propriedades óticas e elétricas (GUDIKANDULA; MARINGANTI, 2016). O interesse na síntese de AgNP está em sua ampla faixa de aplicação, como em áreas de fibras, componentes eletrônicos, antibactericida, antifúngica, antimicrobiano entre outros (CARO *et al.*, 2010).

As nanopartículas de prata (AgNP) possuem propriedades condutoras, elétricas e térmicas, e sua utilização requer a construção de sistemas químicos integrados, que funcionam como suporte para as nanopartículas. Os polímeros são suportes mais comuns, com isso, a incorporação de nanopartículas em uma rede de polímeros reticulados (hidrogel), produz nanocompósitos de hidrogéis híbridos condutores com propriedades aprimoradas. (GARCÍA-ASTRAIN *et al.*, 2015). Além disso, os métodos para a redução química por co-precipitação e estabilização com polímeros, produz nanopartículas com distribuição de tamanho reduzida. Contudo, as redes de hidrogéis facilitam a dispersão e estabilização das AgNP, sem elevada formação de agregados, melhorando as propriedades mecânicas dos hidrogéis (DEEN; CHUA, 2015)

O Quadro 3, a seguir, lista alguns trabalhos cujo objetivo é utilizar amido de mandioca para produção de hidrogel a partir de diferentes materiais.

Quadro 3 – Produção de hidrogel com diferentes materiais suportados

Material suportado	Característica do material	Referencias
Ácido acrílico peroxisulfato de potássio e acrimalina	Hidrogel para portadores de carbendazim para liberação de água controlada	(BAI <i>et al.</i> , 2015)
Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO)	Hidrogel para potencial utilizado em aplicação antibacteriana em água contra as bactérias <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i>	(NAMAZI HASANI; YADOLLAHI, 2019)
Tratamento de aquecimento a seco por DHT	Hidrogel para preparação em impressão 3D	(MANIGLIA <i>et al.</i> , 2020)

Fonte: Autora (2025)

3.3 Técnicas de caracterização de hidrogéis

3.3.1.1 Comportamento de inchamento dos hidrogéis

Os hidrogéis mesmo insolúveis em água tem como principal característica a absorção de água, devido a sua estrutura de rede tridimensional. Quando exposto em meio aquoso ocorre mudança de volume, promovendo propriedades de absorção e capacidade única de transporte de água (WANG *et al.*, 2013).

A presença de água na superfície dos hidrogéis reduz a energia livre interfacial em ambiente fisiológico, aprimorando sua propriedade biológica. No processo de inchamento, as primeiras moléculas de água hidratam os grupos hidrofílicos, assim que a hidratação é concluída a força osmótica de cadeias reticuladas permite que a rede absorva mais água. Esse intumescimento é adicional e se opõem pela presença de reticulações covalentes ou físicas por

meio da força elástica de retração da rede, assim o balanço das forças de retração e da diluição infinita estabelece um nível de equilíbrio de intumescimento (OTTENBRITE *et al.*, 2010).

A cinética de intumescimento de hidrogéis, pode ser determinada pela taxa que a água pode difundir na estrutura do hidrogel, o que depende do solvente, temperatura da solução e extensão da porosidade. A segunda etapa é consiste na determinação da maneira como as cadeias poliméricas podem relaxar, no lento processo de absorção (OTTENBRITE *et al.*, 2010).

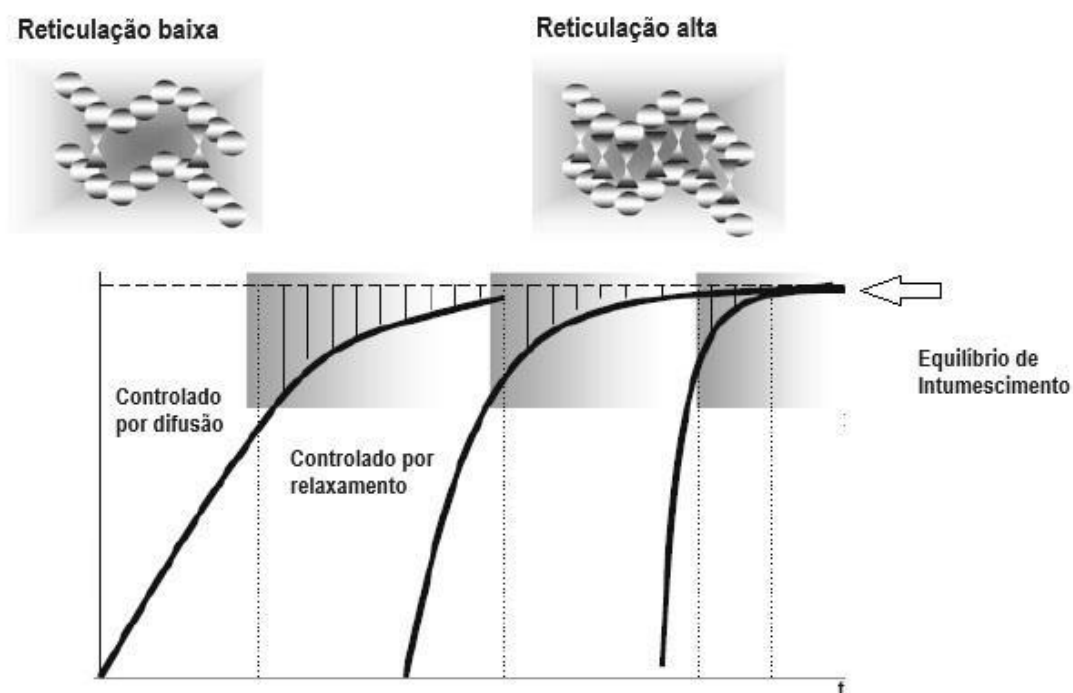
A Figura 8 demonstra a cinética do intumescimento, que ocorre através da reticulação baixa, que indica se a formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas está ocorrendo a uma taxa mais lenta do que o usual. Isso pode ter várias consequências, incluindo a velocidade do intumescimento que é determinada pela taxa a qual o solvente difunde através da matriz polimérica e atinge os sítios disponíveis para a reticulação. Esse controle disfuncional pode resultar em uma expansão gradual do polímero, podendo ter implicações específicas nas propriedades finais do material (OTTENBRITE *et al.*, 2010).

Já alta reticulação é quando o processo de intumescimento é controlado por relaxação, isso significa que a formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas está ocorrendo mais rapidamente do que a difusão do solvente. Assim, a velocidade do intumescimento é determinada principalmente pela capacidade do material em relaxar e se adaptar ao aumento de volume. Com isso, a rápida formação de reticulações cria uma estrutura tridimensional forte e rígida dentro do polímero. Isso faz com que a absorção de solvente seja menos limitante em comparação com a capacidade do material em expandir e relaxar sua estrutura. O resultado é um intumescimento mais rápido e abrupto, com potenciais efeitos nas propriedades finais do material, como resistência e rigidez, dependendo da aplicação específica (OTTENBRITE *et al.*, 2010).

O equilíbrio do intumescimento é o estágio em que o processo atinge sua máxima expansão e a absorção de solvente, resultando em uma estabilidade. Neste ponto, as taxas de absorção do solvente e relaxamento da estrutura polimérica se igualam, criando um equilíbrio entre a quantidade de solvente absorvido e a capacidade do polímero de se expandir e acomodar o solvente. Esse equilíbrio é afetado por vários fatores, como a composição do polímero, o

tipo e a concentração do solvente, além da temperatura e pressão do ambiente (OTTENBRITE *et al.*, 2010).

Figura 8 – Cinética de intumescimento



Fonte: Adaptado de Ottenbrite *et al.* (2010)

3.3.1.2 Difração de Raios X

Na difração de raios X (DRX) é possível distinguir a estrutura cristalina de géis poliméricos. Os géis são normalmente materiais semicristalinos, ou seja, apresentam regiões amorfas e cristalinas. Desse modo, a técnica é usada para mostrar a mudança na cristalinidade após a modificação química. Mesmo esses materiais não apresentando picos de difração bem definidos, devido a sua estrutura semicristalina, é usual a partir da técnica, determinar o grau de cristalinidade dos sistemas. Para tanto, é definida uma relação que pondera as contribuições da região amorfa e a região que apresenta cristalinidade (SOUSA, 2012).

Segundo Leitão (2021), o grau de cristalinidade é calculado quando ocorre a subtração do *background* e a deconvolução da fração amorfa e cristalina.

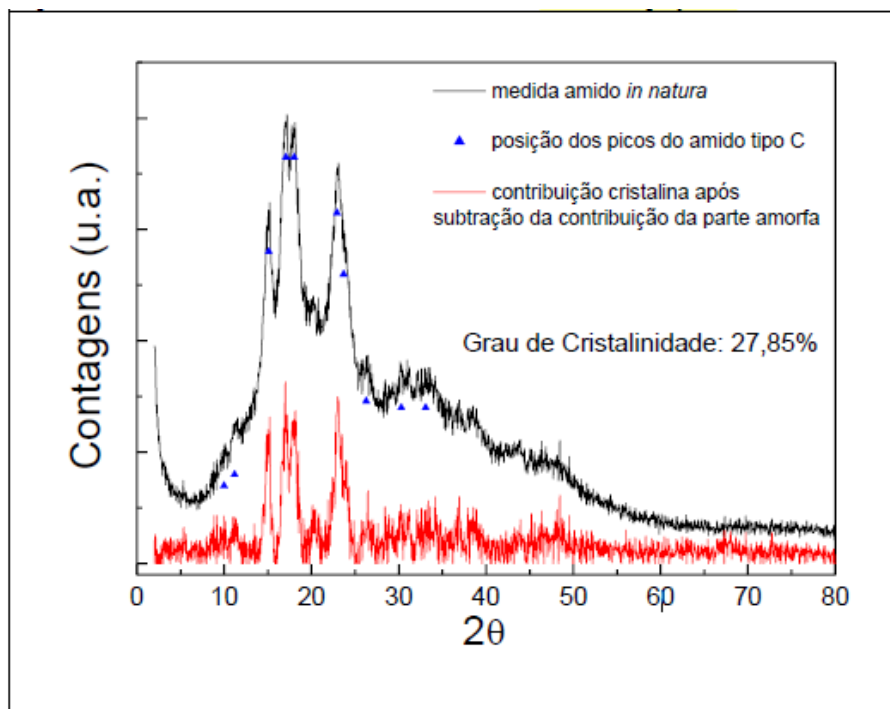
O grau de cristalinidade (Crl) é definido pelo percentual de áreas correspondentes a contribuição da região cristalina e a área total nos difratogramas de acordo com a Equação 1.

$$Crl = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \times 100 \quad (1)$$

onde, A_{cr} é a área cristalina e A_{am} a área amorfa.

A Figura 9 representa, o difratograma do amido de mandioca *in natura* identificando os picos característicos do amido do tipo C, mostrando a contribuição cristalina após correções e subtração de contribuição da parte amorfa.

Figura 9 – Difratograma de raios X do amido mandioca *in natura*



Fonte: Leitão (2021)

3.3.1.3 Espectroscopia RAMAN

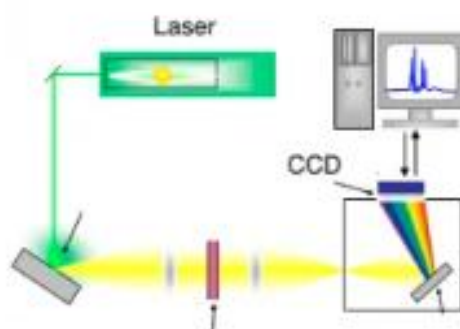
As técnicas espectroscópicas são amplamente empregadas para identificar, caracterizar e elucidar estruturas de moléculas e compostos, além de monitorar e controlar reações químicas. Essas técnicas exploram a capacidade dos átomos e moléculas de absorver ou emitir energia em diferentes regiões do espectro eletromagnético, fornecendo informações detalhadas sobre a composição química e a estrutura cristalina das amostras analisadas.

A espectroscopia RAMAN é uma técnica de espalhamento que se fundamenta no Efeito Raman, descoberto e documentado em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata RAMAN (SILVA *et al.*,2019). Esse efeito se manifesta através da mudança na frequência de uma pequena porção da radiação incidente quando esta é dispersa por moléculas ou estruturas cristalinas (SILVA *et al.*,2019).

O efeito RAMAN resulta do espalhamento de luz, que engloba tanto o espalhamento elástico (Rayleigh), ocorrendo na mesma frequência da luz incidente, quanto o espalhamento inelástico (RAMAN), que ocorre em frequências diferentes devido a vibrações moleculares. O espalhamento RAMAN é aproximadamente um milhão de vezes menos intenso que o espalhamento Rayleigh. Por isso, são necessárias precauções para evitar que o sinal do espalhamento Rayleigh suprima o sinal RAMAN.

Para obter o espectro RAMAN, uma amostra é excitada com um feixe de laser de alta intensidade, e a luz dispersa é então direcionada para um espectrômetro, como mostrado na representação apresentada na Figura 10. O deslocamento RAMAN é a diferença de energia entre a luz incidente e a luz dispersa. No espectro resultante, a intensidade da luz espalhada é plotada no eixo vertical, enquanto o deslocamento RAMAN (cm^{-1}) é representado no eixo horizontal.

Figura 10 – Representação da montagem experimental para medida do espalhamento RAMAN

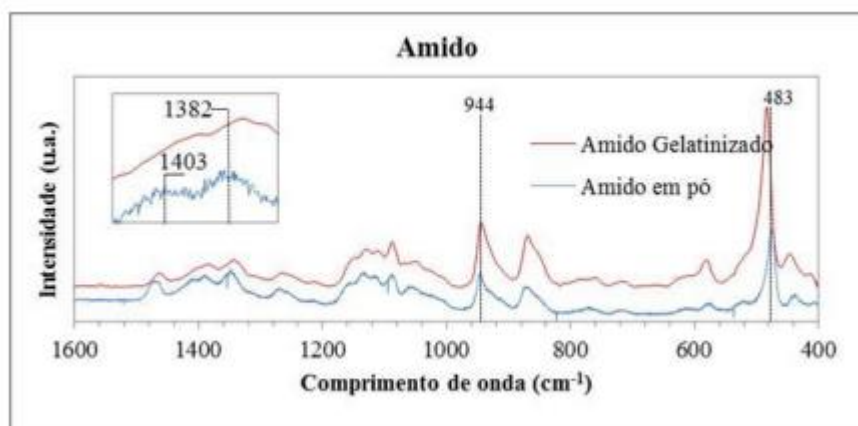


Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2019)

A Figura 11 ilustra os espectros RAMAN do amido de milho antes e após a gelatinização. Conforme descrito por Matos (2017), a faixa do espectro RAMAN entre 1200 e 800 cm^{-1} é caracterizada pelos modos de estiramento das ligações C-O e C-C, além dos modos de deformação C-O-C, que são indicativos da ligação glicosídica na estrutura do amido. Essa região é frequentemente chamada de impressão digital ou região anomérica. Em contraste, as vibrações na faixa de 800 a 400 cm^{-1} estão associadas às deformações das ligações C-C-O e C-C-C.

Além disso, o comprimento de onda destacada na figura em 1382 cm^{-1} , observa-se um modo acentuado de deformação das ligações C-O-H, enquanto em 1403 cm^{-1} , há uma deformação das ligações C-H, com intensidade significativa no pico.

Figura 11 – Espectros RAMAN do amido de milho em pó e após gelatinização



Fonte: Adaptado de Matos (2017)

3.3.1.4 Microscopia de força atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM), originou-se na década de 1980 e representou um avanço significativo na capacidade de absorver e manipular estruturas em escalas nanométricas. Gerd Binnig foi o pioneiro na criação dessa técnica, desenvolvendo um Microscópio de Tunelamento (STM) em 1981, pelo qual recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1986. O STM permitiu a visualização de superfícies com resolução atômica, mas tinha limitações, especialmente quando se tratava de amostras não condutoras.

Em 1986, Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber conceberam a ideia da Microscopia de Força Atômica. A AFM foi projetada para superar as limitações do STM, sendo capaz de trabalhar com amostras condutoras e não condutoras, a técnica foi aprimorada ao longo dos anos para melhorar sua resolução, sensibilidade e capacidade de operação em diferentes ambientes (como ar, vácuo e líquidos).

A técnica de microscopia de força atômica (AFM), utiliza uma sonda para varredura, que contém na sua extremidade, uma ponta afilada que percorre a superfície de materiais sólidos. Para executar as medidas, a amostra é posicionada nas proximidades de um objetivo e movida sobre uma superfície, utiliza o microscópio medindo uma interação entre a sonda e amostra, para formar a imagem é também ajustando o espaço sonda-a mostra em movimento

automático. O AFM, pode investigar superfície de amostras condutoras ou isolantes.

O AFM tem algumas características como alta resolução que pode atingir a ordem de nanômetros, permitindo a observação de detalhes em escalas pequenas, assim como a versatilidade de ser utilizada em diversos ambientes como vácuo, ar e líquidos. Além da topografia da superfície pode ser utilizada para mapear propriedades como dureza, aderência e condutividade elétrica de uma amostra. Capaz de gerar imagens tridimensionais da superfície da amostra fornecendo uma visão mais completa e detalhada da estrutura.

3.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é um equipamento avançado que utiliza um feixe de elétrons para explorar a superfície de uma amostra, permitindo a obtenção de imagens tridimensionais com alta resolução e grande profundidade de campo. Essa técnica possibilita a análise detalhada da morfologia do material em nível microscópico, sendo amplamente utilizada em diversas áreas, como ciência dos materiais, biologia, nanotecnologia e engenharia. (Ferrer-Eres *et al.*, 2010).

Além do MEV, um sistema frequentemente acoplado a esse microscópio é a Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). O EDS permite a realização de uma análise química qualitativa e semiquantitativa da amostra, identificando os elementos presentes na superfície do material. Embora essa técnica forneça uma estimativa da concentração dos elementos químicos, ela não apresenta alta precisão na quantificação, pois a análise se restringe à camada superficial da amostra e pode ser influenciada por fatores como rugosidade, espessura e composição do material. A combinação do MEV e EDS é amplamente empregada para caracterização de materiais, proporcionando informações essenciais sobre a estrutura e composição química das amostras em estudos científicos (Duarte *et al.*, 2003)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo apresentam-se os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

4.1 Materiais

As matérias primas utilizadas no desenvolvimento deste estudo são o amido de mandioca adquirido no comércio local, nitrato de prata e nanopartículas de prata preparada por metodologia adaptada de Hui *et al.* (2015) e Wang (2014). A água utilizada no preparo de todas as soluções foi a ultrapura do tipo I, obtida por osmose reversa. Os reagentes utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho encontram-se no Quadro 4.

Quadro 4 – Principais reagentes para preparação dos materiais

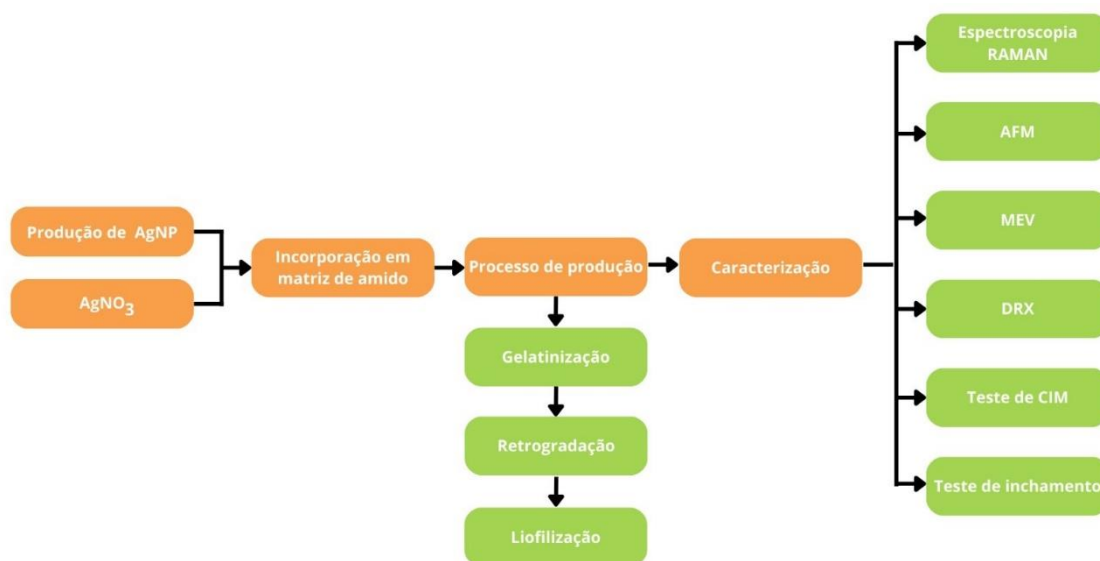
Produto	Referência
Amido de mandioca	Comercial marca Corsetti
Água ultrapura	Milli-Q
Nanopartículas de prata	Adaptado de metodologia de Hui Fang <i>et al.</i> , (2015)
Nitrato de prata	Vetec

Fonte: Autora (2025)

4.2 Metodologia de Desenvolvimento do Trabalho

A Figura 12 expõe o fluxograma com etapas para elaboração e caracterização do hidrogel.

Figura 12 – Fluxograma de desenvolvimento e caracterização do hidrogel



Fonte: Autora (2025)

Inicialmente foi realizado uma pesquisa bibliográfica para produção e verificação do comportamento das AgNP. Foi realizada a produção do hidrogel conforme as etapas: gelatinização, retrogradação e liofilização. Na etapa que antecede a gelatinização, em que a água é adicionada ao amido, ocorreu a incorporação da AgNP e íons de prata no hidrogel.

O hidrogel foi submetido ao teste de inchamento, sendo possível verificar a quantidade suportada de água no hidrogel e a degradação em diferentes temperaturas e tempos. A DRX tem a finalidade de averiguar a evolução da estrutura do material (regiões amorfas e cristalinas) mostrando assim a reorganização cristalina que ocorre durante todo o processo.

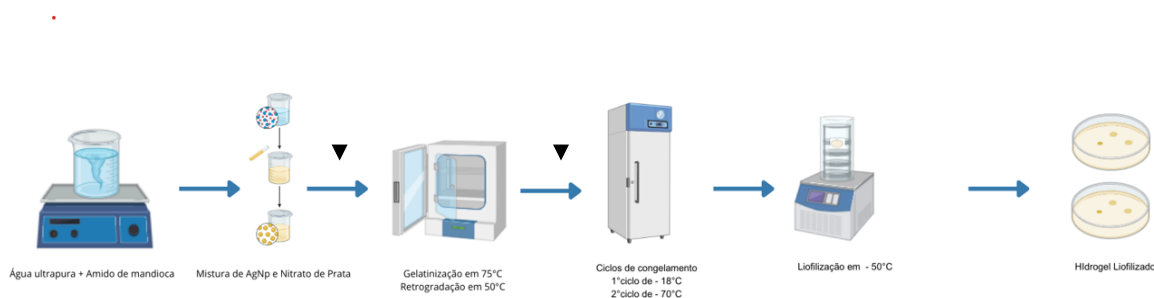
A espectroscopia Raman é utilizada para obter informações químicas e estruturais do material, especialmente nas regiões de estiramento e deformação dos compostos orgânicos, enquanto a microscopia de força atômica (AFM) permite uma análise amplificada e detalhada da superfície da amostra, e o teste antimicrobiano é empregado para indicar a possível atividade antimicrobiana do material avaliado.

4.3 Metodologia de desenvolvimento do Hidrogel

O desenvolvimento da pesquisa iniciou-se através da metodologia do estudo do preparo do material, de acordo com a metodologia adaptada de Perez; Bertoft (2010).

Por não ser solúvel em água fria, utilizou-se temperatura controlada para que houvesse o inchamento do grânulo de amido de mandioca. As moléculas de amilose e amilopectina rompe-se através da adição de água com temperatura controlada. Com a solução homogeneizada, foi adicionada as nanopartículas de prata e os íons de prata (nitrato de prata) em concentração pré-estabelecida. No processo de gelatinização o hidrogel foi submetido a temperatura de aproximadamente 55 °C e por tempo de duas h. Após a formação do gel iniciou-se o processo de retrogradação pelo período aproximado de 24 h. Com o gel formado, procedeu-se com os ciclos de congelamento e submetido a liofilização com pressão e temperatura controlada por um período de 24 h a 48 h. A Figura 13 representa um esquema do procedimento de produção do hidrogel.

Figura 13 – Esquemática de processo de produção do hidrogel.



Fonte: Autora (2025)

4.3.1 Processo de gelatinização e retrogradação

O amido de mandioca *in natura* foi macerado em pequenas frações usando um almofariz e um pistilo, adicionando uma quantidade conhecida de água ultrapura do Mili-Q, em agitação magnética por tempo determinado. Após adicionou-se a solução coloidal de nanopartículas de prata mantendo a agitação por mais um período de 15 min até a solução ficar completamente homogeneizada. Com a amostra devidamente preparada, o material é alocado na estufa com temperatura controlada de 75 °C por duas h, iniciando o processo de gelatinização. Com o processo de gelatinização finalizado, inicia-se a retrogradação pelo período de 48 h para que haja a eliminação da água do material já formado, dando sequência aos processos seguintes.

4.3.2 Processo de liofilização

O processo de liofilização foi realizado no laboratório de Microbiologia e Toxicologia de Alimentos na Universidade Federal do Pampa, em um liofilizador Liotop modelo L101.

A metodologia utilizada para o processo de liofilização foi adaptada de Kunal *et al.*, (2015), em que o material desenvolvido foi submetido a dois ciclos de congelamento, antes da liofilização.

Os ciclos de congelamento são de suma importância, pois é possível definir a formação dos poros e distribuição de tamanho. O primeiro ciclo foi realizado a uma temperatura de -18 °C, no período aproximado de 48 h. Com isso, o material foi deixado em temperatura ambiente por duas h, com objetivo de moldar em forma de discos (~11mm), e o segundo ciclo de congelamento a -70 °C por 72 h. Após o último ciclo de congelamento, o material é submetido ao processo de liofilização, na temperatura de -50 °C, contribuindo para formação do hidrogel com período estimado entre 24 h até 48 h.

4.3.3 Nanopartículas de prata e Nitrato de prata

A produção de nanopartículas de Ag procedeu-se através da metodologia adaptada da literatura do trabalho de Hui Fang *et al.*, (2015). O método consiste, resumidamente, na redução do nitrato de prata (AgNO_3) em concentração de $0,001 \text{ mol. L}^{-1}$ com citrato de sódio a 1% (m/v), que age como agente redutor, gelificante, estabilizante natural e como redutor da Ag. Uma solução de 300 mL de AgNO_3 e 10 mL de Citrato de sódio a 1% é mantida sob agitação por 1h, durante todo o processo a solução é mantida em um banho de óleo em temperatura de 140°C . Quando a coloração da solução se modifica para amarelo-esverdeado, cor esperada para redução da Ag^{+2} , tem-se a formação da solução coloidal de nanopartículas de Ag.

Para preparação da solução de nitrato de prata, foram escolhidas concentrações abaixo da solubilidade do nitrato de prata em água ($256 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 25°C).

Foi elaborada duas misturadas com 3 g de amido em 15mL de água ultrapura que foi adicionada uma mistura coloidal de AgNP nos volumes de 600 e $1.200 \mu\text{L}$. Além disso, foi prepara duas misturas com 3 g de amido em 15mL de água ultrapura com $5,87 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ e $1,93 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ de nitrato de prata.

4.4 Métodos de caracterização

Nessa seção o processo de metodologia de caracterização foi dividido em seis etapas: Intumescimento dos hidrogéis, difração de raios X, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e teste antimicrobiano para *Escherichia Coli*.

4.4.1 Intumescimento dos hidrogéis

O teste de intumescimento dos hidrogéis em água foi realizado para avaliar sua capacidade de absorção e retenção de líquido. Esse processo resulta no aumento do volume e da massa dos hidrogéis.

O inchamento de hidrogéis no equilíbrio procederá conforme metodologia de Dutra (2020). O grau de inchamento (GI%) dos hidrogéis foi determinado através da Equação 2.

$$GI \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{M_{eq} - M_s}{M_s} * 100 \quad (2)$$

em que M_{eq} = massa do gel intumescido e M_s = massa do gel seco.

A massa dos hidrogéis foi medida conforme o intervalo de 15 min em 15 min até fechar 60 min com água destilada, de maneira que em cada intervalo o material era disposto sob um papel absorvente a fim de retirar o excesso de água.

4.4.2 Difração de Raios X

A DRX foi utilizada para observar a estrutura cristalina e amorfa dos hidrogéis obtidos, e todas as medidas foram feitas no Laboratório de Raios X do campus Bagé, como mostrado na Figura 14. Os difratogramas são obtidos usando a geometria de Bragg-Brentano com varredura de 2° a 60°, usando um tubo de cobre (linha K_α) e filtro de níquel no detector. As condições de operação do tubo serão de 40 kV e 20 mA, com passo angular de 0,05° e tempo de integração de 5 segundos por ponto.

Figura 14 – Difratorômetro de raios X modelo ULTIMA IV da marca Rigaku.



Fonte: Autora (2025)

4.4.3 Microscopia de Força Atômica

As imagens serão obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM) em temperatura ambiente, utilizando o modo contato com sonda PPP-CONT (Nanosensors, constante de força 0,2 N/m, frequência de ressonância 13 kHz). As imagens serão capturadas usando o *software* PicoView 1.14.4 (Molecular Imaging Corporation) e analisadas utilizando o *software* Gwyddion 2.55. O equipamento pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 15 – Interior do Microscópio de Força Atômica (AFM)



Fonte: Autora (2025)

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia energia dispersiva (MEV)

O Microscopia eletrônica de varredura acoplada a Espectroscopia de energia dispersiva é um dos equipamentos mais completos e importantes na análise de materiais.

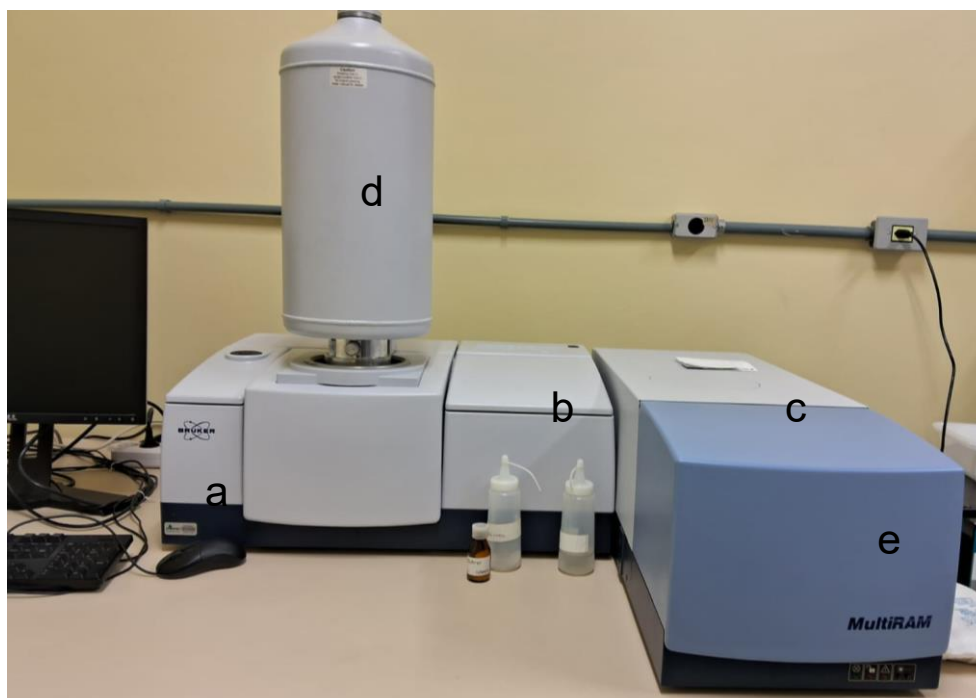
A leitura foi realizada em um equipamento JEOL JSM 6610LV, na medida de 10 kV e 15 kV, no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

O MEV foi utilizado para uma análise qualitativa do tamanho e formato dos grãos, já o EDS identifica os elementos presentes no hidrogel puro, hidrogel com inserção de nanopartículas de prata e nitrato de prata.

4.4.5 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman, foi realizada no laboratório de espectroscopia da Universidade Federal do Pampa no campus Bagé. Utilizou-se um espectrômetro modelo MultiRAM, da marca Bruker Optik GmbH. A configuração desse modelo de espectrômetro permite detecção de espectros RAMAN na faixa espectral de 50 a 3600 cm^{-1} . Este é equipado com um divisor de feixe e interferômetro sem atrito o qual fornece alta sensibilidade e estabilidade para o procedimento. O sistema possui um laser Nd:YAG com comprimento de onda de excitação de 1064 nm o qual opera em temperatura ambiente. O detector de germânio é resfriado utilizando nitrogênio líquido e a óptica no interior do equipamento oferece alta detecção de sinal com o mínimo ruído possível, assim, obtendo uma excelente sensibilidade, conforme a Figura 16.

Figura 16 – Espectrômetro RAMAN, modelo Bruker MultiRam, onde: a) compartilhamento do detector de Ge resfriado com nitrogênio líquido; b) compartimento dos componentes eletrônicos; c) compartimento óptico; d) reservatório de Nitrogênio líquido e e) porta amostras



Fonte: Autora (2025).

4.4.6 Teste antimicrobiano para *Escherichia coli*

Os testes de verificação de atividade antimicrobiana dos sistemas do hidrogel AgNP e hidrogel AgNO₃ foram realizados contra cepas *Escherichia coli*.

Para a determinação da atividade antimicrobiana das substâncias frente a cepa microbiana, será utilizado o método de disco-difusão, com adaptações.

Para o método do disco-difusão é usada uma placa estéril na qual é vertido o ágar de Muller Hinton, e após a secagem completa será contaminado com *Escherichia coli*. Sobre a superfície, foram colocados os discos AgNP e AgNO₃. As placas foram incubadas a 35 °C por 24 h, a inibição é considerada positiva quando os halos de inibição do crescimento microbiano ao redor de cada disco forem de zona clara, mensurados com o auxílio de um paquímetro digital.

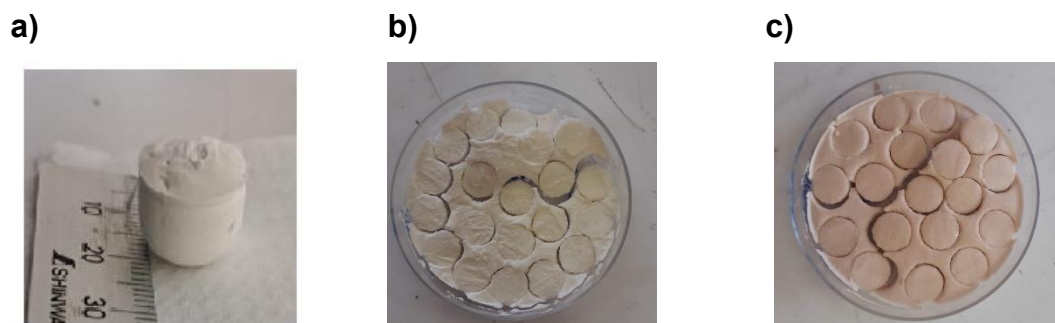
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, a interpretação e as discussões, conforme a literatura consultada. Para isso, dividiu-se este item em seções, sendo elas: aspecto de Hidrogéis, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, teste de intumescimento e teste antimicrobiano.

5.1 Aspecto dos Hidrogéis produzidos

A Figura 17 apresenta o aspecto dos Hidrogéis de amido *in natura*, com AgNP e nitrato de prata.

Figura 17 – Hidrogéis de (a) amido *in natura*, (b) amido com AgNP e (c) amido com nitrato de prata.



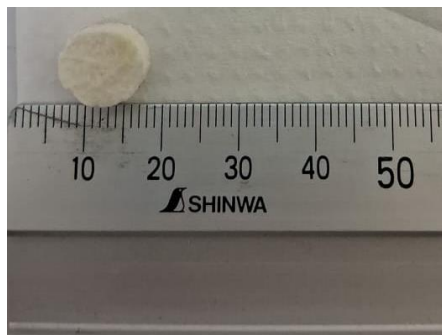
Fonte: Autora (2025)

O hidrogel formado apenas com o amido de mandioca apresenta uma coloração branca conforme a Figura 17a, o hidrogel com incorporação de nanopartículas de prata apresenta uma coloração amarelo claro como disposto na Figura 17b, já o hidrogel com nitrato de prata possui uma coloração amarelo escuro, como observado na Figura 17c.

Após os testes de verificação da manutenção da integridade, utilizou-se a quantidade mínima de 600 μL e máxima de 1200 μL de nanopartículas de prata. Os aspectos desses hidrogéis pode ser observado na Figura 18, em que se constata apenas uma pequena alteração em função da quantidade.

Figura 18 – Hidrogéis com a inserção de AgNP: a) 600 μ L e b) 1200 μ L.

a)



b)



Fonte: Autora (2025)

Para preparação dos hidrogéis com íons de prata foram utilizadas quantidades de nitrato de prata, sendo a mínima de 0,05 g e a máxima de 0,15 g, como exposto na Figura 19.

Figura 19 – Hidrogéis com nitrato de prata em diferentes quantidades: a) 0,05 g e b) 0,15 g

a)



b)



Fonte: Autora (2025)

Visualmente, observa-se que o hidrogel da Figura 19b apresenta uma coloração mais intensa em comparação ao da Figura 19a, o que pode ser atribuído à maior concentração de nitrato de prata.

5.2 Espectroscopia Raman

O quadro 5, mostra a posição das bandas observadas nos espectroscopia Raman encontradas para todos os hidrogéis, e a atribuição dos modos vibracionais relatados na literatura para amido *in natura*.

Quadro 5 – Composição do espectro Raman e suas atribuições

Espectro Raman (cm ⁻¹)	Atribuição	Intensidade	Referência
2934-2904	C-H	Forte	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2010)
1400-1460	Deformação C-O-H Torção H-C-H	Forte	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2010); (MATOS; MONTE, 2017)
1330-1385	Torção H-C-H, dobra em C-O-H	Forte	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2010); (SANTHA <i>et al.</i> , 1990)
1200-1265	C-C, Estiramento C-O C-O-H Deformação C-O-H	Médio/forte	(MATOS; MONTE, 2017); (MUTUNGI <i>et al.</i> , 2012)
1125-1127	Dobra C-O-H	Fraco	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2010); (SANTHA <i>et al.</i> , 1990)
1080-1085	Dobra C-O-H, Estiramento C-C	Forte	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2010); (SANTHA <i>et al.</i> , 1990); (MUTUNGI <i>et al.</i> , 2012)
1050-1055	Dobra C-O-H, C-O	Fraco	(SANTHA <i>et al.</i> , 1990); (MUTUNGI <i>et al.</i> , 2012)
940-944	Modo esquelético (α -1-4) Deformação C-O-H Estiramento C-O	Forte	(MATOS; MONTE, 2017); (MUTUNGI <i>et al.</i> , 2012)

Quadro 5 – Composição do espectro Raman e suas atribuições

(Conclusão)

Espectro Raman (cm⁻¹)	Atribuição	Intensidade	Referência
860-869	Deformação CH- e H-C-H	Forte	(MATOS; MONTE, 2017);
600-615	C-C-O e C-C-C	Fraco	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2010); (MUTUNGI <i>et al.</i> , 2012)
500-578	Deformação C-C-O e torção C-O	Fraco	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2010); (SANTHA <i>et al.</i> , 1990);
420-485	Deformação C-C-O e C-C-C	Fraco	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2010); (MATOS; MONTE, 2017)

Fonte: Autora (2025)

As Figuras 20 e 22 apresentam os espectros RAMAN separados em três regiões, e correspondem as amostras do amido *in natura* e do hidrogel (liofilizado). O amido *in natura*, em 2913 cm⁻¹, apresenta modos de alongamento das cadeias poliméricas característicos de géis de amido submetidos a retrogradação. Quando comparado ao hidrogel liofilizado, que apresenta a mesma característica em 2911 cm⁻¹, observa-se que a referida banda se mostra visualmente menos intensa quando em comparação com o amido *in natura*.

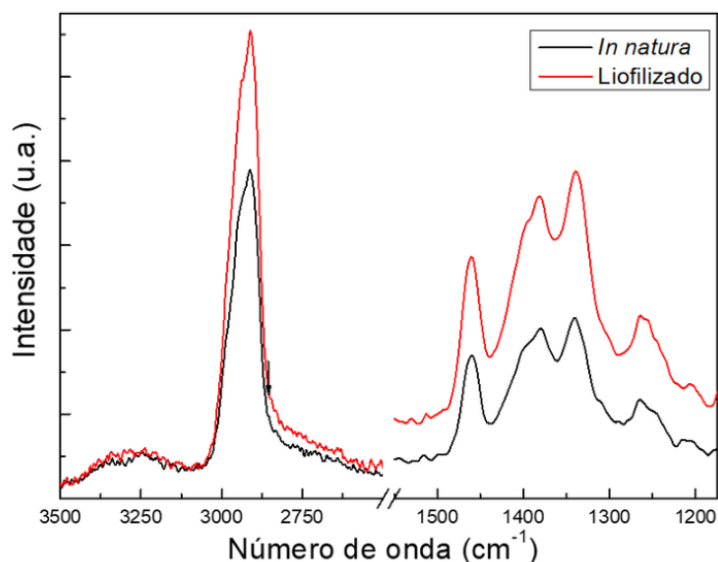
O segundo pico corresponde ao hidrogel liofilizado e amido *in natura* em uma banda de 1460 cm⁻¹, evidenciando o acoplamento de átomos de hidrogênio com deformações nas ligações entre carbono e hidrogênio.

As curvaturas que envolvem as ligações C-O-H são responsáveis pela característica da presença da molécula de amilose na D-glicose. Com uma

pequena variação, observa-se a ligação α -(1 \rightarrow 6) presente na molécula de amilopectina, mostrado na região do espectro 1380 cm^{-1} , mostrando mudança sutis quando comparado o hidrogel liofilizado e o amido *in natura*.

A região do espectro entre $1200\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à cadeia lateral da molécula, com a ligação H-C-H-OH, característica da amilose presente no hidrogel. As bandas que contêm contribuições de vários modos vibracionais, como o estiramento em CO e CC, junto com deformações em C-C-H, C-O-H e C-C-H, são conhecidas como a região anomérica. Essa região revela as configurações α e β da molécula de polissacarídeo.

Figura 20 – Espectros RAMAN do amido *in natura* e do hidrogel (liofilizado) na região de 3500 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}



Quadro 6 – Comparativo do estudo e literatura

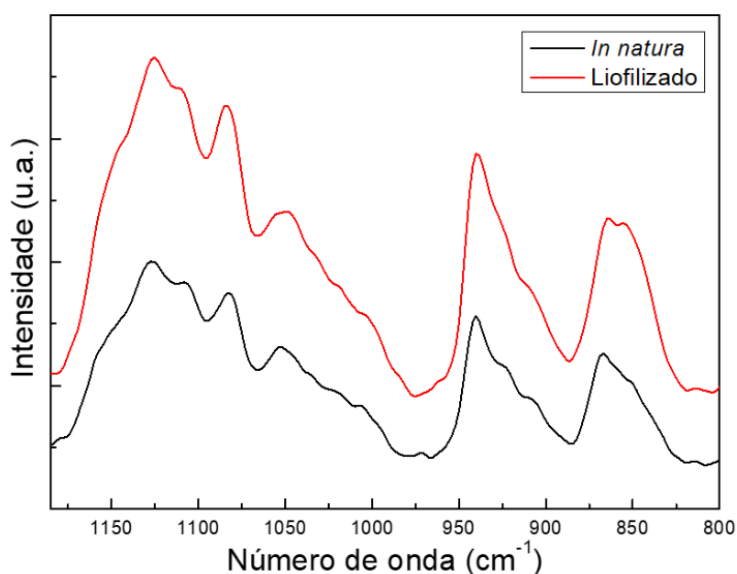
Espectro Raman (cm^{-1})	Atribuição	Referência
2934-2904	Deformação C-O-Torção H-C-H	(ALMEIDA et al., 2010)
1400-1460	Torção H-C-H dobra em C-O-H	(ALMEIDA et al., 2010); (MATOS; MONTE, 2017)
1200-1265	C-C, Estiramento C-O C-O-H Deformação C-O-H	(MATOS; MONTE, 2017); (MUTUNGI et al., 2012)

Fonte: Autora (2025)

A banda do espectro em 940 cm^{-1} observa-se a contribuição da molécula que indica a ligação glicosídica α -(1 \rightarrow 4) da amilose, evidenciando no hidrogel analisado mudanças sutis na ligação glicosídica α -(1 \rightarrow 6), além da deformação C-O-H e estiramento C-O.

A região do espectro entre 1180 e 800 cm^{-1} exibe deformações C-C-O e C-C-C, que podem ser atribuídas ao acoplamento forte relacionado às deformações esqueléticas do anel glicosídico.

Figura 21 – Espectros RAMAN do amido *in natura* e do hidrogel (liofilizado) na região de 1150 cm^{-1} a 800 cm^{-1}



Quadro 7 – Comparativo do estudo e literatura

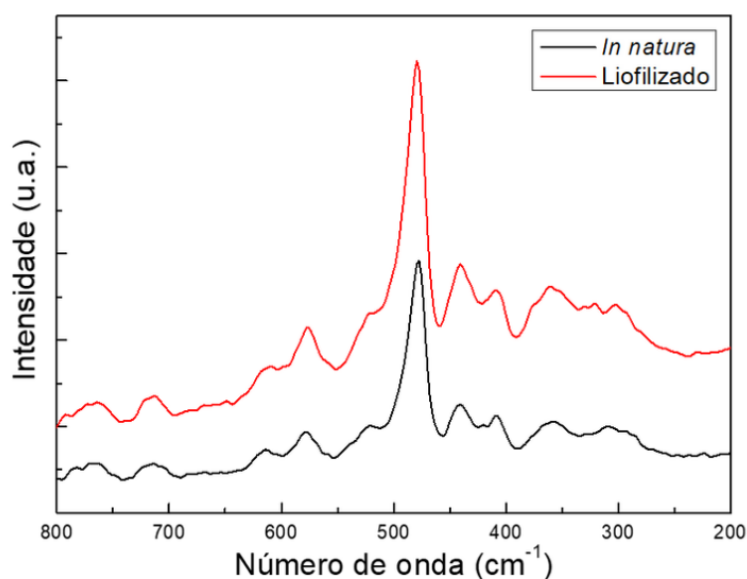
Espectro Raman (cm^{-1})	Atribuição	Referência
940-944	Modo esquelético (α -1-4) Deformação C-O-H Estiramento C-O	(MATOS; MONTE, 2017); (MUTUNGI et al., 2012)
1125-1127	Dobra C-O-H	(ALMEIDA et al., 2010); (SANTHA et al., 1990)
860-869	Deformação CH- e H-C-H	(MATOS; MONTE, 2017)

Fonte: Autora (2025)

A banda entre 475-485 cm^{-1} é utilizada como marcador para identificar a presença do amido no material, além de caracterizar a amilose e a amilopectina do polissacarídeo utilizado.

Como mencionado anteriormente, essa variação está relacionada à quantidade de amilose e amilopectina presentes nas amostras de hidrogel à base de amido. A mudança na intensidade ou na posição da banda no espectro RAMAN reflete as diferenças na quantidade de amilose e amilopectina retidas no material.

Figura 22 – Espectros RAMAN do amido *in natura* e do hidrogel (liofilizado) na região de 800 cm^{-1} a 200 cm^{-1}



Quadro 8 – Comparativo do estudo e literatura

Espectro Raman (cm^{-1})	Atribuição	Referência
420-485	Deformação C-C-O e C-C-C	(ALMEIDA et al., 2010); (MATOS; MONTE, 2017)
500-578	Deformação C-C-O e torção C-O	(ALMEIDA et al., 2010); (SANTHA et al., 1990);

Fonte: Autora (2025)

A Figura 23, 24 e 25 apresentam a comparação entre o hidrogel puro (liofilizado) e os hidrogéis contendo nanopartículas de prata (AgNP) em concentrações de 600 μL e 1200 μL .

O hidrogel puro exibe uma banda intensa associada a cadeias poliméricas alongadas, característica do amido submetido à retrogradação. Já os hidrogéis com inserção de AgNP apresentam bandas distintas, todas situadas na faixa de 2911 cm^{-1} a 2910 cm^{-1}

Os três hidrogéis analisados compartilham uma banda em 1460 cm^{-1} , onde se observa o acoplamento de átomos de hidrogênio com deformações nas ligações entre carbono e hidrogênio. A principal diferença entre eles está na largura da banda e na intensidade do pico. O hidrogel com 600 μL de AgNP apresenta um pico mais intenso e uma banda mais alargada, possivelmente devido à interação das torções das moléculas de carbono e hidrogênio ligadas aos íons de prata. Em contraste, o hidrogel puro, sem nanopartículas de prata, segue o padrão característico do amido.

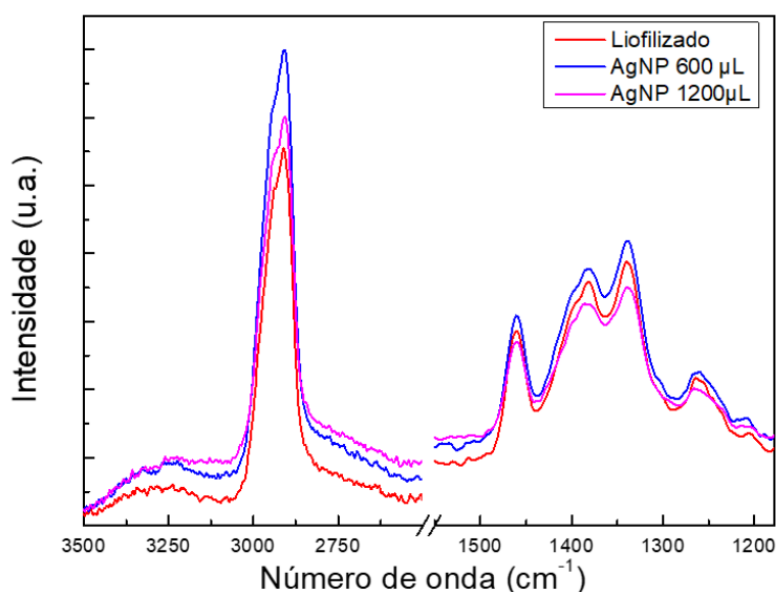
Os modos de torção observados entre 1330 e 1385 cm^{-1} correspondem às ligações de carbono com dois hidrogênios, além de uma curvatura envolvendo carbono, oxigênio e hidrogênio, indicativa da presença da molécula de amilose

na α -D-glicose. Apesar de pequenas variações, também é possível identificar uma ligação α -(1 \rightarrow 6) na amilopectina.

A principal diferença entre os hidrogéis analisados está na influência das nanopartículas de prata. No hidrogel com 600 μ L de AgNP, o pico no espectro sofre um deslocamento para a direita, tornando-se mais evidente em comparação com o hidrogel contendo 1200 μ L de AgNP.

Na região entre 1200 e 1265 cm^{-1} , atribui-se a presença da cadeia lateral da molécula com ligação H-C-H-OH, característica da amilose. Os três hidrogéis analisados apresentam uma banda larga em 1265 cm^{-1} , devido à deformação na ligação C-O-H da amilose presente na estrutura do amido.

Figura 23 – Espectros RAMAN na região de 3500 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , do compartilhado do hidrogel liofilizado, AgNP 600 μ L e 1200 μ L



Quadro 9 – Comparativo do estudo e literatura

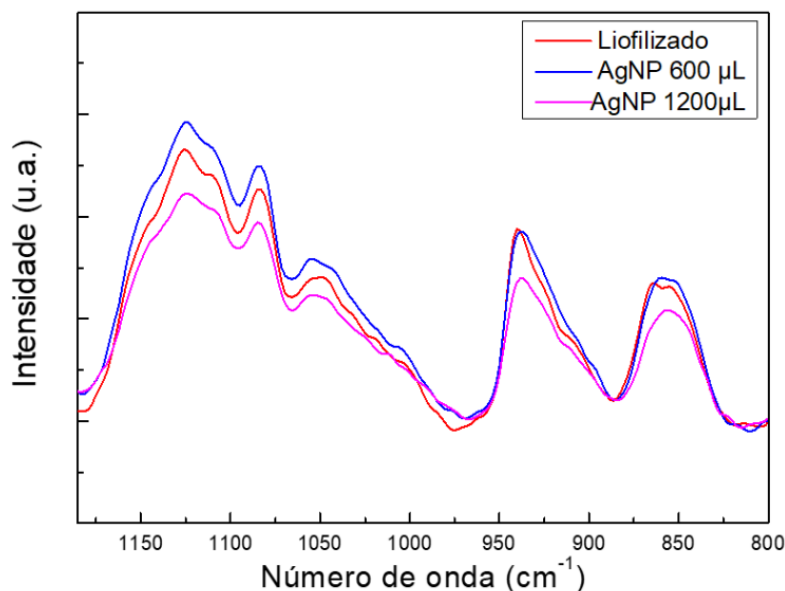
Espectro Raman (cm^{-1})	Atribuição	Referência
2934-2904	Deformação C-O-Torção H-C-H	(ALMEIDA et al., 2010)
1400-1460	Deformação C-O-H Torção H-C-H	(ALMEIDA et al., 2010); (MATOS; MONTE, 2017)

Fonte: Autora (2025)

Entre 1125 e 1127 cm^{-1} (Figura 24), observa-se uma dobra na ligação entre carbono e hidrogênio, caracterizada por uma banda larga e intensa. Dentre os três hidrogéis analisados, o hidrogel com 600 μ L de AgNP se destaca, apresentando maior intensidade em comparação ao hidrogel liofilizado (matriz sem inserção de AgNP) e ao hidrogel com 1200 μ L de AgNP, que exibe uma banda igualmente larga, porém menos intensa. Na faixa de 1080 a 1085 cm^{-1} , o hidrogel liofilizado apresenta uma dobra em C-O-H e um estiramento em C-C.

Em contraste, os hidrogéis contendo AgNP não exibem uma banda bem definida, apresentando apenas um pequeno deslocamento no estiramento.

Figura 24 – Espectros RAMAN na região de 1150 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , do compartido do hidrogel liofilizado, AgNP 600 μL e 1200 μL



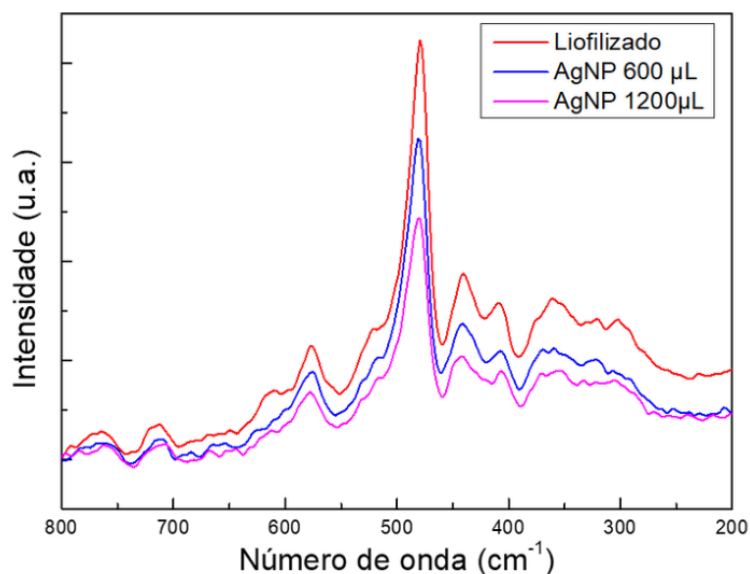
Quadro 10 – Comparativo do estudo e literatura

Espectro Raman (cm^{-1})	Atribuição	Referência
940-944	Modo esquelético (α -1-4) Deformação C-O-H Estiramento C-O	(MATOS; MONTE, 2017); (MUTUNGI et al., 2012)
1125-1127	Dobra C-O-H	(ALMEIDA et al., 2010); (SANTHA et al., 1990)
860-869	Deformação CH- e H-C-H	(MATOS; MONTE, 2017)

Fonte: Autora (2025)

Na Figura 25 se destaca a banda entre $440\text{-}485\text{ cm}^{-1}$ que é utilizada como marcador para identificar a presença da cadeia polimérica que é característica do amido. Para o caso dos hidrogéis com AgNP mudanças sutis na intensidade da referida banda podem ser observadas.

Figura 25 – Espectros RAMAN na região de 800 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , do hidrogel liofilizado e AgNP $600\text{ }\mu\text{L}$ e $1200\text{ }\mu\text{L}$



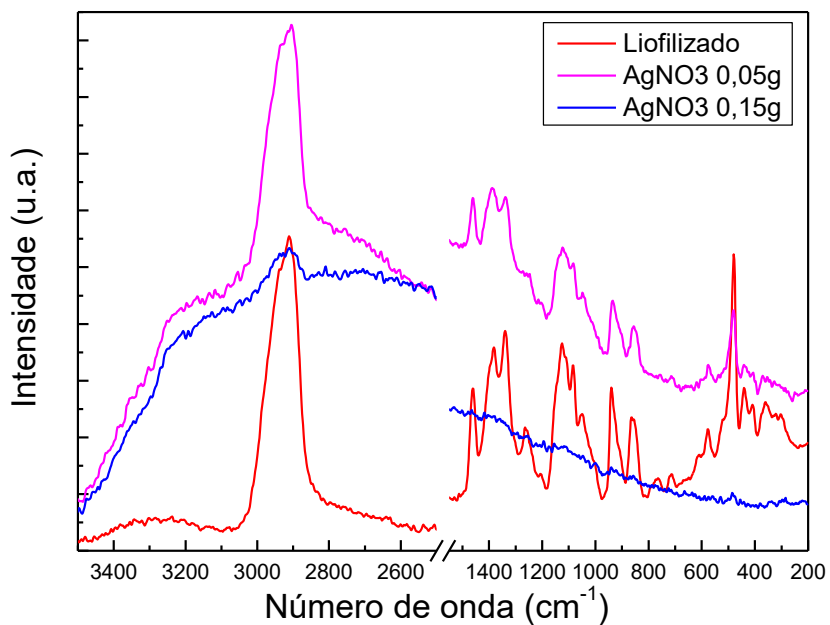
Quadro 11 – Comparativo do estudo e literatura

Espectro Raman (cm^{-1})	Atribuição	Referência
420-485	Deformação C-C-O e C-C-C	(ALMEIDA et al., 2010); (MATOS; MONTE, 2017)
500-578	Deformação C-C-O e torção C-O	(ALMEIDA et al., 2010); (SANTHA et al., 1990);
600-615	C-C-O e C-C-C	(ALMEIDA et al., 2010); (MUTUNGI et al., 2012)

Fonte: Autora (2025)

Os espectros RAMAN, apresentados na Figura 26, correspondem ao hidrogel puro e os contendo AgNO_3 . É evidente que, devido a presença dos íons de prata no material, mudanças muito significativas são observadas, quando comparadas com o hidrogel puro. Tais alterações são mais significativas quando a quantidade de íons de prata é mais elevada. Além disso, a estrutura do material sofreu modificações, o que pode ter influenciado fortemente a interação das bandas vibracionais da matriz polimérica.

Figura 26– Espectros RAMAN do hidrogel puro e com AgNO_3 (0,05g e 0,15g) na região de 3400 cm^{-1} a 200 cm^{-1}



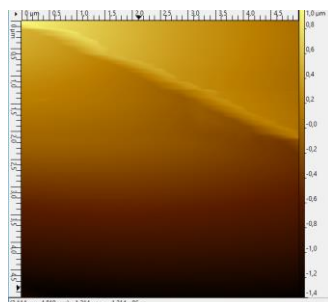
Fonte: Autora (2025)

5.3 Microscopia de força atômica

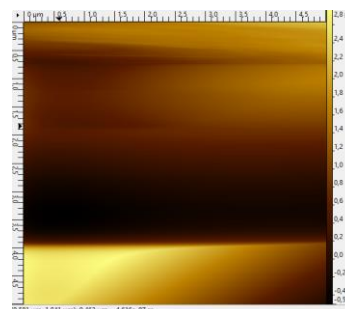
A Microscopia de Força Atômica (AFM) dos hidrogéis com nanopartículas de prata e com nitrato de prata são mostradas na Figura 27.

Figura 27 – Morfologia dos hidrogéis com AgNP e com nitrato de prata por Microscopia de Força Atômica: a) AgNP b) AgNO_3

a)



b)



Fonte: Autora (2025)

Na Figura 27, é possível observar que ambos hidrogéis apresentam as imagens com regiões planas intercaladas com degraus bem definidos. Essa característica está diretamente relacionada à alta rugosidade dos discos de hidrogéis, que pode ser atribuída à estrutura polimérica reticulada, às variações no processo de hidratação e liofilização, bem como às interações intermoleculares presentes no material.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se avaliar a morfologia dos hidrogéis, especialmente com foco na comparação entre o hidrogel puro e os hidrogéis com AgNP e AgNO₃.

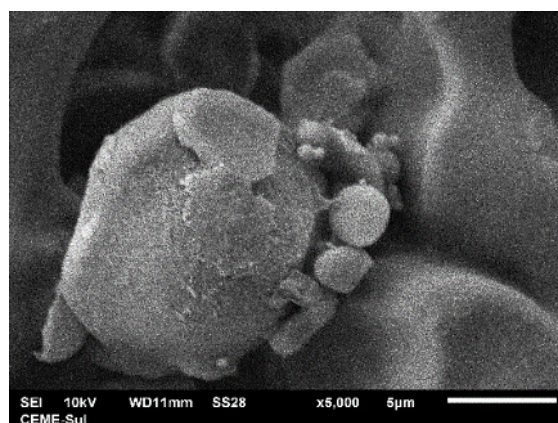
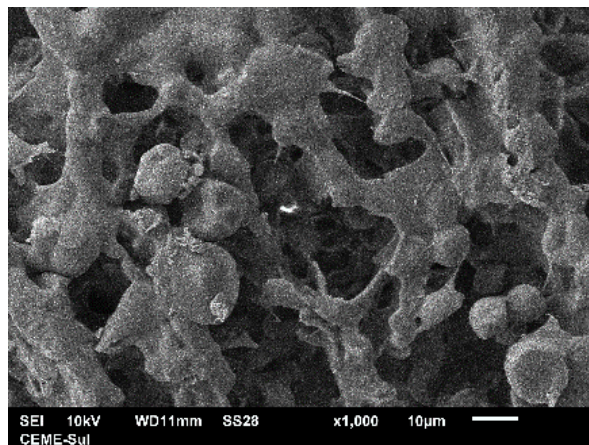
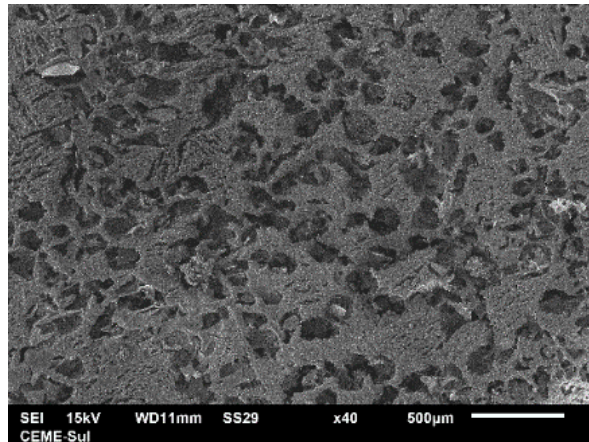
A Figura 28 apresenta as micrografias do hidrogel puro, apenas com amido em sua matriz. Pode-se observar na micrografia do hidrogel a presença de grânulos pequenos com tamanhos variados e com a formação de poros.

Na magnificação de 40x (Figura 28a) pode-se observar que o material tem grande quantidade de poros de maneira irregular, com uma variação de tamanho, a presença de regiões mais densas intercaladas com áreas mais abertas. A morfologia sugere que o hidrogel puro possui alta porosidade característica relevante para a aplicação em absorção de líquidos e liberação controlada de substâncias.

Na imagem com magnificação de 1000x (Figura 28b) podemos observar a região no entorno de alguns poros. Constata-se que os poros apresentam diferentes tamanhos além de formas irregulares, indicando uma superfície heterogênea, o que pode ser relevante para a liberação ou absorção de água de forma controlada.

Na magnificação de 5000x (Figura 28c), observamos alguns detalhes das estruturas que compõem a matriz do hidrogel. Embora algumas estruturas menores lembrem as características dos grânulos de amido, ressalta-se que não é esse o caso. Uma vez que, além das dimensões serem menores do que as esperadas para os grânulos, que são da ordem de 25 µm, as condições do processo inicial de preparação do hidrogel, a gelatinização, deve ter promovido a completa ruptura dos grânulos.

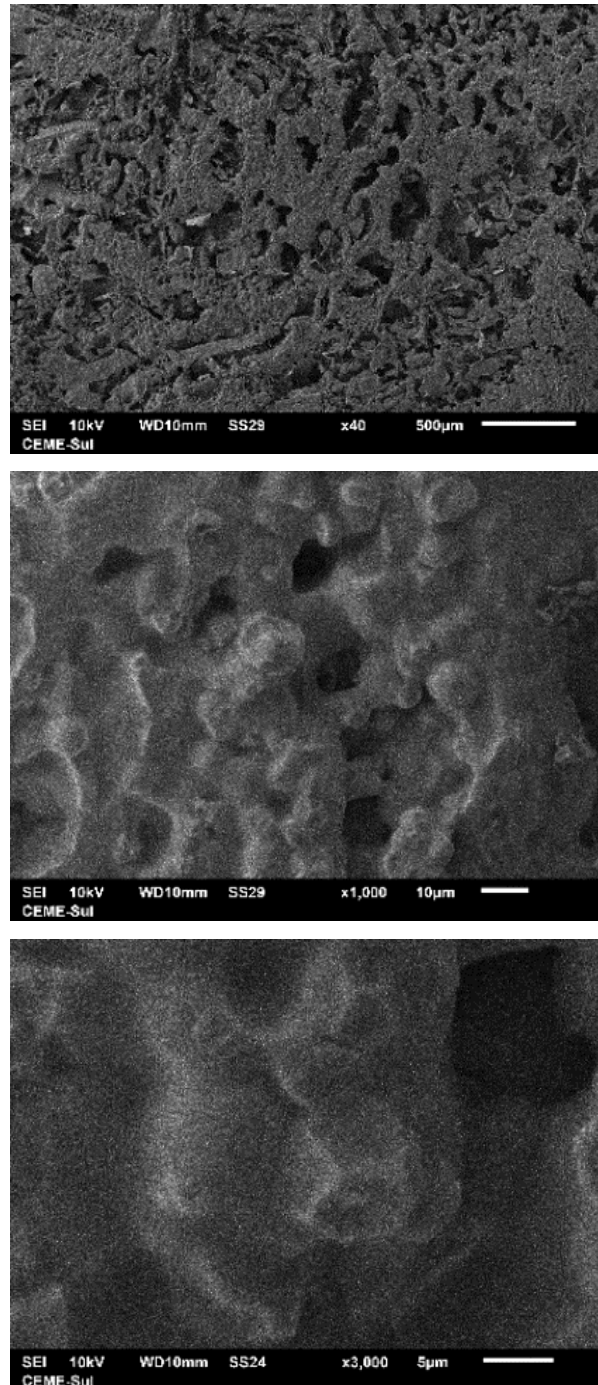
Figura 28 – Micrografia do hidrogel puro com magnificações de: a) 40x b) 1000x e c) 5000x



Fonte: Autora (2025)

As micrografias da Figura 29, correspondem ao hidrogel com a incorporação de AgNP. A imagem apresentada na magnificação de 40x (Figura 30a) também revela uma estrutura altamente porosa e com interconexões, com tamanho de poros variados distribuído de forma irregular. Comparando com o hidrogel puro (Figura 29a), o hidrogel com a inserção das AgNP tem características muito semelhantes. Entretanto, quando observamos numa magnificação maior, de 1000x (Figura 29b), constata-se que os poros apresentam formas mais regulares e a matriz do hidrogel não apresenta estruturas tão separadas. Apenas algumas estruturas poliedrais mais inseridas ao corpo da matriz podem ser observadas, como mostrado na Figura 29c numa magnificação de 3000x. Desse modo, podemos afirmar que embora a inserção das AgNP não tenha alterado as características de porosidade do hidrogel, o corpo da matriz apresentou diferenças.

Figura 29 – Micrografia do hidrogel com inserção de AgNP, com ampliações de: a) 40x b) 1000x e c) 3000x

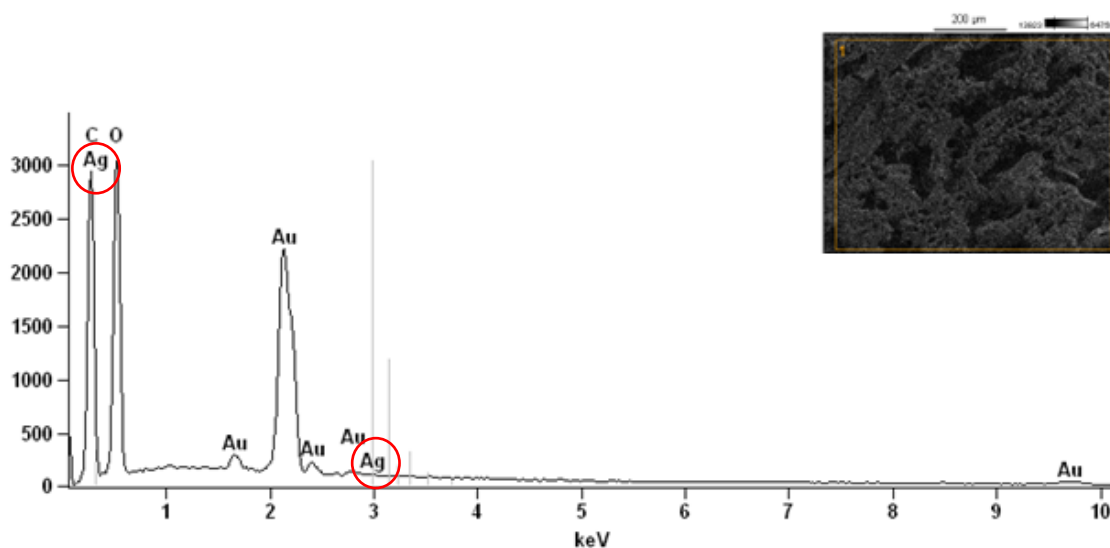


Fonte: Autora (2025)

O resultado da análise de mapeamento do hidrogel com AgNP, pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), pode ser observado na Figura 30. Como se observa, as linhas correspondentes aos elementos C e O,

presentes nas cadeias moleculares do amido, estão presentes, assim como as linhas M do Au, que compõe a camada de metalização utilizada no material. Por outro lado, não se observa as linhas L da Ag, como esperado. Esse resultado é um forte indicativo de que a quantidade de AgNP que foram inseridas durante o processo de confecção do hidrogel foi muito reduzida, ficando abaixo do limite de detecção da técnica.

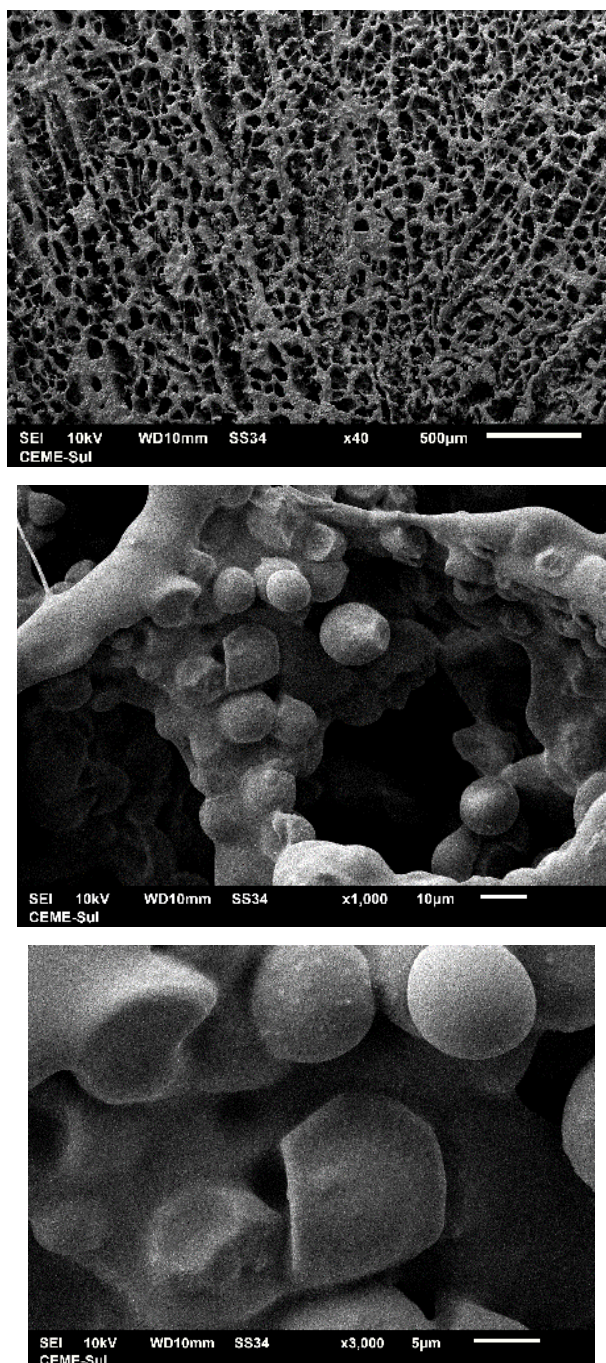
Figura 30 – Espectro EDS da área analisa do hidrogel com AgNP. Encarte: imagem da área analisada



Fonte: Autora (2025)

A micrografia da Figura 31 corresponde ao hidrogel com a inserção de AgNO_3 . A magnificação de 40x (Figura 31a) demonstra que esse hidrogel apresenta uma porosidade muito significativa, com uma variedade de formas e tamanhos, especialmente quando comparado aos dois hidrogéis anteriores. Ao observarmos os detalhes do corpo da matriz do hidrogel, em magnificações maiores (Figura 31b, c), ficam evidentes as estruturas tanto com formato esférico quanto poliedral.

Figura 31 – Micrografia do hidrogel com inserção de AgNO_3 , com magnificações de: a) 40x b)1000x e c)3000x

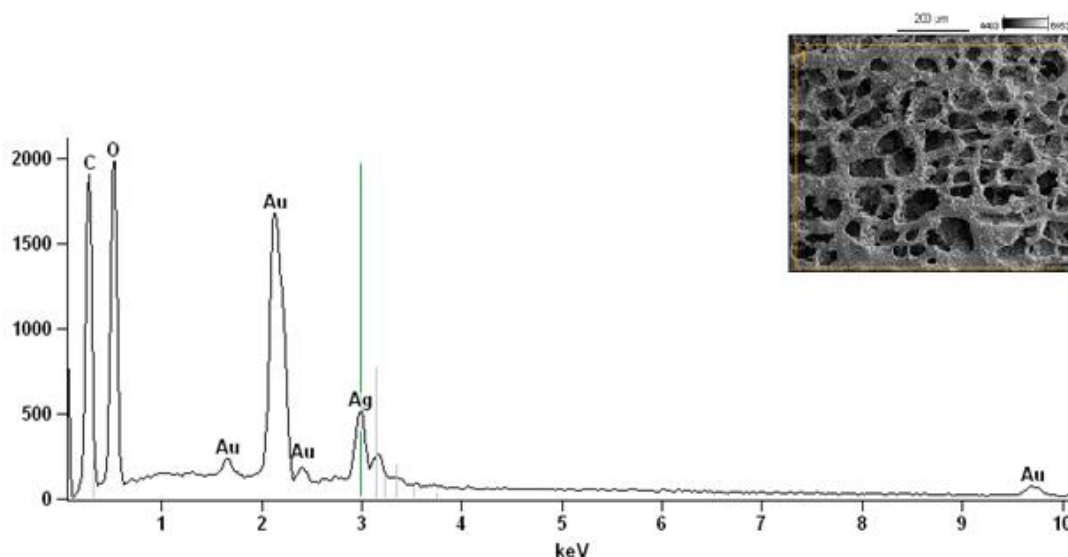


Fonte: Autora (2025)

A Figura 32 apresenta o resultado da análise realizada por EDS, referente ao hidrogel com a inserção de AgNO_3 . Os resultados comprovam que ocorreu a inserção de íons de Ag na matriz polimérica, como podemos observar pela presença das linhas em torno de 3 keV, correspondentes as linhas L da Ag. Além

disso, como esperado e relatado na discussão sobre o espectro anterior, foram detectados o C e o O, oriundos do hidrogel, e do Au da camada de metalização.

Figura 32 – Espectro EDS da área analisa do hidrogel com AgNP. Encarte: imagem da área analisada



Fonte: Autora (2025)

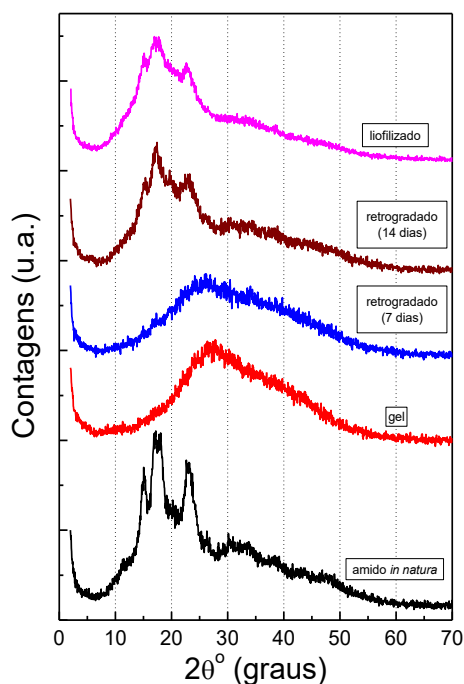
Os resultados comprovam que ocorreu a inserção de íons prata (Ag) na matriz polimérica, como podemos observar no pico mais intenso que 3 keV, valor esperado para esse elemento no EDS. Além disso, foram detectados carbono (C) e oxigênio (O), indicando a existência da matriz polimérica derivada do amido presente no hidrogel. A presença desses elementos mostra a natureza do material incorporados à estrutura polimérica.

5.5 Difração de Raios X

Na Figura 33 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) do amido em sua forma natural, bem como de todos os materiais resultantes de cada etapa do processo pelo qual o amido passou (gelatinização, retrogradação e liofilização). Os difratogramas revelaram claramente as variações nas contribuições dos domínios amorfos e cristalinos após o processamento do material em diferentes condições de temperatura, tempo e ambiente. Após a etapa inicial do processo (gelatinização a 70°C por 2 horas), a pasta resultante

foi preparada no porta amostras para análise. O difratograma revelou que a estrutura do material foi completamente modificada em comparação ao amido *in natura*, mostrando apenas domínios amorfos. Após a medida, a porta amostra foi mantida nas mesmas condições para acompanhar a retrogradação (50°C em recipiente fechado) em função do tempo. Após sete dias, poucas mudanças estruturais foram observadas, ainda com a predominância de contribuições amorfas no difratograma. Ao longo de mais sete dias de retrogradação, observa-se que uma fração do material recuperou parcialmente a organização estrutural. Este comportamento é evidenciado pelo reaparecimento de contribuições cristalinas no difratograma, alcançando um grau de cristalinidade de 28%. No entanto, o grau de cristalinidade recuperado após quatorze dias de retrogradação não se equiparou ao do amido *in natura*, corroborando com diferentes relatos encontrados na literatura (MORRIS, 1990; PÉREZ, 2010; MATIGNON, 2017).

Figura 33 – Difratogramas do amido *in natura* e dos materiais formados após todas as etapas e períodos de processamento (gelatinização, retrogradação e liofilização)



Antes da liofilização, foram conduzidos estudos preliminares para investigar o comportamento do material durante ciclos de congelamento e o processo de liofilização. Sabe-se que a liofilização está intimamente relacionada à perda de água e ao rearranjo molecular na estrutura do amido (KUNAL *et al.*, 2015).

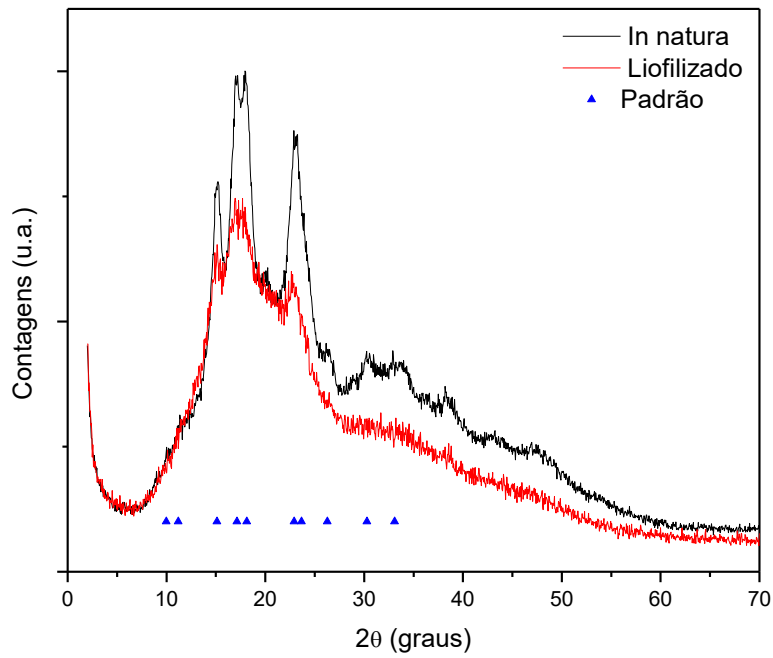
Durante o processo de retrogradação, é crucial que a perda de água e o subsequente rearranjo molecular sigam uma taxa específica para promover a recristalização, sem deixar excesso de água. Assim, esse comportamento deve influenciar de modo significativo a organização estrutural do material, e conseqüentemente ter características peculiares nos difratogramas. Por último, observa-se que a liofilização provocou mudanças nas intensidades e larguras dos picos do difratograma em comparação ao material retrogradado, indicando possíveis alterações na estrutura cristalina do material devido à remoção da água. Este processo resultou na reorganização estrutural e no reaparecimento de contribuições cristalinas, demonstrando a importância da liofilização na manipulação e estudo das propriedades do material.

A Figura 34 mostra a comparação dos difratogramas do amido *in natura* e da matriz de amido liofilizado junto com a identificação das posições dos principais picos esperados para o amido de mandioca. Observa-se que os picos mais intensos para amido *in natura* são correspondentes ao padrão do tipo A, $2\theta \approx 15^\circ$, e o tipo B, $2\theta \approx 17^\circ$ e 23° , (VAN SOERT *et al.*, 1996), caracterizando assim um padrão de difração para o tipo C, que é o característico para o amido de mandioca. Para a matriz do material já liofilizado, pode-se observar uma reorganização cristalina com picos menos intensos em $2\theta \approx 15^\circ$ e $2\theta \approx 17^\circ$, com contribuição amorfa maior. Desse modo, podemos concluir que após os processos de gelatinização e liofilização ocorreu uma recuperação parcial do arranjo cristalino.

O grau de cristalinidade foi definido pelo percentual de áreas correspondentes a contribuição da região cristalina e área total, calculada conforme a Equação 1. A Figura 35 mostra o difratograma e as diferentes contribuições, que é o resultado da separação da contribuição cristalina (vermelho) e da contribuição amorfa (azul), após as correções e subtração do

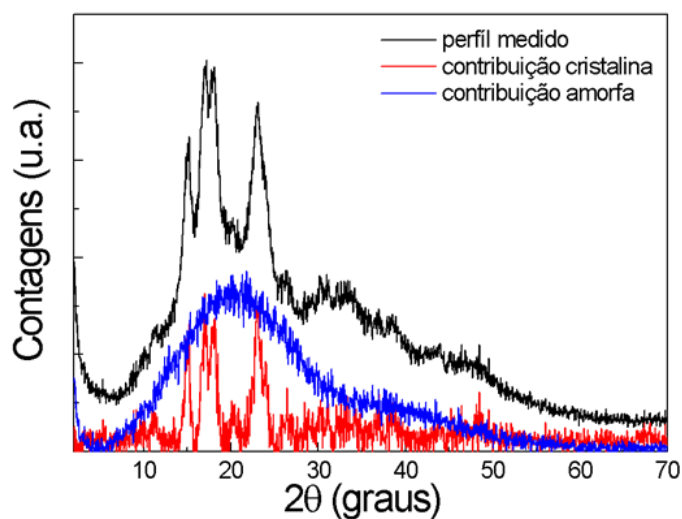
background. A relação entre as áreas desse difratograma apresenta um grau de cristalinidade de aproximadamente 28%.

Figura 34 – Difratogramas do amido *in natura* e da matriz do hidrogel puro. As posições dos principais picos do amido de mandioca estão identificadas como padrão



Fonte: Autora (2025)

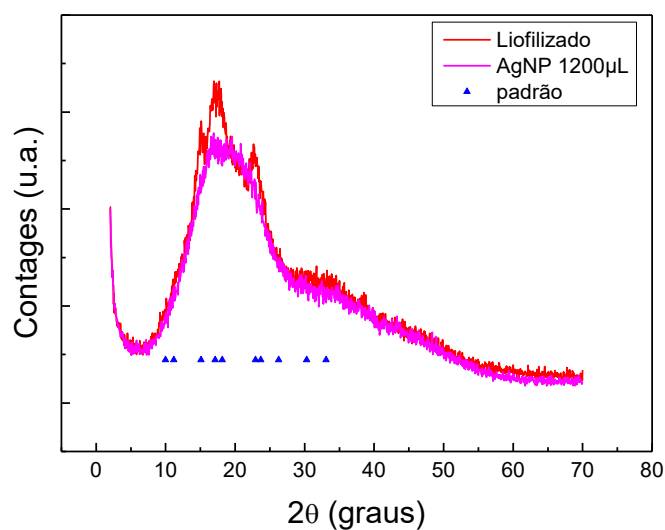
Figura 35 – Difratoograma do amido de mandioca e deconvolução das contribuições cristalina e amorfa após subtração do background



Fonte: Autora (2025)

A Figura 36 apresenta, a comparação da matriz do hidrogel puro e com AgNP na concentração de 1200 μ L. Observa-se que no hidrogel com AgNP, não há evidência de uma organização cristalina definida devido à ausência de um rearranjo cristalino. No entanto, é notável a presença contínua da fase amorfa.

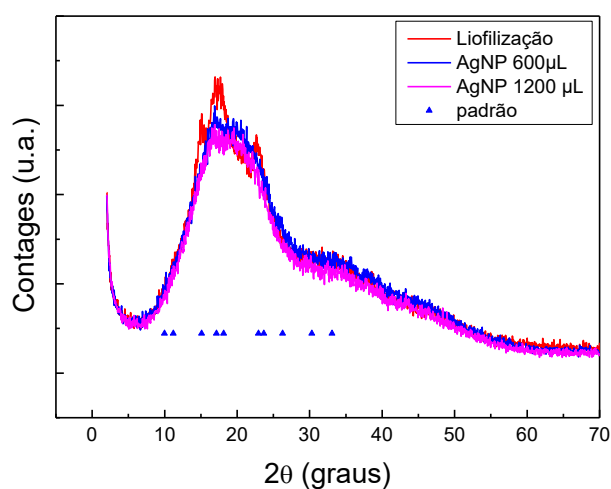
Figura 36 – Difratoogramas da matriz de amido liofilizado e do material com AgNP



Fonte: Autora (2025)

A Figura 37 mostra um comparativo para as duas concentrações de AgNP, onde, evidencia-se apenas a fase amorfa, sem uma organização cristalina definida.

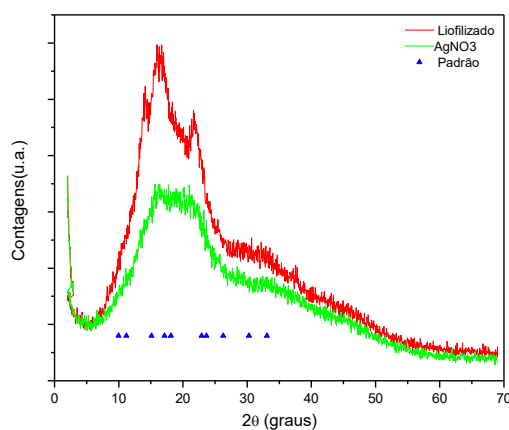
Figura 37 –Difratogramas da matriz do hidrogel puro e com AgNP



Fonte: Autora (2025)

A Figura 38 apresenta, a comparação da matriz do hidrogel puro e com AgNO₃ numa concentração de 0,15g. Observa-se que no material que tem o nitrato de prata na sua composição, não é possível ver a evidência de uma organização cristalina definida, porém, é notável a contribuição da fase amorfa.

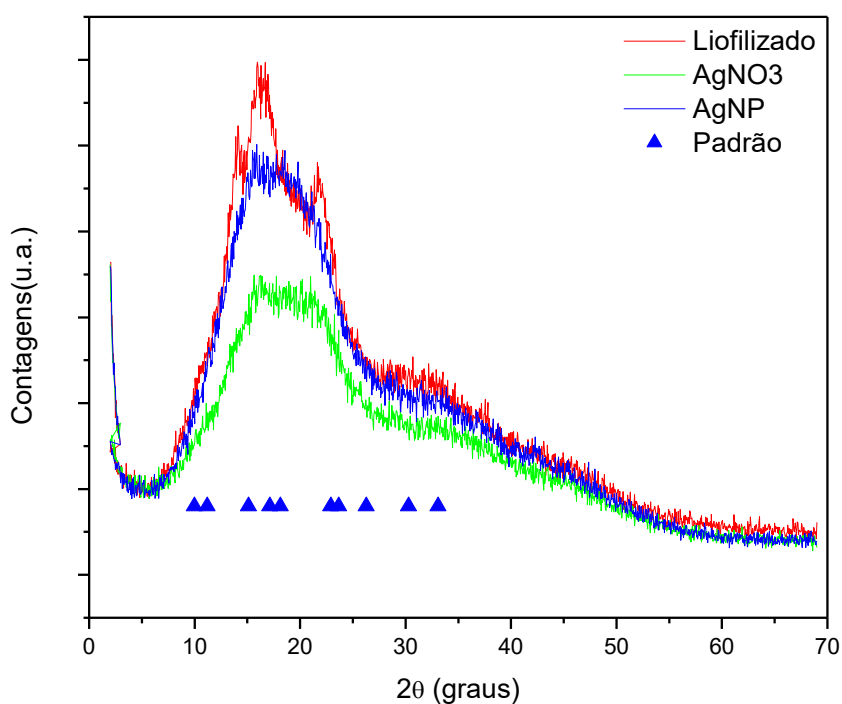
Figura 38– Difratogramas da matriz do hidrogel puro e com AgNO₃



Fonte: Autora (2025)

Como mencionado anteriormente, os picos mais intensos do amido in natura correspondem aos padrões do tipo A ($2\theta \sim 15^\circ$) e do tipo B ($2\theta \sim 17^\circ$ e 23°), conforme descrito por Van Soert *et al.* (1996), caracterizando um padrão de difração típico do tipo C para o amido de mandioca. No entanto, ao comparar com os materiais contendo AgNP e AgNO₃, não é possível identificar uma fase cristalina definida, mas sim uma maior contribuição amorfa, mostrado na Figura 39.

Figura 39 – Difratoogramas da matriz do hidrogel puro e com AgNP e AgNO₃

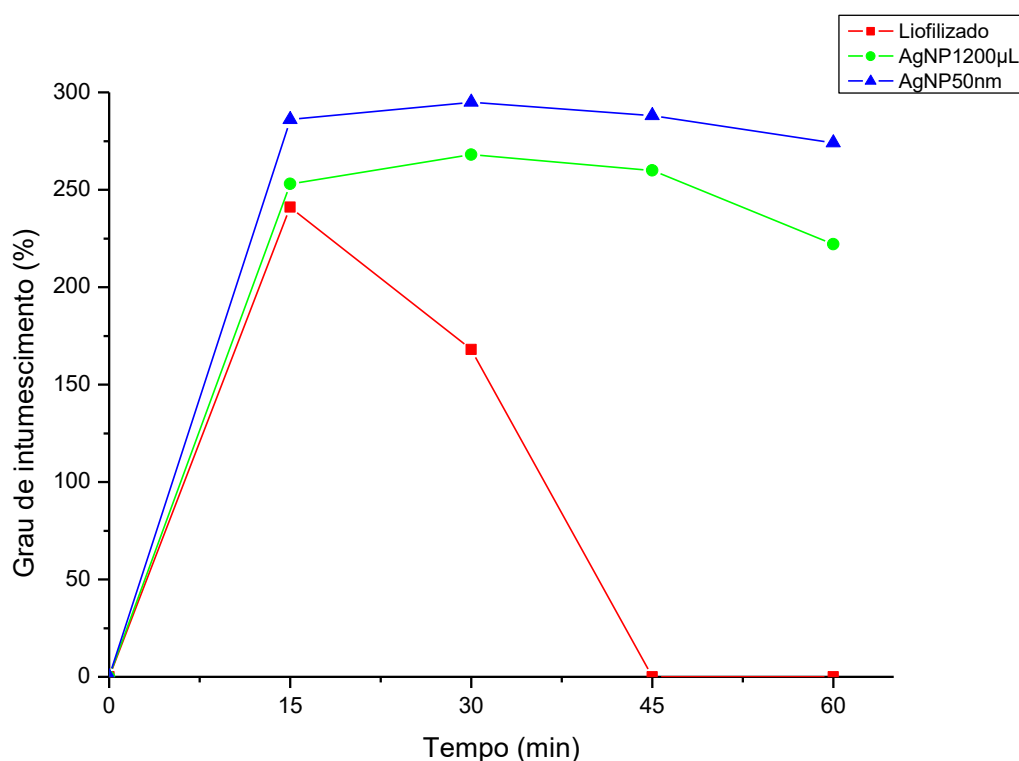


Fonte: Autora (2025)

5.6 Teste do intumescimento do hidrogel

A Figura 40, expõe os valores obtidos no teste de inchamento do hidrogel, utilizando o hidrogel puro (apenas amido), o hidrogel com AgNP de 1200 μ L (laboratório da UNIPAMPA), e hidrogel AgNP de 50 nm (comercial).

Figura 40 – Grau de intumescimento dos hidrogéis



Fonte: Autora (2025)

Na Figura 40, é possível notar, que os valores das razões de inchamento apresentam semelhança, crescendo significativamente no intervalo de 15 min. Após 60 min de contato com água destilada o hidrogel que apresentou maior grau de intumescimento foi o hidrogel com AgNP de 50nm, com 274%, seguido do hidrogel com AgNP de 1200 μ L com 222%. Vale ressaltar que os dois hidrogéis com AgNP apresentaram maior resistência, mesmo com ruptura do disco e perde gradativa de massa. No caso do hidrogel puro, após 15 minutos

iniciais, a integridade do disco não se manteve, perdendo massa de forma considerável para a continuidade das medidas.

Zhang *et al.* (2005) sintetizaram hidrogéis à base de amido incorporando acrilamida (AAm) e N-vinilpirrolidona (VP) e investigaram o efeito da variação na quantidade e tipo de amido, bem como nas concentrações de AAm, VP e do reticulante, no comportamento de intumescimento em água. Os resultados demonstraram que o aumento das quantidades molares de amido ou AAm inicialmente elevou a razão de intumescimento do hidrogel, seguido por uma redução. Por outro lado, o aumento das quantidades de VP e MBA resultou em uma diminuição do grau de intumescimento (ZHANG *et al.*, 2005).

Em outro estudo, foi analisado o intumescimento de hidrogéis superabsorventes modificados com amido para alterar a estrutura do copolímero de poli (acrilamida-co-ácido acrílico), utilizando a técnica de radiação gama. A pesquisa avaliou o impacto da intensidade da irradiação e da variação na concentração de amido sobre a razão de intumescimento. Os resultados indicaram que o aumento da concentração de amido e da dose de irradiação reduziu a taxa de intumescimento. (ERIZAL, 2012)

5.7 Teste antimicrobiano

O quadro 6, apresenta o teste atividade antimicrobiana para os hidrogéis com nitrato de prata, nanopartículas de prata de tamanhos de 25 nm e 50 nm.

Quadro 12 – Análise microbiológica dos hidrogéis frente às bactérias *Escherichia coli*

Amostra	Cepa	AgNO ₃ (mm)	AgNP1200	AgNP50nm
1	<i>Escherichia coli</i>	15,98± 0,89	0	0
2	<i>Escherichia coli</i>	15,37± 0,87	0	0

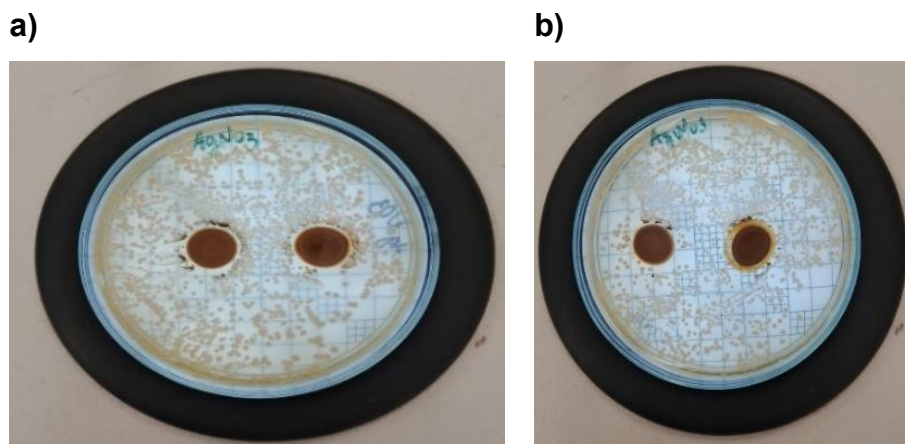
Nota: Os dados relatados são valores médios e ± desvio médio.

Fonte: Autora (2025)

Conforme ilustrado na Figura 41, o hidrogel contendo AgNO₃, avaliado em duplicata, apresentou atividade antimicrobiana contra a cepa de *Escherichia coli*,

inibindo seu crescimento. Os halos de inibição medidos foram de 16,51 mm e 15,35 mm na Figura 41a, e 14,75 mm e 15,98 mm na Figura 41b.

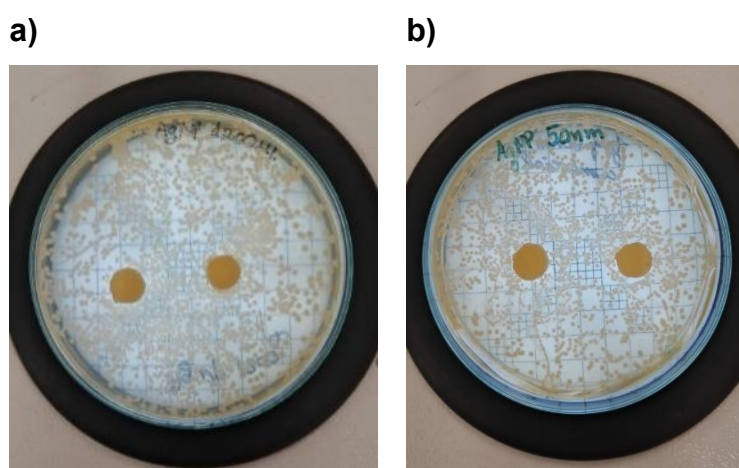
Figura 41– Halos de inibição frente a cepa *Escherichia coli* (a) hidrogel com AgNO_3 (b) duplicata do hidrogel com AgNO_3



Fonte: Autora (2025)

Enquanto isso, os hidrogéis contendo as duas amostras de AgNPs, a comercial e a sintetizada, que também foram testadas em duplicata, não apresentaram qualquer inibição frente à cepa de *Escherichia coli*, conforme ilustrado nas Figuras 42a e 42b.

Figura 42 – Halos de inibição frente a cepa *Escherichia coli* (a) hidrogel com AgNP1200 μL (b) hidrogel AgNP 50nm



Fonte: Autora (2025)

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho evidenciou o potencial dos hidrogéis à base de amido como matrizes eficientes para a incorporação de nanopartículas de prata e íons de prata. A influência dos parâmetros de gelatinização, retrogradação e dos ciclos de congelamento e descongelamento foi determinante para a formação e estabilização da estrutura polimérica, impactando diretamente suas propriedades físicas, químicas e biológicas.

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu avaliar a morfologia dos hidrogéis, comparando o hidrogel puro com aqueles contendo AgNP e AgNO₃. As micrografias do hidrogel puro evidenciaram a presença de pequenos grânulos de tamanhos variados e a formação de poros distribuídos de maneira irregular. Já o hidrogel com a incorporação de AgNP manteve uma estrutura altamente porosa e interconectada, com distribuição irregular dos poros, apresentando grande semelhança com o hidrogel puro. No entanto, observou-se que a presença de AgNP influenciou a organização da matriz, tornando-a mais compacta e com poros de formatos mais regulares.

Por outro lado, a análise do hidrogel contendo AgNO₃ revelou uma porosidade ainda mais significativa, com maior diversidade de formas e tamanhos de poros em comparação aos demais hidrogéis. Em ampliações maiores, tornou-se evidente a presença de estruturas com formatos esféricos e polidrais dentro da matriz do hidrogel, indicando uma diferenciação estrutural relevante.

A caracterização estrutural demonstrou que a reorganização cristalina durante a retrogradação foi essencial para a estabilidade do material. Além disso, os testes microbiológicos indicaram que apenas o hidrogel com íons de prata apresentou ação inibitória contra *Escherichia coli*, enquanto o hidrogel com AgNP não mostrou efeito inibitório. Já a capacidade de intumescimento destacou a influência do tamanho das nanopartículas de prata na absorção de água, sendo o hidrogel com AgNP de 50 nm o mais eficiente. Além disso, a análise morfológica confirmou uma superfície predominantemente plana com a presença de degraus, refletindo a organização interna da matriz polimérica.

Diante desses achados, o estudo contribui para o avanço no desenvolvimento de hidrogéis funcionalizados, reforçando sua aplicabilidade em diversas áreas como a engenharia de materiais.

Pesquisas futuras podem explorar ajustes na composição e no processamento desses hidrogéis, aprimorando a metodologia de produção com quantidades maiores de AgNP, além de investigar a influência do tamanho das partículas e da quantidade incorporada ao material. Isso permitirá uma melhor compreensão do impacto dessas variáveis nas propriedades e desempenho dos hidrogéis. Além disso, estudos mais aprofundados sobre outras metodologias para testes de concentração mínima inibitória podem fornecer uma compreensão mais detalhada dos efeitos antibacterianos e antimicrobianos desses materiais.

7.PERPECTIVAS

Sugere-se realizar uma análise mais detalhada do hidrogel com diferentes concentrações de nanopartículas de prata, a fim de compreender melhor seu comportamento durante os processos de gelatinização, retrogradação e liofilização. Além disso, recomenda-se avaliar a resposta do hidrogel frente a cepa de *Escherichia coli*, por meio de variados métodos de análise, para aprofundar o entendimento sobre suas propriedades antimicrobianas e aplicabilidades.

REFERÊNCIAS

ABD EL-MOHDY, H. L.; HEGAZY, E. A.; EL-NESR, E. M.; EL-WAHAB, M. A. Synthesis, characterization and properties of radiation-induced starch/(ethylene glycol-co-methacrylic acid) hydrogels. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, p. S1627–S1635, 2016

ALMEIDA, MARIANA R. *et al.* Determination of amylose content in starch using Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 397, n. 7, p. 2693–2701, 2010. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/41826545_Determination_of_amylose_content_in_starch_using_Raman_spectroscopy_and_multivariate_calibration_analysis. Acesso em: 30 jan. 2025.

ALMEIDA, JOSÉ FILIPE DA SILVA LAPAS. **Preparação e Caracterização de Hidrogéis**. 2010. - Faculdade de Ciências e Tecnologia, [s. l.], 2010. Disponível em: <https://estudogeral.uc.pt/handle/10316/14242>. Acesso em: 7 mar. 2025.

BAI, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; ZHANG, Z.; LIU, Y.; ZHANG, Z. Polysaccharide-based hydrogels: Functionalization, construction and served as biomaterials. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 73, p. 1–15, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.10.019>. Acesso em: 26 jan 2025.

BAE, KI HYUN; WANG, LI SHAN; KURISAWA, MOTOICHI. Injectable biodegradable hydrogels: Progress and challenges. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 1, n. 40, p. 5371–5388, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/tb/c3tb20940g>. Acesso em: 7 mar. 2025.

BAL, A. *et al.* Synthesis and characterization of copolymeric and terpolymeric hydrogel-silver nanocomposites based on acrylic acid, acrylamide and itaconic

acid: Investigation of their antibacterial activity against gram-negative bacteria. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 509–518, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/bjce/a/NLyWgzNmqF7vyXzYCyxMfPR/>. Acesso em: 25 jan. 2025.

BOTARO, VAGNER R.; SANTOS, CLÁUDIO G; OLIVEIRA, VICTOR A. **Hidrogéis Superabsorventes a Base de Acetato de Celulose Modificado por Dianidrido 3, 3', 4, 4' Benzofenona Tetracarboxílico (BTDA) Síntese, Caracterização e Estudos Físico-Químicos de Absorção**. Scielo Brasil, Sorocaba, p. 278–284, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/xxKRpXVJxSJLCbSSs6rDy7x/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 23 ago. 2023.

BOBBIO, FLORINDA O.; BOBBIO, PAULO A. **Manual de Laboratório de Química de Alimentos**. São Paulo: [s. n.], 1995. Disponível em: <https://pergamum-biblioteca.pucpr.br/acervo/63321>. Acesso em: 7 mar. 2025.

BRITO, G. F., AGRAWAL, P., ARAÚJO, MÉLO, T.J.A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 62. p. 127-139, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/289427889_Biopolimeros_polimeros_biodegradaveis_e_polimeros_verdes. Acesso em: 6 mar. 2025.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 23, p. 85– 112, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813098000403>. Acesso em: 5 mar. 2025.

CEREDA, M. P; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; *et al.* **Propriedades gerais de amido**. Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas, v. 1, São Paulo. Fundação Cargill, 2001.

CORRE, DÉBORAH; BRAS, JULIEN; DUFRESNE, ALAIN. **Starch nanoparticles: A review**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/bm901428y>. Acesso em: 7 mar. 2025.

DEEN, G. R.; CHUA, S. Y. Polysaccharide-based hydrogels: Synthesis, characterization, and applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 120, p. 1–12, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.029>. Acesso em: 3 out 2024.

DENARDIN, CRISTIANE CASAGRANDE; SILVA, LEILA PICOLLI. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, [s. l.], v. 39, n. ISSN 0103-8478, p. 945–954, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/FSP37sVnbZjVK9zLLSSsX5h/>. Acesso em: 7 mar. 2025.

LAURENDA CUNHA DUARTE; PEDRO LUIZ JUCHEM; GÊNNOVA MARIA PULZ; TÂNIA MARA MARTINIDEBRUM; Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, 30(2), 3-15, 2003. Disponível em: <https://seer.ufrgs.br/index.php/PesquisasemGeociencias/article/view/19585/pdf>. Acesso em: 20 fev. 2025.

DUTRA, MARIANA ALVES LEITE. **Hidrogéis híbridos de poli(acrilamida e amido): síntese, caracterização e estudo da aplicabilidade em águas contaminadas**. 2020. - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/31002>. Acesso em: 25 fev. 2025.

ERIZAL. Synthesis of poly(acrylamide-co-acrylic acid)-starch based superabsorbent hydrogels by gamma radiation: Study its swelling behavior. **Indonesian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 2, p. 113–118, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/285030530_Synthesis_of_polyacrylamide-co-acrylic_acid-

starch_based_superabsorbent_hydrogels_by_gamma_radiation_Study_its_swelling_behavior. Acesso em: 7 mar. 2025.

M.A. FERRER-ERES , F.M. VALLE-ALGARRA , J.V. GIMENO ADELANTADO , S. SÁNCHEZ-RAMOS,2010. Archaeopolymetallurgical study of materials from an Iberian culture site in Spain by scanning electron microscopy with X-ray microanalysis, chemometrics and image analysis. *Microchemical Journal*, 95, 298-305. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X10000081?via%3Dihub>. Acesso em: 25 fev .2025

FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M.; ROCHA, T. S. **Características estruturais e físico químicas de amidos de mandioca-salsa**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 3, n.28, p. 620–628, 2008; Fundamentos de estabilidade de alimentos - Scientific Figure on ResearchGate. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Figura-6-Gelatinizacao-do-amido-Fonte-Ford-et-al-2002_fig16_259054710 Acesso em: 5 dez. 2023.

GARCÍA-ASTRAIN, C.; CHEN, C.; BURÓN, M.; PALOMARES, T.; ECEIZA, A.; FRUK, L.; AVÉROUS, L. Biocompatible hydrogel nanocomposite with covalently embedded silver nanoparticles. *Biomacromolecules*, v. 16, n. 4, p. 1301–1310, 2015.

GUDIKANDULA, K.; MARINGANTI, S. Polysaccharide-based hydrogels: Synthesis, characterization, and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 93, p. 1–13, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.010>. Acesso em: 1 jan.2024.

FANG, H.; ZHANG, X.; ZHANG, S. J.; LIU, L.; ZHAO, Y.; XU, H. J.. Ultrasensitive and quantitative detection of paraquat on fruit skins via surface-enhanced Raman spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 213, p. 452–456, 2015.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.121>. Acesso em: 3 março 2023.

KIM, T. G. *et al.* Effects of ion irradiation on epitaxial Cu/Ni/Cu(001) with perpendicular magnetic anisotropy. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 81, n. 21, p. 4017–4019, 2002. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/234895477_Effects_of_ion_irradiation_on_epitaxial_CuNiCu001_with_perpendicular_magnetic_anisotropy. Acesso em: 23 ago. 2024.

LEITÃO, IGOR CORRÊA. **Formação em cristais de ZnO em matriz porosa de amido degradado**. 2021. - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2021. Disponível em: <https://repositorio.unipampa.edu.br/jspui/handle/rii/6094>. Acesso em: 7 mar. 2025.

LUÍS, A.; FERREIRA, L.; FRANCO, A.; SILVA, J. **Amido**. Mundo da Bioquímica, 2017. Disponível em: <http://mundodabioquimica.blogspot.com/2017/11/o-amidotambem-conhecido-como-amilo-e.html>. Acesso em: 10 out. 2021.

MANIGLIA, B. C.; LIMA, D. C.; KOEVE, L. A.; LIMA, M. S.; SOUZA, P. R. D.; SILVA, L. F. Starch-based hydrogels: Current status and applications in food. *Food Research International*, v. 137, p. 109731, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109731>. Acesso em: 26 agosto 2024.

MARQUES, LUANA GIMENO. **Liofilização de frutas tropicais**. 2008. Tese de doutorado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/items/ed590ce4-b2c5-4970-8923-c8b320d63cb3>. Acesso em: 7 mar. 2025.

MATIGNON, A., TECANTE, A. **Starch retrogradation: From starch components to cereal products**. *Food Hydrocolloids*, v. 68, p. 43-52, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X16306348>.

Acesso em: 02 jan. 2025.

MATOS, REBECCA RODRIGUES; MONTE, MARISA BEZERRA de MELLO. **Caracterização de Hematita e Amido por Espectroscopia Raman**. [s. l.], p. 1–5, 2017. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2021/1/Rebecca%20Rodrigues%20Matos.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2024.

MATOS, REBECCA RODRIGUES; MONTE, MARISA BEZERRA DE MELLO. Characterization of Hematite and starch by RAMAN spectroscopy. [s. l.], 2017. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2021/1/Rebecca%20Rodrigues%20Matos.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2025.

MORRIS, V.J.. **Starch gelation and retrogradation**. Trends in Food Science & Technology, July, p. 2-6, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/092422449090002G>. Acesso em: 01 jan. 2025.

MUTUNGI, CHRISTOPHER *et al.* Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy: Correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. Carbohydrate Polymers, [s. l.], v. 87, n. 1, p. 598–606, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861711007168>. Acesso em: 12 jan. 2025.

NAMAZI HASANI, M.; YADOLLAHI, M. Antibacterial oxidized starch/ZnO nanocomposite hydrogel: Synthesis and evaluation of its swelling behaviours in various pHs and salt solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 126, p. 578–584, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.242>. Acesso em: 26 ago 2024

ONITA, M. Natural polysaccharides for hydrogel preparation: properties and biomedical applications. *Journal of Polymer Science*, v. 54, n. 3, p. 456–468, 2016.

OTTENBRITE, R.M.; Park K.; Okano, T.; **Biomedical Applications of Hydrogels Handbook**. Springer: 2010. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4419-5919-5>. Acesso em: 03 set. 2024.

PEPPAS, N. A.; BUZGO, S.; WRIGHT, A. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 50, n. 1, p. 27-46, 2000.

PÉREZ, SERGE; BERTOFT, ERIC. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/229861904_The_molecular_structures_of_starch_components_and_their_contribution_to_the_architecture_of_starch_granules_A_comprehensive_review. Acesso em: 24 janeiro. 2023.

ROSICKA-KACZMAREK, JUSTYNA *et al.* Starch in Food: Structure, Function and Applications. 2. ed. [S. l.]: Elsevier, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Justyna-Rosicka-Kaczmarek/publication/322184588_The_Functionality_of_Wheat_Starch/links/5ec1701ea6fdcc90d67c0451/The-Functionality-of-Wheat-Starch.pdf. Acesso em: 7 mar. 2025.

SANTHA, N. *et al.* Raman and infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava. *Chem. Sci.*, [s. l.], v. 102, n. 5, p. 705–712, 1990. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03040801>. Acesso em: 22 jan. 2025.

SILVA, ERICA CORINA da. **Dupla modificação química do amido de mandioca com potencial uso como biomaterial**. 2019. 1–136 f. - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019. Disponível em:

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-20032020-103610/pt-br.php>. Acesso em: 23 ago. 2023.

SILVA, PALOMA LIMA da. **Nanopartículas de Prata para utilização como agente antimicrobiano em blendas de Amido e Poli (Álcool Vinílico)**. 2016. 1–118 f. Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/40237>. Acesso em: 23 ago. 2024.

SILVEIRA, TIAGO GONZAGA DE OLIVEIRA E. **Hidrogéis de poliacrilamida e nanomateriais de carbono funcionalizados para adsorção de corantes catiônicos**. 2022. - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/48654/1/Hidrog%C3%A9is%20de%20poliacrilamida%20e%20nanomateriais%20de%20carbono%20funcionalizados%20para%20adsor%C3%A7%C3%A3o%20de%20corantes%20cati%C3%B4nicos.pdf>. Acesso em 20 jan. 2025.

SOARES, ROSANE MICHELE DUARTE. **Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare* L.)**. 2003. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/86364?show=full>. Acesso em: 7 mar. 2025.

TANG H. J.; MITSUNAGA T.; KAWAMURA Y. Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. *Carbohydr. Polym.* v. 63, p. 555 -560, 2006. DOI: doi:10.1016/j.carbpol.2005.10.016.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-25102007-164338/pt-br.php>. Acesso em: 15 nov. 2021.

WANG, S.; COPELAND, L. **Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility**: a review. *Food & Function*, v. 4, n. 11, p. 1564, 2013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24096569/>. Acesso em: 2 fev. 2024.

WANG, X.; ZHANG, Y.; JIANG, H.; SONG, Y.; ZHOU, Z.; ZHAO, H. Tert-butyl alcohol used to fabricate nano-cellulose aerogels via freeze-drying technology. **Mater. Res. Express**, v. 4, 2017. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aa72bc>. Acesso em: 5 jun. 2024.

WANG, Y.; Herron, N. **Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 91, p. 5005, 1987. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100303a023>. Acesso em: 6 jun. 2024.

WARREN, B. E. **X-Ray Diffraction**. Dover Publications. New York, 1990.

XU, J.; FAN, X.; NING, Y.; WANG, P.; JIN, Z.; LV, H.; XU, B.; XU, X. Effect of spring dextrin on retrogradation of wheat and corn starch gels. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 361–367, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X13000970>. Acesso em: 1 jun. 2024.

YAN, C.; POCHAN, D. J. Rheological properties of peptide-based hydrogels for biomedical and other applications. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 9, p. 3528–3540, 2010. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20422104/>. Acesso em: 1 jul. 2024

YAHIA, L. Biocompatible and biodegradable hydrogels based on natural polymers. *International Journal of Biomaterials*, v. 2015, Article ID 831095, 10 p., 2015.

YANG, C.; YIN, T.; SUO, Z. Polyacrylamide hydrogels. I. Network imperfection. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 131, p. 43–55, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022509619302200>. Acesso em> 2 set. 2024.

ZHANG, L. M. *et al.* A new class of starch-based hydrogels incorporating acrylamide and vinyl pyrrolidone: Effects of reaction variables on water sorption behavior. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v. 20, n. 5, p. 491–501, 2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/244692067_A_New_Class_of_Starch-Based_Hydrogels_Incorporating_Acrylamide_and_Vinyl_Pyrrolidone_Effects_of_Reaction_Variables_on_Water_Sorption_Behavior. Acesso em: 02 out. 2024.