

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS CONSTITUÍDAS POR GOMA XANTANA E POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

Ingrid Dantas Vasconcelos da Silva, Cláudia Menegaz Zaccaron Cristiano*

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Campus 1, Cidade Universitária, 58051-900, João Pessoa – PB, Brasil. Correo electrónico: claudiamzc@quimica.ufpb.br

Recibido: Abril 2017; Aceptado: Agosto 2017

RESUMO

Neste trabalho foram preparados e caracterizados filmes poliméricos constituídos por goma xantana (GX), poli(álcool vinílico) (PVA) e blenda GX/PVA. Os filmes foram preparados pelo método de evaporação do solvente. A análise de infravermelho evidenciou interações entre os polímeros na blenda via ligação de hidrogênio. A microscopia eletrônica de varredura revelou que os filmes apresentaram superfícies lisas e homogêneas. Entre os filmes estudados, a goma xantana apresentou maior valor de permeabilidade aos vapores de água. Todos os filmes apresentaram boa estabilidade térmica em atmosfera inerte (N₂). O filme formado por PVA apresentou maior estabilidade térmica que as demais composições, concordando com o maior valor de energia de ativação obtido, relacionado à ruptura de ligações fortes da cadeia polimérica.

Palavras-chave: Goma xantana, poli (álcool vinílico), blends, propriedades térmicas.

ABSTRACT

In this work, polymer films consisting of xanthan gum (GX), polyvinyl alcohol (PVA) and blend GX / PVA were prepared and characterized. The films were prepared by casting method. Infrared analysis indicated possible interactions of H bonding between polymers in the blend. The films showed a smooth and homogeneous surface, observed by SEM analysis. Among all three studied samples the xanthan gum exhibited the larger value of water vapour permeability. All films showed a good thermal stability under inert atmosphere of N₂. Film prepared from pure PVA presented the higher stability compared to other cases, in agreement to a higher activation energy related to break strong bonds within the polymer chain.

Keywords: xanthan gum, poly (vinyl alcohol), blends, thermal properties

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos vêm crescendo as pesquisas na área de polímeros e uma grande atenção tem sido dada ao estudo de blends poliméricas e obtenção de novos materiais baseados na associação de dois ou mais polímeros [1].

A goma xantana (GX) é um polissacarídeo que apresenta capacidade de formar filmes homogêneos e é utilizada em aplicações como sistemas de liberação de fármacos e na indústria alimentícia, principalmente por ser atóxico [2]. A GX é produzida pela bactéria *Xanthomonas campestris*. Sua estrutura consiste de uma cadeia linear principal formada por duas unidades D-glicopiranosil, unidas por ligações β (1→4), e substituída em O-3, a cada unidade alternada de glicose, por uma cadeia lateral composta de um trissacarídeo. A cadeia lateral consiste de um ácido glicurônico entre duas unidades D-manopiranosil. A unidade de manose terminal pode ser substituída por um grupamento piruvato [3].

Uma alternativa para a obtenção de filmes de biopolímeros com melhores características pode ser através da associação destes com polímeros sintéticos, como o poli(álcool vinílico) (PVA). O

PVA é obtido a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila) e vem sendo estudado devido a sua biodegradabilidade, excelente resistência química e boas propriedades mecânicas [4]. O PVA é empregado em lentes de contato, cartilagem articular e utilizado como carreador de medicamentos devido sua atoxicidade [5].

Estudos sobre as propriedades físicas, químicas e de barreira da GX e PVA e interação com outros polímeros, como por exemplo, xilana, quitosana e goma guar já foram reportados [6–8], porém há poucas informações sobre as propriedades das blendas formadas por GX/PVA. Análises, tais como, microscopia de força atômica, difração de raios-X e intumescimento foram realizados para filmes formados por GX/PVA reticulados por irradiação [9], enquanto filmes formados por GX/PVA/glicerol foram avaliados em relação às propriedades mecânicas e ensaios de biodegradabilidade [10]. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o preparo de filmes formados por GX e PVA e a caracterização dos mesmos através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, permeabilidade aos vapores de água, análise termogravimétrica e cinética de degradação térmica.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais. Poli (álcool vinílico) (*Sigma–Aldrich*, 22.000 g·mol⁻¹ e 88% hidrolisado) e goma xantana (*Racine*, 50.000 g·mol⁻¹) foram utilizados sem prévia purificação. Para as medidas de permeabilidade aos vapores de água foram utilizados sílicagel azul (*Dinâmica*) e NaCl comercial. A água deionizada foi obtida a partir de um sistema Millipore–Q e utilizada como solvente no preparo dos filmes.

Preparação dos filmes. Os filmes poliméricos foram obtidos pelo método *casting* em placas de poli (tetrafluoroetileno) (*Teflon*[®]). Soluções 1% (m/v) de GX e PVA foram preparadas pela dissolução de cada polímero em 40 mL de água deionizada, sob agitação magnética à temperatura ambiente, durante 24 horas. As blendas poliméricas (1% m/v) formadas por GX/PVA (50/50 m/m) foram preparadas de maneira semelhante à descrita para os polímeros puros. Em seguida, as soluções foram vertidas em uma placa de *Teflon*[®] para evaporação da água e obtenção dos filmes à temperatura ambiente. Filmes 0,25% (m/v) utilizados na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram preparados de maneira semelhante.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os filmes (0,25% m/v) formados por GX, PVA e GX/PVA foram analisados em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de *Fourier* da *Shimadzu*, em suporte para filmes utilizando o modo ATR (reflexão total atenuada). Os filmes foram previamente secos em estufa a 80°C durante 72 horas. As varreduras foram realizadas na faixa espectral de 4.000–400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ à temperatura ambiente.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV). A morfologia dos filmes formados por GX, PVA e GX/PVA foi analisada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss (LEO 1430). As superfícies superiores foram fixadas em suporte metálico e metalizadas com uma fina camada de ouro. As micrografias foram obtidas no aumento de 3.000 X.

Ensaio de permeabilidade aos vapores de água (P_{VH_2O}). A permeabilidade aos vapores de água dos filmes estudados foi determinada gravimetricamente a 24°C seguindo a metodologia ASTM E-96-00 (*Standard test methods for water vapor transmission of materials*) [11] com modificações. Os filmes foram previamente secos em estufa a 80°C durante 72 horas. Na sequência, os filmes (espessura 0,05 mm) foram selados na abertura superior de uma célula (6,2 cm de diâmetro) contendo sílica gel seca (2,0% umidade relativa). Esta sílica ficou isolada do ambiente de acondicionamento pelo filme cuja P_{VH_2O} se deseja conhecer (área de permeação de 32,15 cm²). As células foram colocados em um recipiente sob umidade relativa de 75 ± 5% contendo solução supersaturada de NaCl. Todo o sistema (célula + sílica + filme) foi pesado em determinados intervalos de tempo durante 72 horas. As medidas foram realizadas em duplicata.

Análise termogravimétrica (TGA) e cinética de degradação térmica. A degradação térmica dos filmes foi realizada em um analisador termogravimétrico da Shimadzu (DTG-60H). Cerca de 5 ± 1 mg de filme foi analisado na taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando atmosfera de N₂ e fluxo de 50 cm³·min⁻¹. Em relação ao estudo da cinética de degradação térmica dos filmes (5 ± 1 mg), foram utilizadas taxas de aquecimento de 10, 20 e 40°C·min⁻¹. As medidas também foram realizadas sob atmosfera de N₂ (50 cm³·min⁻¹) e o método de Ozawa [12] foi utilizado na obtenção dos parâmetros cinéticos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros de infravermelho obtidos para os filmes constituídos por GX, PVA e GX/PVA estão apresentados na Figura 1. Os filmes formados por GX e PVA apresentam uma banda larga entre 3.500–3.200 cm⁻¹ relacionada ao estiramento de grupos O–H envolvidos nas ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Também são observadas bandas na região compreendida entre 3.000–2.800 cm⁻¹, que representam estiramento de grupos alquilas [13].

No espectro do filme formado por GX são observadas bandas relacionadas a carbonilas de grupos carboxilas em 1.724 cm⁻¹, referindo-se a grupos acetato ou piruvato, e em 1.610 cm⁻¹ e 616 cm⁻¹, indicativas de grupos carboxilatos [14]. As bandas em 1.568 cm⁻¹ (estiramento assimétrico C–O) e 1.406 cm⁻¹ (estiramento simétrico C–O) são atribuídas aos ânions carboxilatos [2]. Em 1.156 cm⁻¹ é observado uma banda relacionada a vibrações C–O–C das unidades de glicose [3]. As bandas entre 930–741 cm⁻¹ indicam a presença de unidades de glicose em ligação β e unidades de

manose em ligação α . As bandas entre $1400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas aos modos de estiramento C–C–O, C–OH e C–O–C da cadeia principal do polímero [15].

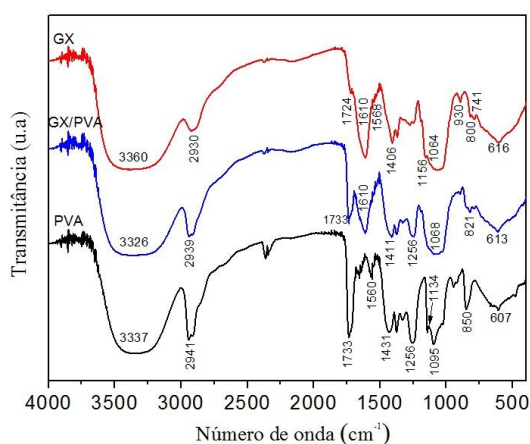


Figura 1. Espectros de infravermelho obtidos para os filmes formados por GX, PVA e GX/PVA.

O PVA apresenta bandas em 1.733 e 1.256 cm^{-1} que podem ser atribuídas a vibrações de estiramento C = O e C–O–C de grupos acetatos remanescentes do processo de hidrólise do poli (acetato de vinila) [10]. Bandas observadas em 1.560 e 1.431 cm^{-1} estão relacionadas à vibrações de grupos O – H [5, 16]. Uma banda em forma de ombro observada em 1.134 cm^{-1} é indicativa de vibrações de grupos C–O, representativa da sequência cristalina do PVA. Há também uma banda definida em 1.095 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico C–O–C [17]. As bandas em 850 e 607 cm^{-1} correspondem a vibração de grupos C–C e flexão de grupos O–H fora do plano, respectivamente [16].

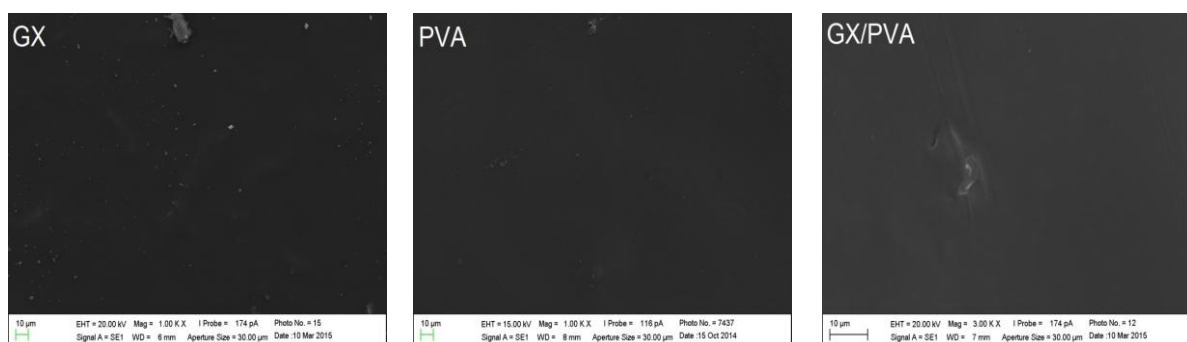


Figura 2. Micrografias das superfícies dos filmes formados por GX, GX/PVA e PVA (aumento 3.000X).

Interações entre os polímeros na blenda podem ocorrer na forma de ligação de hidrogênio, que são descritas na faixa de $3.600\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$ [18]. O espectro da blenda também apresentou pequenos deslocamentos de bandas referentes aos grupos hidroxilas envolvidos nas ligações de hidrogênio [19] e deslocamento de bandas entre $1.200\text{--}1.000\text{ cm}^{-1}$ e $1.600\text{--}1.400\text{ cm}^{-1}$ [18] quando comparado aos espectros obtidos para os polímeros puros. Estes deslocamentos podem estar

relacionados à interações entre polímeros através de ligações de hidrogênio [20], e podem sugerir miscibilidade entre os componentes da blenda. O espectro obtido para a blenda também apresentou bandas características de cada polímero, como 1.733 e 1.256 cm^{-1} , que estão presentes no espectro do filme formado por PVA, e 1610 cm^{-1} , presente no espectro do filme de GX.

Microscopia eletrônica de varredura. A Figura 2 apresenta as micrografias da superfície superior dos filmes formados por GX, PVA e GX/PVA. As micrografias obtidas revelaram que os filmes apresentam superfície lisa, homogênea, compacta e com ausência de poros. A homogeneidade apresentada pela blenda sugeriu miscibilidade entre os polímeros na blenda.

Permeabilidade aos vapores de água. O filme formado por GX apresentou o valor de $P_{\text{VH}_2\text{O}}$ mais elevado ($1,61 \cdot 10^{-10} \text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) dentre as composições analisadas, como pode ser observado na Tabela 1. Este resultado pode estar associado ao fato deste polímero apresentar grupos polares em sua estrutura, como hidroxilas e carboxilas, e a interação destes grupos com as moléculas de água que estão permeando levaram ao aumento da $P_{\text{VH}_2\text{O}}$. Além disso, a cadeia lateral da GX aumentou o volume livre da matriz, permitindo o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e da difusividade de moléculas de água. De acordo com a literatura, a goma de alfarroba apresentou $P_{\text{VH}_2\text{O}}$ igual a $0,80 \cdot 10^{-10} \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [21]. Esta diferença de valor pode estar relacionada às interações intermoleculares e intramoleculares entre as cadeias poliméricas dos polissacarídeos [22,23].

Tabela 1. Valores de permeabilidade aos vapores de água obtidos para os filmes estudados.

Filmes	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $10^{-10} \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
GX	$1,61 \pm 0,05$
GX/PVA	$1,00 \pm 0,02$
PVA	$0,83 \pm 0,02$

Os filmes formados por PVA apresentaram maior barreira aos vapores de água ($0,83 \cdot 10^{-10} \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) dentre os filmes estudados. Este polímero possui uma cadeia simples e linear e pode-se sugerir que os grupos hidroxilas da sua estrutura estão envolvidos em ligações de hidrogênio inter e intramolecular, o que leva a um firme empacotamento da cadeia polimérica, diminuindo possíveis interações com as moléculas de água e, conseqüentemente, reduzindo a permeação dos vapores de água [24]. O valor de $P_{\text{VH}_2\text{O}}$ obtido para o PVA foi semelhante ao reportado da literatura: $0,82 \cdot 10^{-10}$ [6] e $0,86 \cdot 10^{-10} \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [25].

A blenda constituída por GX/PVA apresentou um comportamento intermediário ($1,00 \cdot 10^{-10} \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) aos obtidos para os filmes de GX e PVA. Provavelmente, a interação entre os

polímeros através de ligações de hidrogênio diminuiu a mobilidade e o volume livre das cadeias, resultando na redução da afinidade pela água quando comparado ao filme de GX [26].

Análise termogravimétrica. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos de temperatura de máxima velocidade de degradação (T_M), percentagem de perda de massa (M) e resíduo gerado à 600°C, para os filmes analisados sob atmosfera inerte. As curvas termogravimétricas (TG) e as derivadas (DTG) reportadas na Figura 3 mostram estes eventos de degradação térmica obtidos para os filmes estudados.

Tabela 2. Parâmetros termogravimétricos obtidos para os filmes de GX, PVA e GX/PVA.

Filmes	Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		% Resíduo 600°C
	T_M^a	M^b	T_M^a	M^b	T_M^a	M^b	
GX	86	8,7	287	52,6	479	17,7	21,0
GX/PVA	88	6,9	292	58,4	433	12,2	22,5
PVA	91	6,5	324	72,3	449	15,7	5,5

^a Temperatura de máxima velocidade de degradação (°C).

^b Perda de massa (%).

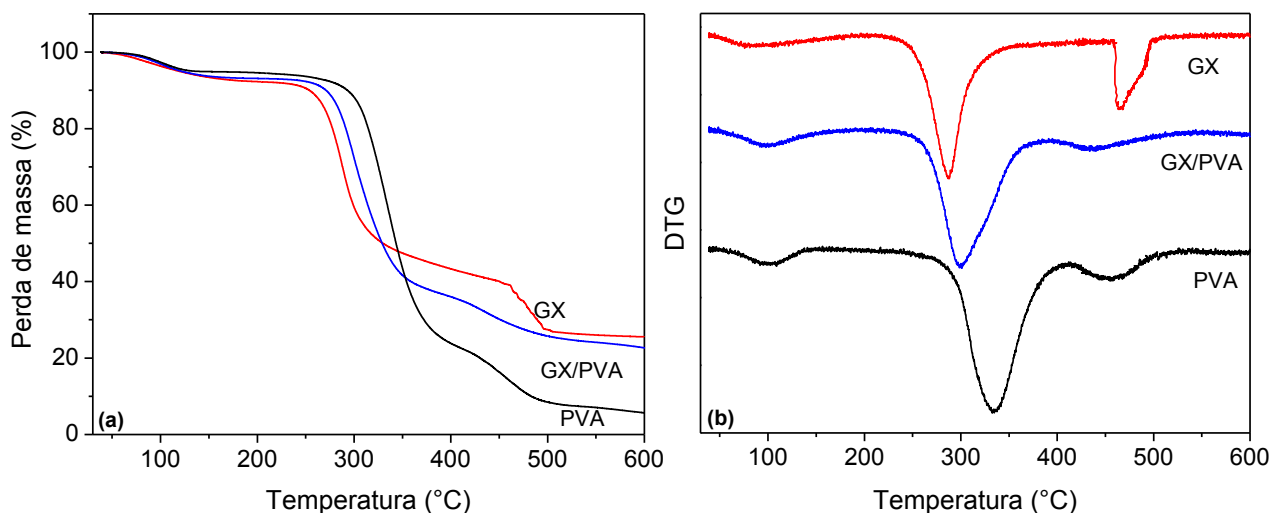


Figura 3. Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) obtidas para os filmes formados por GX, PVA e GX/PVA analisados sob atmosfera inerte.

Os filmes formados por GX, PVA e GX/PVA apresentaram três estágios de perda de massa. Em todas as composições, o primeiro evento de perda de massa (~ 90°C) foi atribuído à perda de água estrutural e às moléculas de H₂O adsorvida na matriz polimérica [1]. Neste estágio, as perdas de massa foram de 8,7% para o filme constituído por GX, 6,9% para a blenda e 6,5% para os filme formado por PVA.

Os filmes estudados neste trabalho apresentaram o segundo estágio de degradação como o principal estágio de perda de massa. A GX apresentou, no segundo estágio, T_M de 287°C e 52,6% de perda de massa. Esta degradação foi associada à desidratação, despolimerização e pirólise que

levaram à decomposição estrutural da cadeia do polissacarídeo e liberação de H₂O e CO₂ da matriz polimérica. O terceiro estágio de degradação da GX ocorreu na T_M 479°C e a perda de massa de 17,7% foi devido à degradação da cadeia principal do polímero gerado no segundo estágio [27].

Além da perda de água, o primeiro estágio de degradação do PVA também pode estar associado à liberação de moléculas de grupos acetatos residual presentes no polímero, e à evaporação e eliminação de grupos hidroxilas laterais [28,29]. O segundo estágio de degradação (T_M 324°C e 72,3% perda de massa) está relacionado ao processo de pirólise com a eliminação de cadeias laterais da matriz de PVA, tais como a ligação C–O [6, 28]. A pirólise do PVA é um processo complexo que pode terminar em diferentes produtos como água, alcoóis, acetaldeído, acetona, ácidos, compostos olefínicos, e outros [1]. O terceiro evento de degradação do PVA ocorreu na T_M 449°C (15,7% de perda de massa) e está relacionado à degradação de produtos gerados durante o segundo estágio e à clivagem da espinha dorsal do polímero (ligações C–C) conduzindo à carbonização [28].

A blenda GX/PVA apresentou, no segundo estágio, T_M de 292°C e 58,4% de perda de massa, devido à ruptura das cadeias laterais do PVA, decomposição da cadeia principal da GX e à quebra de ligações de hidrogênio inter e intramolecular entre GX e PVA [1]. No terceiro estágio de degradação da blenda, os valores de T_M e de perda de massa foram de 433°C e 12,2%, respectivamente, relacionado com degradação da cadeia principal dos polímeros [27].

Os valores de T_M obtidos no segundo estágio de degradação sugeriram que o PVA apresentou a maior estabilidade térmica, seguido da blenda. A maior estabilidade térmica da blenda em relação à GX pode estar relacionada ao aumento da formação de ligações de hidrogênio entre o PVA e GX durante a formação da blenda [6], pois a ruptura nas ligações de hidrogênio requer mais energia térmica durante a degradação [30].

Tabela 3. Valores de T_M referentes ao segundo estágio de perda de massa os filmes poliméricos em diferentes taxas de aquecimento e energia de ativação.

<i>Filmes</i>	<i>T_M^a (°C)</i>			<i>E_a</i> <i>kJ·mol⁻¹</i>
	<i>10°C·min⁻¹</i>	<i>20°C·min⁻¹</i>	<i>40°C·min⁻¹</i>	
GX	287	299	313	143,25
GX/PVA	292	305	322	143,72
PVA	324	334	354	158,12

^a Temperatura de máxima velocidade de degradação (°C).

Estudo cinético de degradação térmica. O principal estágio de degradação térmica obtido para os filmes formados por GX, GX/PVA e PVA foi utilizado no estudo de cinética de degradação térmica. As temperaturas de máxima velocidade de degradação térmica (T_M) obtidas para o segundo

estágio de decomposição dos filmes nas diferentes taxas de aquecimento e os valores de energia de ativação estão apresentadas na Tabela 3. O método não-isotérmico de Ozawa [12] foi utilizado para tratar os dados termogravimétricos obtidos para os filmes poliméricos nas taxas de aquecimento mencionadas.

Verificou-se que o aumento da taxa de aquecimento conduziu a elevação dos valores de T_M . Esta elevação pode estar relacionada ao fato das amostras necessitarem de um menor tempo para atingir uma dada temperatura com maiores razões de aquecimento [31].

O maior valor de energia de ativação obtido para o filme de PVA ($158,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) está de acordo com a maior estabilidade térmica obtida para este polímero. Em geral, valores de energia de ativação superiores a $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sugerem um mecanismo de degradação associado à cisão randômica de ligações fortes na cadeia polimérica.

CONCLUSÕES

A espectroscopia na região do infravermelho sugeriu interação entre os polímeros na blenda através de ligações de hidrogênio. Este resultado está de acordo com a homogeneidade da superfície do filme formado por GX/PVA observada através de MEV. O filme formado por PVA apresentou maior barreira aos vapores de água e maior estabilidade térmica, concordando com o maior valor de energia de ativação obtido dentre as composições estudadas.

Agradecimentos. Os autores agradecem a *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)* pelo apoio financeiro, *Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS/UFPB)*, *Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal (LASOM/UFPB)* e *Laboratório de Solidificação Rápida (LSR/UFPB)* pela disponibilidade do espaço físico e equipamentos para a caracterização dos filmes.

REFERÊNCIAS

- [1] Bonilla J, Fortunati E, Atarés L, Chiralt A, Kenny JM, *Food Hydrocolloid.*, **35**, 463 (2014)
- [2] Gils PS, Ray D, Sahoo PK, *Int. J. Biol. Macromol.*, **45**, 364 (2009)
- [3] Bueno VB, Bentini R, Catalani LH, Petri DFS, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 1091 (2013)
- [4] Chen CH, Wang FY, Mao CF, Liao WT, Hsieh CD, *Int. J. Biol. Macromol.*, **43**, 37 (2008)
- [5] Pramod Kumar TM, Umesh HM, Shivakumar HG, Ravi V, Siddaramaiah J, *J. Macromol. Sci. Pure*, **44**, 583 (2007)
- [6] Wang S, Ren J, Li W, Sun R, Liu S, *Carbohydr. Polym.*, **103**, 94 (2014)
- [7] Kanatt SR, Rao MS, Chawla S P, Sharma A, *Food Hydrocolloid.*, **29**, 290 (2012)
- [8] Gupta B, Agarwal R, Sarwar Alam MS, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1301 (2013)
- [9] Bhunia T, Giri A, Nasim T, Chattopadhyay D, Bandyopadhyay A, *Carbohydr. Polym.*, **95**, 252 (2013)
- [10] Kopicilová M, Hubacková J, Ruzicka J, Dvoracková M, Julinová M, Koutný M, Tomalová M, Alexy P, Bugaj P, Filip J, *J. Polym. Environ.*, **21**, 88 (2013)
- [11] ASTM E-96-00, Standard test method for water vapor transmission of materials. Filadélfia, EUA. American Society For Testing And Materials, 1993
- [12] Ozawa T, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965)
- [13] Wang L, Xiao M, Dai S, Song J, Ni X, Fang Y, Corke H, Jiang F, *Carbohydr. Polym.*, **101**, 136 (2014)
- [14] Darzi HH, Larimi SG, Darzi GN, *Synth. Met.*, **162**, 236 (2012)
- [15] Fringant C, Tvaroska I, Mazeau K, Rinaudo M, Desbrieres J, *Carbohydr. Res.*, **278**, 27 (1995)
- [16] Abdelrazek EM, Elashmawi IS, Labeeb S. *Physica B*, **405**, 2021 (2010)

- [17] Mahmoud GA, Hegazy DE, Kamal H, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, **47**, 28 (2014)
- [18] Brunchi CE, Bercea M, Morariu S, Avadanei M. *Eur. Polym. J.*, **84**, 161 (2016)
- [19] Sudhamani SR, Prasad M S, Sankar UK, *Food Hydrocolloid.*, **17**, 245 (2003)
- [20] Ning W, Jugao Y, Xiaofei M, Ying W, *Carbohydr. Polym.*, **67**, 446 (2007)
- [21] Tong Q, Xiao Q, Lim L, *Food Res. Int.*, **41**, 1007 (2008)
- [22] Martins JT, Bourbon AI, Pinheiro AC, Souza BWS, Vicente AA, *Food Hydrocolloid.*, **29**, 280 (2012)
- [23] Bonilla J, Atarés L, Vargas M, Chiralt A, *Food Hydrocolloid.*, **26**, 9 (2012)
- [24] Reddy N, Yang Y, *Food Chem.*, **118**, 702 (2010)
- [25] Limpan N, Prodpran T, Benjakul S, Prasarpran S. *Food Hydrocolloid.*, **29**, 226 (2012)
- [26] Ramírez C, Gallegos I, Ihl M, Bifani V, *J. Food Eng.*, **109**, 424 (2012)
- [27] Raschip IE, Hitruc GE, Vasile C, Popescu M–C, *Int. J. Biol. Macromol.*, **54**, 230 (2013)
- [28] Yang L, Zhang HY, Yang Q, Lu DN, *Appl. Polym. Sci.*, **126**, 245 (2012)
- [29] Lusiana RA, Siswanta D, Mudasir, Hayashita T, *Indones. J. Chem.*, **13**, 262 (2013)
- [30] Gao C, Ren J, Wang S, Sun R, Zhao L, *J. Nanomater.*, **3**, 1 (2014)
- [31] Chan JH, Balke ST, *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 127 (1997)