



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ALINE MERCI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
E ESPUMAS DE AMIDO RETICULADO
CONTENDO CLOREXIDINA**

Londrina
2020

ALINE MERCI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
E ESPUMAS DE AMIDO RETICULADO
CONTENDO CLOREXIDINA**

Defesa de curso de Doutorado em associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor – Área de Concentração Físico-Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Gizilene Maria de Carvalho.

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

M555p Mercj, Aline.
Produção e caracterização de filmes e espumas de amido reticulados contendo clorexidina / Aline Mercj. - Londrina, 2020.
212 f. : il.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Química - Tese. 2. Amido. Propriedades físico-químicas - Tese. 3. Amido. Propriedades mecânicas - Tese. 4. Clorexidina - Tese. I. Carvalho, Gizilene Maria de . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

ALINE MERCI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
E ESPUMAS DE AMIDO RETICULADO
CONTENDO CLOREXIDINA**

Defesa de curso de Doutorado em associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor – Área de Concentração Físico-Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof^a. Dr^a. Gizilene Maria de
Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a. Adelaide Del Pino Beléia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a. Elisângela Corradini
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof^a. Dr^a. Sílvia Luciana Favaro Rosa
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof^a. Dr^a. Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 24 de abril de 2020.

*À minha família e a todos aqueles que
contribuíram para esta conquista.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, coragem e força perante todas às dificuldades que a mim foram apresentadas durante todo o meu trajeto existencial. E também ao Mestre Jesus e a todos os bons espíritos que estiveram em meu auxílio neste trajeto.

À minha família pelo apoio, amor, dedicação; em especial aos meus pais Juraci e Eliza, e meu esposo Gustavo.

À minha orientadora Professora Dra. Gizilene Maria de Carvalho, por todo conhecimento e dedicação que me conduziu durante todo este período de trabalho, tanto na parte experimental como na discussão dos resultados, onde não tenho palavras para expressar a minha gratidão.

À todos os professores e funcionários do departamento de Química desta Universidade por todo o precioso conhecimento transmitido durante estes anos de convivência, e também pelo acolhimento fraterno que todos possuem. E ao programa de doutorado associado UEL-UEPG-UNICENTRO.

Aos Professores que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho Professora Dra. Suzana Mali, Professor Dr. Dimas A. M. Zaia e seus alunos, Professor Dr. Henrique de Santana e ao Professor Dr. Gerson Nakazato e seu aluno Jhonatan Macedo Ribeiro.

Aos laboratórios multiusuários da UEL LARX, LABSPEC e LMEM.

A CAPES, Fundação Araucária e ao CNPq pelo financiamento das bolsas de estudo e apoio a pesquisa.

A banca julgadora desta tese que aceitou o convite e toda a dedicação de fazer parte deste momento tão importante para mim.

A todos os amigos conquistados neste período por toda a conversa, carinho, dedicação, companheirismo e apoio; sentirei saudades e guardarei o que aprendi com cada um.

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota." (Theodore Roosevelt).

"Alguns homens veem as coisas como são, e dizem 'Por quê? ' Eu sonho com as coisas que nunca foram e digo 'Por que não? '" (Geroge Bernard Shaw).

MERCI, Aline. **Produção e caracterização de filmes de amido reticulado contendo clorexidina**. 2020. 213 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, 2020.

RESUMO

Materiais produzidos a partir de amido vem se destacando nos últimos anos devido a sua versatilidade, biodegradabilidade e assim como, por ser proveniente de fontes renováveis e baixo custo. Entretanto as propriedades mecânicas e de transporte de filmes de amido ainda são um desafio para diversas aplicações. Neste sentido foram produzidos filmes e espumas de amidos ceroso, de mandioca e de milho pelo método de *casting* e por liofilização, respectivamente, utilizando o trimetafosfato trissódico (TMPT) como agente de reticulação, visando ampliar a utilização do amido na área biomédica. Os amidos nativos, filmes e espumas foram caracterizados com relação às propriedades físicas, térmicas, morfológicas e mecânicas. Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram verificadas morfologias típicas para os três amidos estudados e teores de amilose e amilopectina dentro do esperado para as três fontes de amido. Todos os filmes apresentaram transparência, morfologia compacta com ausência de bolhas e alguns grânulos de amido não gelatinizados. As espumas apresentaram 90% de porosidade total e opacidade. Os filmes e as espumas reticuladas apresentaram menor estabilidade térmica com relação aos respectivos controles e as análises de transporte de água indicaram que o processo de reticulação aumentou a capacidade de interação com a água. Para a incorporação de clorexidina foram selecionados os materiais produzidos com os amidos de mandioca e de milho devido a homogeneidade macroscópica e propriedades morfológicas. Os filmes e espumas incorporados com clorexidina apresentaram atividade antibacteriana contra as bactérias da epiderme *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228 (Gram-Positiva), *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (Gram-Positiva). O material que se mostrou mais promissor para ser usado como adesivo transdérmicos foi a espuma de mandioca incorporada com clorexidina (ELMAI).

Palavras-chave: propriedades físico-químicas, mecânicas e adesivos transdérmicos.

MERCI, Aline. **Production and characterization of crosslinked starch films containing chlorhexidine** 2020. 213 f. Thesis (Doctorate's Degree Chemistry) - State University of Londrina, 2020.

ABSTRACT

Materials produced from starch have stood out in recent years due to their versatility, biodegradability and, as well, for being from renewable sources and low cost. However, the mechanical and transport properties of starch films are still a challenge for many applications. In this sense, waxy, cassava and corn starch films and foams were produced by the *casting* method and by lyophilization, respectively, using trisodium trimetaphosphate (TMPT) as a crosslinking agent, aiming to expand the use of starch in the biomedical area. Native starches, films and foams were characterized with respect to physical, thermal, morphological and mechanical properties. Scanning electron microscopy (SEM) showed typical morphologies for the three studied starches and amylose and amylopectin levels within the expected for the three starch sources. All films showed transparency, compact morphology with no bubbles and some non-gelatinized starch granules. The foams showed 90% total porosity and opacity. The films and reticulated foams showed less thermal stability in relation to the respective controls and the water transport analyzes indicated that the crosslinking process increased the ability to interact with water. For the incorporation of chlorhexidine, the materials produced with cassava and corn starches were selected due to macroscopic homogeneity and morphological properties. Films and foams incorporated with chlorhexidine showed antimicrobial activity against the bacteria of the epidermis *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228 (Gram-Positive), *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (Gram-Positive). The most promising material to be used as a transdermal patch was cassava foam incorporated with chlorhexidine (ELMAI).

Keywords: physical-chemical, mechanical and transdermal patches.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma do processo industrial de obtenção do amido de mandioca.....	24
Figura 2 – Fluxograma do processo industrial simplificado de obtenção do amido de milho	25
Figura 3 – Estrutura da amilose.....	27
Figura 4 – Estrutura da amilopectina.....	28
Figura 5 – Esquema simplificado de uma extrusora monorroscas	32
Figura 6 – Ilustração da produção de filme pelo método de <i>Casting</i>	34
Figura 7 – Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido e na estrutura	42
Figura 8 – Representação da reação entre o amido e o trimetafosfato trisódico (TMPT)	44
Figura 9 – Estruturas das diferentes formas de clorexidina.....	50
Figura 10 – Fluxograma do processo de produção dos filmes controles por <i>casting</i>	60
Figura 11 – Fluxograma do processo de produção dos filmes reticulados por <i>casting</i>	61
Figura 12 – Fluxograma do processo de produção dos filmes controles por <i>casting</i>	68
Figura 13 – Fluxograma do processo de produção das espumas de amido reticuladas produzidas por liofilização	69
Figura 14 – Fluxograma do processo de produção dos filmes reticulados por <i>casting</i> com a incorporação do digluconato de clorexidina	71
Figura 15 – Fluxograma do processo de produção das espumas de amido reticuladas	72
Figura 16 – Imagem obtida dos amidos ceroso, de mandioca e de milho	76
Figura 17 – Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos amidos ceroso, mandioca e milho	81
Figura 18 – Difractogramas dos amidos ceroso, mandioca e milho	83
Figura 19 – Espectros de FT-IR por ATR dos amidos ceroso, mandioca e milho.....	85
Figura 20 – Deconvolução do espectro de FT-IR na região de 900-1100	

	cm ⁻¹ da amostra de amido ceroso	87
Figura 21	– Deconvolução do espectro de FT-IR na região de 900-1100cm ⁻¹ da amostra de amido de mandioca	88
Figura 22	– Deconvolução do espectro de FT-IR na região de 900-1100cm ⁻¹ da amostra de amido de milho	89
Figura 23	– Curvas das análises termogravimétricas (TGA) dos amidos ceroso, mandioca e milho.....	92
Figura 24	– Curvas das derivadas das análises termogravimétricas (DTGA) dos amidos ceroso, mandioca e milho	93
Figura 25	– Imagem obtida dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	95
Figura 26	– Imagens obtidas da superfície e fratura dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR produzidos por <i>casting</i> pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	97
Figura 27	– Imagens obtidas da superfície e fratura dos filmes FCMIC, FCMIR produzidos por <i>casting</i> pela microscopia eletrônica de varredura (MEV)	98
Figura 28	– Difratogramas dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	100
Figura 29	– Espectros de FT-IR-ATR dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	103
Figura 30	– Espectros de Raman dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	106
Figura 31	– Imagens obtidas pela espectroscopia Raman dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	108
Figura 32	– Curvas de TGA dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	110
Figura 33	– Curvas de DTGA dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	112
Figura 34	– Cinética de sorção de água na UR de 7% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i> . As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	115

Figura 35 – Cinética de sorção de água na UR de 33% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i> . As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	116
Figura 36 – Cinética de sorção de água na UR de 43% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i> . As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	117
Figura 37 – Cinética de sorção de água na UR de 58% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i> . As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	118
Figura 38 – Cinética de sorção de água na UR de 75% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i> . As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	119
Figura 39 – Cinética de sorção de água na UR de 83% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i> . As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	120
Figura 40 – Isotherma de sorção de água dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i> . As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de GAB.....	126
Figura 41 – Imagem obtida das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	134
Figura 42 – Imagens de microtomografia das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	135
Figura 43 – Difrátogramas das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	138
Figura 44 – Espectros de FT-IR-ATR das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	140
Figura 45 – Espectros de Raman das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	142

Figura 46 –	Imagens obtidas pela espectroscopia Raman das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	144
Figura 47 –	Curvas de TGA das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	145
Figura 48 –	Curvas de DTGA das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	146
Figura 49 –	Cinética de sorção de água na UR de 7% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	149
Figura 50 –	Cinética de sorção de água na UR de 33% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	150
Figura 51 –	Cinética de sorção de água na UR de 43% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	151
Figura 52 –	Cinética de sorção de água na UR de 58% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	152
Figura 53 –	Cinética de sorção de água na UR de 75% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	153
Figura 54 –	Cinética de sorção de água na UR de 83% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg.....	154
Figura 55 –	Isoterma de sorção de água das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo	

de GAB.....	158
Figura 56 – Imagem obtida dos materiais FCMAR, FCMAI, FCMIR-, FCMAI, ELMAR, ELMAI, ELMIR e ELMII.....	162
Figura 57 – Imagens de microtomografia para os materiais FCMAR, FCMIR, ELMAR e ELMIR.....	163
Figura 58 – Imagens obtidas para os materiais em meio sem microrganismos	165
Figura 59 – Imagens obtidas para o meio de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	166
Figura 60 – Imagens obtidas para o meio de <i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC 12228.....	167
Figura 61 – Imagens obtidas para o meio de <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923.....	168
Figura 62 – Espectros obtidos para as soluções de clorexidina de 13,8; 7,7; 41,5; e 55,4 µg em 100 mL de água deionizada.....	170
Figura 63 – Curva analítica obtidas para as soluções de clorexidina de 13,8; 7,7; 41,5; e 55,4 µg em 100 mL de água deionizada.....	171
Figura 64 – Espectro de Uv-vis da solução da solução dos filmes FCMAR e FCMAI no tempo de 1440 horas.....	172
Figura 65 – Curvas cinética de liberação do digluconato de clorexidina (%) por UV-vis.....	173
Figura 66 – Imagens do teste laboratorial de degradação do digluconato de clorexidina nas condições de produção dos materiais incorporados.....	175
Figura 67 – Curvas de varredura por UV-vis do teste de degradação do digluconato de clorexidina	176

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Proporções de amilose e amilopectina de diferentes fontes botânicas	30
Tabela 2	–	Faixas de temperatura para a gelatinização de alguns amidos	35
Tabela 3	–	Equação das viscosidades relativa, específica, reduzida e inerente.....	56
Tabela 4	–	coeficientes K e α para a amilose e amilopectina.....	57
Tabela 5	–	Umidades relativas de equilíbrio (UR), em porcentagem, das soluções saturadas de sais	63
Tabela 6	–	Resultados obtidos para os teores de amilose para os amidos ceroso, de mandioca e de milho	76
Tabela 7	–	Resultados obtidos para as viscosidades relativa, específica, reduzida, inerente, intrínseca e massa molar viscosimétrica para os amidos ceroso, de mandioca e milho	79
Tabela 8	–	Atribuições de bandas de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para amidos	86
Tabela 9	–	Relação entre as áreas das bandas de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para amidos a partir deconvolução espectral obtida	90
Tabela 10	–	Dados obtidos das curvas de TGA e DTGA para as amostras de amido ceroso, mandioca e milho	94
Tabela 11	–	Dados obtidos das curvas de TGA e DTGA para as amostras dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	113
Tabela 12	–	Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i> para as umidades de 7%, 33%, 58%, respectivamente	122
Tabela 13	–	Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i> para as umidades de 58%, 75% e 83%, respectivamente	124

Tabela 14 – Parâmetros de ajuste do modelo de GAB e os coeficientes de correlação dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	127
Tabela 15 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) sob gradiente de 0-75% de umidade relativa (UR) e os coeficientes de correlação dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	129
Tabela 16 – Solubilidade em água (%) dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	130
Tabela 17 – Propriedades mecânicas dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por <i>casting</i>	132
Tabela 18 – Dados obtidos pela análise de microtomografia para as espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	136
Tabela 19 – Dados obtidos das curvas de TGA e DTGA para as espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	147
Tabela 20 – Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização para as umidades de 7%, 33%, 58%, respectivamente	155
Tabela 21 – Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização para as umidades de 58%, 75% e 83%, respectivamente	156
Tabela 22 – Parâmetros de ajuste do modelo de GAB e os coeficientes de correlação das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização.....	159
Tabela 23 – Solubilidade em água (%) das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização	160
Tabela 24 – Dados obtidos pela análise de microtomografia para os materiais FCMAR, FCMIR, ELMAR e ELMIR.....	164

Tabela 25 – Dados obtidos pela análise de atividade antibacteriana por inibição de halo para os materiais FCMAI, FCMII, ELMAI e ELMII	169
--	-----

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	– Viscosidade relativa (η_r).....	56
Equação 2	– Viscosidade específica (η_{sp})	56
Equação 3	– Viscosidade Específica (η_{sp}) x	56
Equação 4	– Viscosidade Inerente (η_{inh}) c	56
Equação 5	– Viscosidade intrínseca (η).....	56
Equação 6	– Equação de Mark-Houwink-Sakurada.....	57
Equação 7	– Equação do modelo de Peleg	63
Equação 8	– Equação do modelo de GAB.....	64
Equação 9	– Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA)	66
Equação 10	– Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	66
Equação 11	– Solubilidade dos filmes em água.....	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DO AMIDO DE MANDIOCA, MILHO E MILHO CEROSO	23
2.2	ESTRUTURA DO AMIDO	26
2.3	MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO	30
2.3.1	Extrusão para a Produção de Materiais a Base de Amido	31
2.3.2	Produção de Materiais a Base de Amido pela Técnica de <i>Casting</i>	34
2.3.3	Produção de Materiais a Base de Amido pela Técnica de <i>Tape-Casting</i>	36
2.4	MODIFICAÇÕES NO AMIDO	37
2.4.1	Dextrinas e Pré-gelatinizados	38
2.4.2	Amidos Oxidados	39
2.4.3	Amidos Eterificados e Esterificados	40
2.4.4	Reticulação do Amido	41
2.4.5	Aplicação de Amidos Modificados	44
2.5	ADESIVOS TRANSDÉRMICOS	45
2.6	DIGLUCONATO DE CLOREXIDINA	48
3	OBJETIVOS	54
3.1	OBJETIVO GERAL	54
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	54
4	MATERIAL E MÉTODOS	55
4.1	MATERIAL	55
4.2	MÉTODOS	55
4.2.1	Caracterização das Diferentes Fontes do Amido	55
4.2.1.1	Massa molar viscosimétrica (M_v)	55
4.2.1.2	Teor de amilose método de Hoover e Ratnayake (2001) com modificações	57

4.2.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
4.2.1.4	Difração de raios-X (DRX).....	58
4.2.1.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR-ATR)	58
4.2.1.6	Análise termogravimétrica (TGA)	59
4.2.1.7	Análise estatística	59
4.3	PRODUÇÃO DOS FILMES DE AMIDO POR CASTING.....	59
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PRODUZIDOS POR CASTING	61
4.4.1	Espectroscopia de Raman	62
4.4.2	Cinética de Sorção de Água.....	62
4.4.3	Isotermas de Sorção de Água.....	64
4.4.4	Espessura	65
4.4.5	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	65
4.4.8	Solubilidade dos Filmes em Água (%).....	66
4.4.9	Propriedades Mecânicas de Tração.....	67
4.5	PRODUÇÃO DAS ESPUMAS DE AMIDO PRODUZIDAS POR LIOFILIZAÇÃO	67
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS PRODUZIDAS.....	69
4.6.1	Análise de Microtomografia.....	70
4.7	PRODUÇÃO DOS MATERIAIS COM A INCORPORAÇÃO DO DIGLUCONATO DE CLOREXIDINA.....	70
4.8	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COM INCORPORAÇÃO DO DIGLUCONATO DE CLOREXIDINA.....	73
4.8.1	Determinação da Concentração Inibitória Mínima (CIM).....	73
4.8.2	Atividade Antibacteriana.....	73
4.8.3	Liberação de Clorexidina <i>in vitro</i> dos Materiais com Incorporação do Digluconato de Clorexidina por Ultravioleta na Região do Visível (UV-vis).....	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS CEROSO, DE MANDIOCA E MILHO	76
5.1.1	Teor de Amilose	76
5.1.2	Massa Molar Viscosimétrica (<i>M_v</i>) dos Amidos	77
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Amidos.....	80
5.1.4	Difração de Raios-X dos Amidos (DRX).....	82

5.1.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR-ATR) dos Amidos.....	84
5.1.6	Análise Termogravimétrica (TGA) dos Amidos	90
5.2	FILMES DE AMIDO PRODUZIDOS POR <i>CASTING</i>	94
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	96
5.2.2	Difração de Raios-X (DRX) dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	99
5.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR-ATR dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	102
5.2.4	Espectroscopia Raman dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	104
5.2.5	Análise Termogravimétrica (TGA) dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	109
5.2.6	Cinética de Sorção de Água dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	114
5.2.7	Isotermas de Sorção de Água dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	125
5.2.8	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	128
5.2.9	Solubilidade em Água (%) dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	130
5.2.10	Propriedades Mecânicas de Tração dos Filmes Produzidos por <i>Casting</i>	131
5.3	PRODUÇÃO DAS ESPUMAS DE AMIDO PRODUZIDAS POR LIOFILIZAÇÃO	133
5.3.1	Microtomografia das Espumas de Amido Liofilizadas	134
5.3.2	Difração de Raios-X (DRX) das Espumas Produzidas por Liofilização.....	137
5.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR-ATR) das Espumas Produzidas por Liofilização	139
5.3.4	Espectroscopia Raman das Espumas Produzidas por Liofilização.....	141
5.3.5	Análise Termogravimétrica (TGA) das Espumas Produzidas por Liofilização.....	145
5.3.6	Cinética de Sorção de Água das Espumas Produzidas por Liofilização.....	148
5.3.7	Isotermas de Sorção de Água das Espumas Produzidas por Liofilização.....	157

5.3.8	Solubilidade em Água das Espumas Produzidas por Liofilização	160
5.4	PRODUÇÃO DOS MATERIAIS COM A INCORPORAÇÃO DO DIGLUCONATO DE CLOREXIDINA.....	161
5.4.1	Microtomografia das Espumas de Amido Liofilizadas	162
5.4.2	Atividade Antibacteriana.....	164
5.4.3	Liberação de Clorexidina <i>in vitro</i> dos Materiais com Incorporação do Digluconato de Clorexidina por Ultravioleta na Região do Visível (UV-vis).....	169
6	CONCLUSÕES	178
	REFERÊNCIAS.....	180

1 INTRODUÇÃO

O amido pode ser extraído tanto da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) quanto do milho (*Zea mays* L.) ou do milho ceroso, o Brasil destaca-se como um dos grandes produtores mundiais destas fontes, com aproximadamente a 3 milhões de toneladas para a mandioca e de aproximadamente 16,4 milhões de toneladas na safra 2018/19 para o milho, já para o milho ceroso não se encontra dados de produção (CENI et al. 2009; CONAB, 2015; DANTAS, 2006; SEAB, 2019/2020).

O amido é formado predominantemente por amilose e amilopectina, a amilopectina é a maior responsável pela região cristalina, e amilose, pela região amorfa; este biopolímero vem se destacando por sua biodegradabilidade, versatilidade, baixo custo e aplicabilidade industrial, entretanto, o seu uso para produção de materiais biodegradáveis é restrito devida às suas baixas propriedades de barreira e mecânica. Para resolver esta questão, algumas tecnologias de modificação estrutural são estudadas, como a acetilação, oxidação e reticulação do amido (ALEXANDRINO, 2006; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

A reticulação é geralmente realizada por tratamento de amido granular com reagentes multifuncionais (ZHAO et al., 2015). Esta é uma técnica chave para modificar as propriedades de amidos nativos e modificados. Esta reação introduz ligações intra e intermoleculares em locais aleatórios da molécula de amido (SUKHIJA; SINGH; RIAR, 2016). O amido pode ser fosforilado por reação com vários sais de fosfato inorgânico os mais utilizados são trimetafosfato de sódio (TMPT), fosfato monossódico (SOP), tripolifosfato de sódio (STPP), epicloridrina (EPI), cloreto de fosforilo (POCl_3) (KULICKE; AGGOUR; ELSABEE, 1990; SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007). O TMPT forma ligações são do tipo éter e éster com os grupos hidroxilos do amido (HIRSCH; KOKINI, 2002; WOO; SEIB, 1997) e é relatado como um agente eficaz (COOREMAN, VAN RENSBURG, DELCOUR, 1995; KAUR; SINGH; SINGH, 2006).

A reticulação com TMPT deixa o amido aniônico e se torna capaz de carregar partículas positivas como o digluconato de clorexidina que é um conhecido antibiótico com largo espectro de ação antibacteriana (BAMBACE et al., 2003; FIORENTINO, 2009).

Este trabalho teve como proposta produzir filmes e espumas de amidos ceroso, de mandioca e de milho reticulados com TMPT para futuras aplicações na área biomédica como adesivo transdérmico incorporados com clorexidina, para liberação controlada de fármaco como pele artificial em queimados. A partir dos dados observados os amidos de mandioca e de milho foram os que apresentaram melhores propriedades para a incorporação do fármaco. E a espuma produzida com o amido de mandioca incorporada com clorexidina (ELMAI) foi a mais promissora para o uso como adesivo transdérmicos, pois, foi a que apresentou melhores resultados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Obtenção e Processamento do Amido de Mandioca, Milho e milho ceroso

O amido é o produto do processo fotossintético e reserva de carbono das plantas superiores. As principais fontes de obtenção são milho, trigo, arroz, batata e mandioca (DIAS, 2008); onde destacam-se as de mandioca e milho. O amido de mandioca é produzido industrialmente pelas raízes da mandioca brava (*Manihot esculenta* Crantz). Ela é uma planta originária do Brasil, sendo primeiramente cultivada pelos indígenas, e hoje é cultivada em todas as regiões brasileiras, entretanto sua real produção é desconhecida devida a grande parte de esta cultura ser explorada na forma “fundo de quintal” para subsistência (BORGES et al., 2002; DE LIMA et al., 2012; DIAS; LEONEL, 2006).

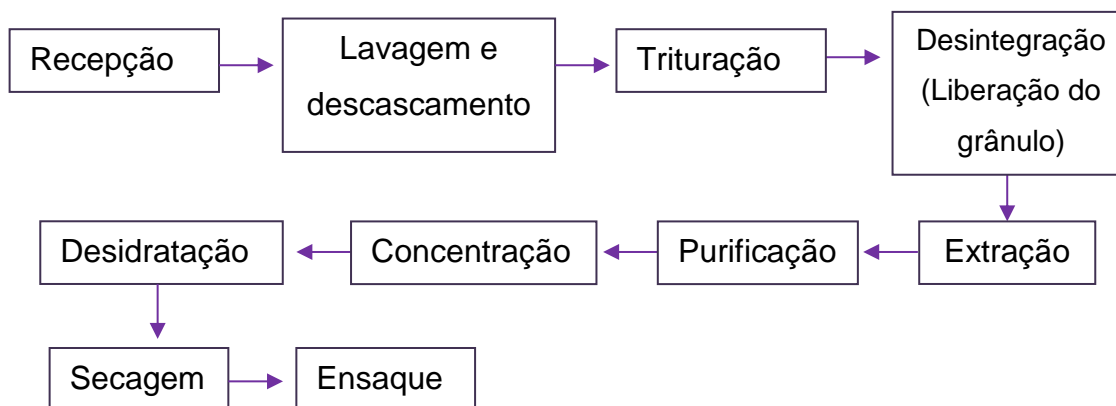
O Brasil já ocupou o lugar de maior produtor de mandioca do mundo na década de 1970, hoje é o quarto maior produtor, estando atrás da Nigéria, Indonésia e Tailândia, respectivamente; com a produção não ultrapassando a 24 milhões de toneladas. Para a safra 2019 a produção estimada para a raiz é de cerca de 19,8 milhões toneladas (SEAB, 2019^d).

A capacidade de produção nacional das fecularias é cerca de 1.154.000 toneladas anuais, mas, a produção real é cerca de 600 mil toneladas, devida a falta de matéria-prima ofertada para o setor (SEAB, 2014/2015). A região sul do Brasil é a terceira maior produtora de mandioca e o maior polo industrial desta tubércula, com o maior número de fecularias de médio e grande porte, o estado do Paraná é o maior produtor, onde sua produção corresponde a 67% dentro da região sul e 70% da brasileira (SEAB, 2013).

Independente da tecnologia empregada, avançada ou não, o processamento para obtenção da fécula, ou como é mais conhecida como amido de mandioca, consiste nas etapas de recepção, lavagem e de descascamento das raízes, trituração, desintegração das células e liberação dos grânulos de amido, extração, purificação (separação das fibras e do material solúvel), desidratação, secagem e ensaque. E durante o processamento são gerados os resíduos bagaço, massa ou farelo, resíduo

fibroso, que contém parte do amido não extraído (LEONEL et al., 1998). Na Figura 1 encontra-se o fluxograma do processamento da mandioca para produção do amido.

Figura 1: Fluxograma do processo industrial de obtenção do amido de mandioca



Fonte: Adaptado de SUFRAMA, 2013.

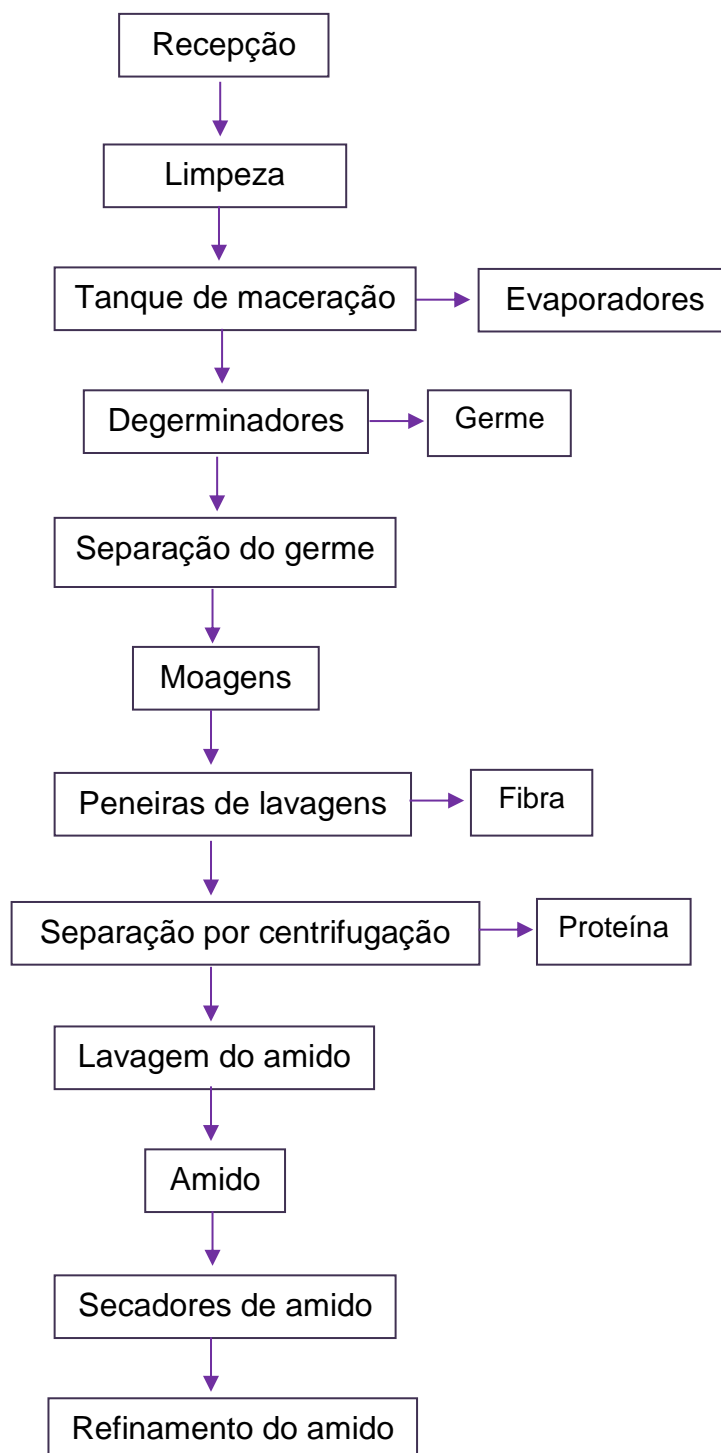
O amido de milho é extraído dos grãos da planta de milho (*Zea mays L.*), esta encontra-se inserida na família das gramíneas, estima-se que seus grãos sejam os mais antigos cultivados nas Américas, sendo ela provavelmente originária da região do México central (CRUZ et al., 2008; DANTAS, 2006).

O Brasil se encontra na posição de terceiro maior produtor do grão de milho do mundo, atrás somente dos Estados Unidos e China (DUARTE; GARCIA; DE MIRANDA, 2012). O Paraná é o segundo estado maior produtor de milho, estando atrás do estado do Mato Grosso (CONAB, 2015; SEAB, 2015^a; SEAB, 2015^b). A estimativa para a safra brasileira 2019/2020 do grão é de aproximadamente um bilhão de toneladas, sendo a brasileira de 101 milhões de (SEAB, 2019^d).

No país cerca de 4% do total da produção de milho é destinada a alimentação humana, e 0,4% desta produção é destinada às indústrias alimentícias onde é transformada em diversos produtos entre eles o amido (PAES, 2006). Os grãos de milho na indústria podem ser processados por duas vias distintas a seca e a úmida, onde a partir desta se obtém produtos de

maiores valores agregados como o amido (MUSSOLINI, 2009). Na Figura 2 encontra-se o fluxograma simplificado para obtenção de amido de milho na indústria.

Figura 2: Fluxograma do processo industrial simplificado de obtenção do amido de milho



O milho é único entre as plantas superiores que possui vários mutantes que afetam a quantidade de carboidratos dentro do endosperma entre estes podemos citar os amidos cerosos (waxy maize) que é composto basicamente por amilopectina possuindo menos de 1% em sua composição de amilose. No milho ceroso a amilopectina pode ser tanto cristalina como amorfa. Os milhos mutantes foram muito bem elucidados por Shannon, Garwood e Boyer (2009).

2.2 Estrutura do Amido

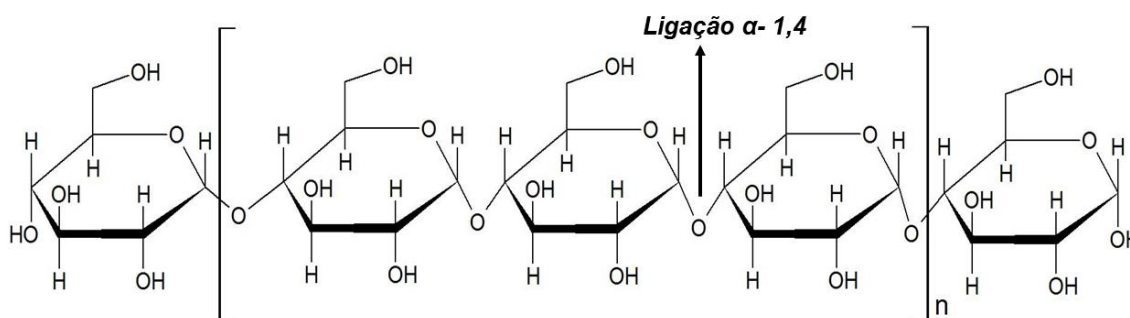
O amido é provavelmente o segundo polissacarídeo mais importante da Terra, atrás apenas da celulose, mas definitivamente é o mais utilizado pelo homem. Muitas plantas produzem amido e os amidos resultantes podem ter grandes diferenças, como tamanho grânulo, teores de amilose e amilopectina, peso molecular de amilose, temperatura de gelatinização, viscosidade, viscosidade do pico e tendência a retrógrado. A estrutura nativa de amido é complexa e não é totalmente elucidada. Os dois principais componentes poliméricos são amilose e amilopectina. A estrutura fina de amilose e amilopectina é muito complexa e variável. O amido é o menos custoso quando comparado as gomas e sua estrutura granular e alto peso molecular dão propriedades muito incomuns, sendo elas a baixa viscosidade a frio, gelatinização e retrogradação. As propriedades do amido estão amplamente documentadas na literatura (PUAUD, 2000).

O amido é armazenado nas plantas na forma de grânulos semicristalinos, que são desenvolvidos a partir de pontos, chamados de hílum, que crescem em camadas estratificadas até atingirem características particulares. As variações em seu tamanho, forma, associações e composição de α -glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos, proteínas e minerais, são dependentes de sua origem botânica e grau de maturação. Esses grânulos apresentam de 98 a 99% dos polissacarídeos amilose e amilopectina na base seca sendo que a proporção destes varia em função da origem. Na forma *in natura* o grânulo se apresenta de forma semicristalina, sendo a cristalinidade atribuída à amilopectina, enquanto as regiões amorfas são relacionadas a amilose. Suas formas podem variar, sendo as mais corriqueiras as esféricas,

ovais ou poliédricas e os diâmetros granulares variam entre 2 a 100 μm . Na superfície granular podem-se encontrar as proteínas e os lipídeos (<0,6%), onde os lipídeos reduzem a capacidade dos amidos de ligarem-se à água, desta forma, aumentam a sua hidroficidade. Existe também a presença de pequenas quantidades de elementos (<0,4%) como Ca, Mg, K, F e Na, apesar destas macromoléculas e elementos estarem em baixas quantidades podem influenciar nas propriedades do amido (ALEXANDRINO, 2006; TEIXEIRA, 2007).

A amilose (Figura 3) constituída por unidades de α -D-glicose unidas, cerca de 99%, por ligações glicosídicas α -1,4 dispostas em uma cadeia linear, entretanto, pode ocorrer leve ramificação α -1,6. O número de moléculas de glicose varia de centenas a milhares, de acordo com a fonte botânica e apresentam um grau de polimerização de 200 a 700, com raio hidrodinâmico variando de 7 a 22 nm, e seu peso molecular está em torno de 250.000 daltons, sendo 1.500 unidades de glicose anidra. Essas variações são possíveis tanto entre as espécies de plantas como dentro de uma mesma espécie. Na forma cristalina, a molécula de amilose tende a enrolar-se formando uma única hélice ou ainda podem formar zonas de junção de duplas hélices paralelas ainda mais rígidas, seu interior contém grupos metilênico, sendo assim hidrofóbico, o que permite que ela forme complexos ácidos graxos livres, com componentes glicerídeos dos ácidos graxos, com alguns álcoois e com iodo, enquanto, os grupos hidroxilas permanecem na parte externa da mesma (ALEXANDRINO, 2006; CORRADINI et al., 2007; DIAS, 2008; MARQUES, 2005; VASQUES, 2007).

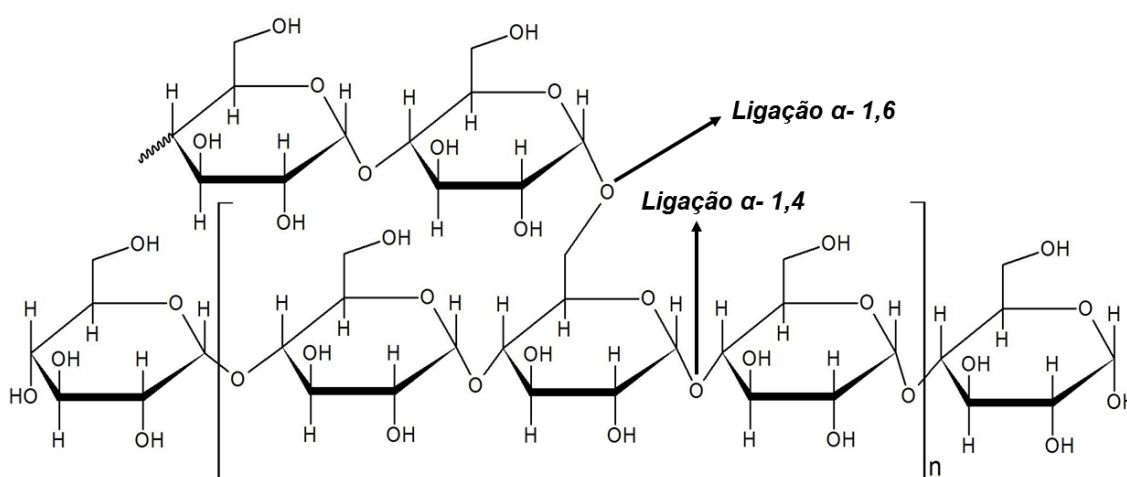
Figura 3: Estrutura da amilose



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA (2007).

Para a estrutura da amilopectina (Figura 4) existem muitos modelos complexos para descrevê-la sendo o mais citado pela literatura o conhecido como modelo de Robin ou modelo de clusters. Este modelo é representado por um esqueleto com muitas ramificações, contendo um único extremo redutor, denominada cadeia C, e numerosas ramificações, chamadas cadeia B. As cadeias curtas de amilose sem grupos OH no carbono 6, que estão comprometidos formam a cadeia A. A amilopectina é uma molécula muito maior do que a amilose, e como esta possui ligações glicosídicas α -1,4 (95-96%) e suas ramificações são α -1,6 (4-5%), apresentando 2 milhões ou mais de unidades de glicose, formando uma estrutura bastante compacta. As moléculas estão orientadas de forma radial, podendo, em virtude disso, formar regiões concêntricas alternando domínios cristalinos e amorfos com raio hidrodinâmico variando entre 21 e 75 nm. Essa molécula apresenta alto grau de organização estrutural, e a distribuição das cadeias lineares e a disposição das ramificações não são casuais; as ramificadas são alternadas com as regiões livres de ramificações, formando uma estrutura semelhante a uma dupla hélice, esta arquitetura é responsável pela semi-cristalinidade dos grânulos (ALEXANDRINO, 2006; DIAS, 2008; MARQUES, 2005; VASQUES, 2007).

Figura 4: Estrutura da amilopectina



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA (2007).

Sobre os arranjos das moléculas de amilose e amilopectina dentro do grânulo de amido ainda permanece desconhecido. Estas estruturas exibem-se na forma do tipo “cruz de malta” ao serem observadas em um microscópio polarizado, característica de materiais birrefringentes, sugerindo a existência de um alto grau de orientação molecular, não oferecendo maiores detalhes estruturais. A cristalinidade é confirmada pelos padrões de difração de raios X (DRX), os quais normalmente revelam que os grânulos provenientes das raízes são mais cristalinos do que os dos cereais. Um aspecto inesperado da cristalinidade é o fato dela existir em virtude da amilopectina ramificada em vez da amilose linear, isto é visto, nos DRX dos amidos cerosos, apenas composto por amilopectina (COULTATE, 2004).

O alto grau de organização da estrutura do amido confere três tipos de organização cristalina, tipo-A, B e C, que diferem de acordo com o grau de empacotamento. A principal diferença entre estas estruturas é a densidade da dupla hélice na célula unitária. A estrutura tipo-B é descrita como a união das cadeias em forma de hélices originando uma estrutura hexagonal, alojando no centro moléculas de água que conferem a esse tipo de estrutura menor rigidez. A estrutura do tipo A apresenta uma disposição das duplas hélices de forma monoclinica que confere uma estrutura mais rígida. Amidos do tipo A são encontrados na maioria dos cereais e o grau de cristalinidade pode variar, dependendo da origem do amido. Amidos com estrutura do tipo B são encontrados na maioria de plantas tuberosas e em cereais com alta percentagem de amilose. A principal diferença entre os padrões cristalográficos tipo-A e B está na estrutura mais compacta do tipo-A que é menos hidratada em relação ao tipo-B. Também existe o arranjo do tipo C, intermediário aos arranjos A e B, encontrado em tubérculos e amidos de semente. Grânulos de amido no estado nativo apresentam cristalinidade entre 15 e 45% (DIAS, 2008; MARQUES, 2005; TEIXEIRA, 2007; VASQUES, 2007).

O amido nativo é aquele não sofreu nenhuma modificação. A proporção de amilose e amilopectina é cerca de 20-30% e 80-70%, respectivamente. Entretanto, estas proporções podem variar de acordo com a fonte de obtenção. Na Tabela 1 encontram-se as proporções de amilose e amilopectina de diferentes fontes botânicas de amido.

Tabela 1: Proporções de amilose e amilopectina de diferentes fontes botânicas

Amido Nativo	Amilose (%)	Amilopectina (%)	Fonte
Arroz	16	–	RIGO (2006)
Aveia	16-33	–	MALI; GROSSMANN; YAMASHITA (2010)
Batata	31	–	BICUDO (2008)
Ervilha	43	–	BICUDO (2008)
Inhame	30	–	MALI; GROSSMANN; YAMASHITA (2010)
Mandioca	18	82	MEIRA (2012)
Lentilha	42	–	BICUDO (2008)
Milho Nativo	25	75	GUIMARÃES (2010)
Milho Ceroso	<1	>99	GERALDI (2010)
Milho Alta	55-70	30-45	GERALDI (2010)
Amilose			
Pinhão	25	–	BICUDO (2008)
Trigo	33	–	BICUDO (2008)

– Dados não informados pelos autores citados

2.3 Materiais Biodegradáveis de Amido

Devido ao apelo ambiental causado por polímeros sintéticos de fontes não renováveis, vem se desenvolvendo pesquisas a fim de minimizar os efeitos causados por aqueles. Um dos pontos mais discutidos é a não biodegradabilidade dos sintéticos, que por possuírem uma alta massa molar média e hidrofobicidade dificulta a ação de microorganismos e enzimas. Os polímeros são de fontes renováveis e sintetizados por diversos ciclos da natureza por meio de reações de polimerização ou catálise enzimática, no interior de células, por processos metabólicos complexos (CHANDRA; RUSTGI, 1998; MERCI, 2015).

Entre os biopolímeros de fontes naturais, o amido tem sido considerado como um dos biomateriais mais promissores para substituir

polímeros sintéticos em diferentes aplicações em razão da sua grande disponibilidade o ano todo, biodegradabilidade e baixo custo. Apesar da maior aplicabilidade do amido ser na indústria alimentícia, o aumento da consciência ambiental a partir dos anos 70, tem incentivado a utilização destes polímeros em aplicações como carga particulada em polímeros convencionais e como matriz em blendas com diferentes polímeros sintéticos. Estes materiais não são completamente biodegradáveis, assim, apenas o amido é digerido pelos fungos e bactérias ficando o polímero sintético remanescente, o que constitui uma fonte de poluição para o meio ambiente (SANTOS, 2011).

O amido não é um termoplástico verdadeiro, mas, pode ser convertido em uma fase polimérica contínua e emaranhada, por uma mistura de água suficiente ou plastificantes não aquosos como os polióis, sendo o glicerol mais utilizado (MERCÍ et al., 2019; RAMÍREZ et al., 2011). Os plastificantes possibilitam uma maior percentagem de alongamento aos biopolímeros (ANGELLIER et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2007).

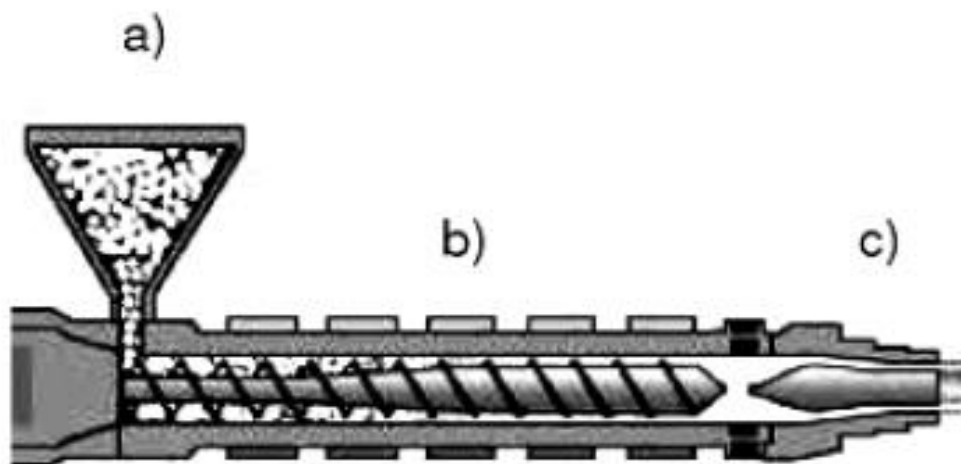
O amido também possui a vantagem de ser o único biopolímero termoplástico que quando aplicado em escala industrial apresenta um menor custo em comparação a polímeros sintéticos como o polietileno. Outra vantagem do amido é a adequação à tecnologia desenvolvida e aplicada para a produção de materiais sintéticos, requerendo desta forma um menor investimento para a produção desses biomateriais (ANGELLIER et al., 2006; MACHADO, 2011). A seguir são citados os métodos de produção por extrusão, *casting* e *tape-casting* para a produção de filmes de amido.

2.3.1 Extrusão para a produção de materiais a base de amido

Existem dois tipos de extrusoras, as chamadas monorroscas, que possuem apenas uma rosca sem fim e, as de rosca dupla, que possuem duas roscas que giram simultânea e coordenadamente. As extrusoras monorroscas são mais simples do que as extrusoras de roscas duplas, tanto do ponto de vista construtivo, quanto em relação à sua operação. A extrusora monorroscas é composta de uma rosca sem fim dentro de um cilindro, também chamado de canhão, e um cabeçote com uma matriz. As extrusoras podem

apresentar diversas zonas de aquecimento ao longo da rosca e no cabeçote que contém a matriz (MERCURI, 2015). Na Figura 5 está uma representação gráfica de uma extrusora.

Figura 5: Esquema simplificado de uma extrusora monorrosca



a) alimentação, b) rosca e canhão e c) cabeçote e matriz. Fonte: DE PAOLI, (2008).

O processo de extrusão é fundamentado na mistura e transporte de materiais por meio de uma rosca. Nas extrusoras monoroscas, a rosca tem a capacidade de fundir, homogeneizar e plastificar o polímero. Pelo movimento da rosca ocorre o cisalhamento sobre o material, a rosca gera 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros (DA COSTA, 2008).

Nas extrusoras dupla roscas a mistura é mais intensa do que na monorrosca, pois, na região de junção das roscas, boa parte do fluxo do polímero fundido é dividido e transferido de um canal de uma rosca para o canal adjacente. A mistura nesta extrusora é favorecida pelo tempo, extensão do canhão para que ocorra a fusão e assim a flexibilidade do material, gerados pelas interações do parafuso a parafuso, tendo como resultado a dispersão eficiente e requerendo menos necessidade de energia mecânica do que a monorrosca (CORDEIRO, 2013). Nas extrusoras podem ser acopladas também a calandra e o suporte para sopro para processamento de polímeros. O

processo de extrusão apresenta inúmeras vantagens como versatilidade, alta qualidade do produto, baixo custo de produção, produtos com forma geométrica variadas e a não liberação ou formação de efluentes (FAKHOURI, 2009).

Segundo Scapim (2009) o comportamento de um filme não é apenas o resultado das características do polímero e das condições do processo de extrusão em si, mas, inclui a relação com o esforço de cisalhamento, a orientação que as moléculas sofrem quando passam pela matriz. A taxa de resfriamento durante o processo de extrusão afeta significativamente a nucleação e o crescimento de cristais dos polímeros. Durante a extrusão o amido granular é progressivamente comprimido, ocorrendo destruição de sua estrutura organizada e cristalina, sendo transformado em um material homogêneo essencialmente amorfo. Neste processo o amido é submetido a temperaturas superiores ao seu ponto de gelatinização, entretanto, com umidade insuficiente para gelatinizá-lo.

Normalmente o processo de extrusão do amido, ocorre com teores de umidade geralmente abaixo de 20% (m/m) e com temperaturas menores ou iguais a 200 °C. Nestas condições, os grânulos de amido submetem-se a fusão, cuja é um fenômeno físico-químico que envolve o inchamento e perda de cristalinidade desses, isto é, ocorre a destruição dos cristais. Ainda para estas condições, tempos de residência menores do que 1 min são suficientes para se obter a gelatinização completa sob extremo cisalhamento e condições térmicas (ALAVI et al, 2002).

Com base na natureza hidrofílica e semicristalina do amido, se torna dificultoso o seu processamento via extrusão. Mesmo assim, o amido continua sendo um dos biopolímeros mais promissores e estudados no desenvolvimento de materiais e o grande desafio é adaptar o processo de produção às suas limitações (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

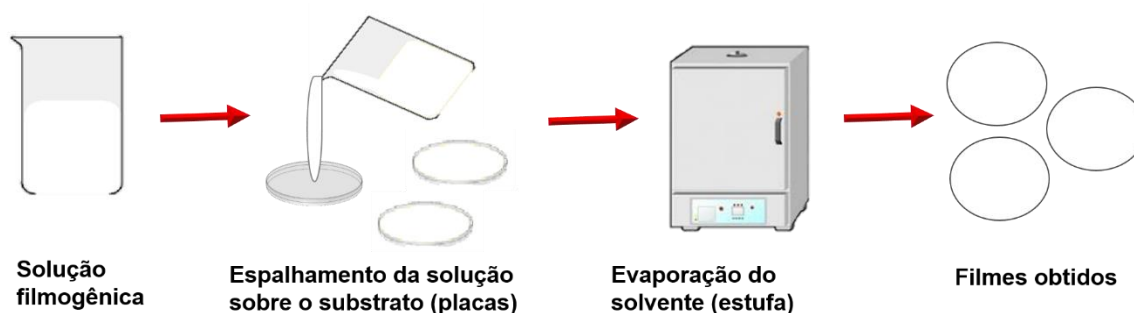
Na literatura encontram-se muito trabalhos que utilizaram extrusoras para o processamento de biopolímeros a base de amido, como a extrusão por sopro (BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2013; DA COSTA, 2008; MERCI, 2015; MERCI et al., 2019; SCAPIM, 2009); a monorroscas (DE BONA, 2007; DE OLIVEIRA, 2007; SOUZA; ANDRADE, 2000); a dupla rosca (DE CAMPOS et al. 2011; CLASEN, 2014; SOUZA;

ANDRADE, 2000); e também pela combinação entre dupla rosca e a de sopro (SILVA et al., 2013).

2.3.2 Produção de materiais a base de amido pela técnica de *Casting*

A técnica de *casting* é baseada no espalhamento ou derramamento da solução precursora amostral sobre um substrato. Após a evaporação total do solvente da solução filmogênica, que pode ser acelerado por aquecimento, o filme é formado sobre a superfície do substrato. Neste processo a espessura do filme pode ser ajustado controlando a concentração da solução, assim como, a viscosidade desta. Soluções muito viscosas se comportam como fluido de Bingham, isto é, que não fluem sob a ação do seu próprio peso; quando a solução é diluída o controle da espessura é feito a partir do conhecimento da gramatura do material obtido, exigindo controle rigoroso da forma do substrato e do nível da estufa, para se evitar diferenças na espessura, provocada por desníveis durante a secagem (DE SOUZA, 2008; DE JESUS, 2009; TEIXEIRA, 2013). A Figura 6 ilustra a produção de filmes pelo método de *casting*.

Figura 6: Ilustração da produção de filme pelo método de *Casting*



Fonte: O próprio autor.

Esta técnica é bastante difundida para formulação de filmes de macromoléculas como o amido, pois, este polímero possui a capacidade de formar uma matriz contínua e coesa, após a sua gelatinização (DE MORAES,

2009). Os grânulos de amidos não danificados são insolúveis em água fria, devido à força coletiva das interações das ligações de hidrogênio que mantem as cadeias juntas. Porém, a medida que a temperatura é elevada ao ponto conhecido como temperatura inicial da gelatinização, característica do tipo de amido e geralmente entre 55-70 °C, a água começa a ser assimilada. Enquanto a água está sendo absorvida, os grânulos incham e ocorre uma perda uniforme de birrefringência. Estudos com DRX mostram que a completa conversão ao estado amorfo não ocorre até que se atinjam temperaturas ao redor de 100 °C (COULTATE, 2004). Na Tabela 2 encontram-se as faixas de temperaturas para a gelatinização de alguns amidos.

Tabela 2: Faixas de temperatura para a gelatinização de alguns amidos

Amido Nativo	Temperaturas (°C)	Fonte
Arroz	65-73	RIBEIRO; SERAVALLI (2007)
Batata	62-68	RIBEIRO; SERAVALLI (2007)
Batata doce	82-83	RIBEIRO; SERAVALLI (2007)
Milho Nativo	62-72	BOBBIO; BOBBIO (1992)
Milho Ceroso	63-72	BOBBIO; BOBBIO (1992)
Mandioca	59-79	RIBEIRO; SERAVALLI (2007)
Trigo	65-73	RIBEIRO; SERAVALLI (2007)

Ao se prosseguir o processo de inchamento os grânulos distendidos se chocam uns contra os outros, a viscosidade da suspensão/solução aumenta drasticamente. As moléculas de amilose são extraídas dos grânulos inchados e contribuem para a viscosidade. Se o aquecimento é mantido juntamente com agitação, a viscosidade começa a decair e a integridade dos grânulos são perdidas. Ao ser resfriada, a viscosidade se eleva, e as interações de ligação de hidrogênio entre amilopectina e a amilose são restabelecidas, produzindo-se uma consistência de gel (COULTATE, 2004).

Os grânulos de amido quando aquecido em excesso de água e acima da sua temperatura de gelatinização, sofrem inchaço irreversível

resultando em lixiviação da amilose na solução. Na presença de alta concentração de amido esta suspensão forma um gel elástico ao ser resfriada. As interações moleculares, principalmente ligação de hidrogênio entre as cadeias de amido, que ocorre após o resfriamento é chamada de retrogradação e são dependentes do tempo e da temperatura de contato. Os géis de amido são sistemas metaestáveis e não equilibrados e, portanto, sofrem mudanças estruturais durante o seu armazenamento. Durante a retrogradação, a amilose forma associações duplamente helicoidais de 40 ± 70 unidades de glicose, enquanto a cristalização da amilopectina ocorre por associação das ramificações mais curtas externas (HOOVER, 2001).

Com a aproximação das moléculas ocorrem a formação de zonas cristalinas e expulsão de água existentes entre as moléculas, isto é, a sinérese. A retrogradação resulta em redução de volume, aumentando a firmeza do gel. Este é um fenômeno irreversível e ocorre mais rápido em temperaturas abaixo 0 °C. O amido retrogradado é insolúvel em água fria. Em função da sua estrutura linear, as moléculas de amilose se aproximam mais facilmente e são as principais responsáveis pela ocorrência do fenômeno, enquanto na amilopectina este parece ocorrer somente na periferia da molécula. A retrogradação é um processo complexo e depende de muitos fatores, como o tipo de amido, concentração, temperatura, tempo de armazenamento, pH, processo de resfriamento e presença de outros compostos. (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Na literatura encontram-se muitos trabalhos que utilizam a técnica de *casting* para a formação de filmes com diferentes amidos, como o amido de aveia (GALDEANO et al., 2014), arroz (DIAS, 2008), inhame (MALI et al., 2005^a), mandioca (SHI et al., 2013), milho (MALI et al., 2006) e pinhão (SPADA; DA SILVA; TESSARO, 2014).

2.3.3 Produção de materiais a base de amido pela técnica de *Tape-Casting*

Nas escalas laboratoriais os filmes à base de amido são produzidos pelo processo *casting*. Entretanto, nesta escala este é um processo lento e custoso, devido ao gasto energético alto para a secagem dos filmes

(MACHADO, 2011). Uma alternativa para a ampliação desta técnica pela *tape-casting*.

Esta técnica, também conhecida como *spread-casting* ou *knife-coating*, é bastante difundida na indústria cerâmica, de papel, de plásticos e de tintas. Neste processo uma suspensão é colocada em um reservatório com uma lâmina niveladora (*doctor-blade*), onde a espessura é ajustada pela altura, podendo ser com parafusos micrométricos. A suspensão é moldada como uma camada fina sobre um suporte, que formam fitas poliméricas, em decorrência do movimento do suporte (processo contínuo) ou do movimento da lâmina (processo descontínuo). A velocidade de espalhamento utilizada depende das características da suspensão e da configuração da lâmina niveladora, como altura do espalhador e volume do reservatório. Esse método é promissor para o aumento de escala na produção de filmes biodegradáveis, pois pode aproveitar o equipamento já desenvolvido para as indústrias cerâmicas e de papel (DE MORAES; RESZKA; LAURINDO, 2014; SCHEIBE, 2012).

Não existem muitas pesquisas na literatura sobre a utilização deste método para a produção de filmes de amido, porém, podem ser destacados alguns como De Moraes (2013) que produziu filmes de amido com glicerol e fibras de celulose elaborados por *tape-casting* e concluiu que a técnica é uma boa opção para aumento de escala de produção de filmes biodegradáveis. Scheibe (2012) elaborou sacolas de amido de mandioca-fibras celulósicas ou de sisal para embalar produtos de superfície seca. Todos os resultados obtidos, segundo a autora, apontaram a viabilidade técnica de obtenção destes materiais.

2.4 Modificações no amido

Os filmes de diferentes fontes de amidos nativos apesar de serem vantajosos quanto ao custo e apelo ambiental, a natureza hidrófila destes os tornam filmes suscetíveis ao ataque de umidade, resultando em alterações na estabilidade dimensional e propriedades mecânicas. Além disso,

a retrogradação e cristalização do amido conduzem a mudanças indesejadas nas propriedades termomecânica destes materiais (ANGELLIER et al., 2006)

A partir da compreensão da correlação entre a estrutura molecular e granular do amido nas suas propriedades físico-químicas, além das alterações genéticas como no amido de milho com alto teor de amilose, e modificações nessas estruturas tornam possíveis por métodos físicos, químicos e/ou enzimáticos, com formação de produtos com propriedades diferentes do amido nativos (DA FEIRA, 2010).

As modificações físicas compreendem qualquer tratamento de amido sob ação do calor, pressão, mecânica ou inclusive fracionamento; as químicas e enzimáticas objetivam produtos com menores massas molares, ou alterações das ramificações por transglicosidação, ou também, que estas sejam interligadas ou adquiram substituintes volumosos. A modificação química do amido depende da reatividade dos grupos existentes na molécula de glicose. Desta forma, o grau de modificação é expresso em porcentagem de grupos que foram substituídos por outros, sendo denominado, então, de grau de substituição (MEIRA, 2012; RIBEIRO, 2014).

A modificação do amido, apesar de agregar custo, se torna uma alternativa viável, com o objetivo central de se obter matérias primas com maior estabilidade. Mesmo após modificado este biopolímero mostra-se menos custoso em relação a outros polissacarídeos, com as vantagens de estarem menos cristalinos e com melhores condições de processamento para obtenção de materiais termoplásticos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

2.4.1 Dextrinas e pré-gelatinizados

Dextrinas são compostos com estrutura química semelhante ao amido, porém de menor peso molecular. São formados por aquecimento do amido por diferentes períodos de tempo e temperaturas que podem variar de 80-220 °C, em presença ou não de catalisadores. O catalisador mais empregado é o ácido clorídrico, e menos o carbonato de sódio. As dextrinas também podem ser obtidas por via bioquímica, utilizando enzimas, como as amilases. Esses compostos são mais solúveis em água do que o amido,

resultando em soluções menos viscosas. Não formam complexos com o iodo ou com butanol (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

As hidrólises ácidas do amido utilizadas comercialmente, podem ser realizadas em temperaturas menores do que a de gelatinização, ocorrem nas regiões amorfas dos grânulos e não afetam as regiões cristalinas. O amido hidrolisado com ácido clorídrico ou sulfúrico é obtido, normalmente, no intervalo de temperatura de 25-55 °C e de tempo de 6-24 h, a partir de uma pasta de amido de milho com 40% de sólidos. A mistura é neutralizada com uma base e amido modificado é filtrado e seco (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

O amido é facilmente hidrolisado, parcialmente ou totalmente, por ácidos diluídos com a formação de polissacarídeos de menor peso molecular, oligossacarídeos e finalmente, pode-se gerar unidades de D-glicose. No entanto uma hidrólise mais específica é feita pela ação de enzimas, onde ocorre a degradação do amido com a formação de produtos diferentes (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

Os amidos pré-gelatinizados são resultados da modificação física do amido, sendo obtidos a partir da secagem e pulverização de uma pasta de amido gelatinizada, ou por secagem *spray-drying* de uma pasta de amido gelatinizada. Esse é solúvel em água fria e é fácil e rapidamente reidratado. Podem ser incorporados, em alimentos, sem aquecimento para aumentar a viscosidade ou gelificar, usados, normalmente, em produtos onde o aquecimento não é aplicado (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

2.4.2 Amidos oxidados

A oxidação do amido é um processo químico, onde grupos funcionais carboxila e carbonila podem ser introduzidos na cadeia do amido a partir da oxidação de hidroxilas. Após este processamento, é conferido ao amido oxidado baixa viscosidade, alta estabilidade, maior brancura e também atividade antibacteriana, relacionada principalmente aos grupos aldeídos formados durante o processo de oxidação (PEREIRA, 2014).

Podem-se destacar como agentes oxidantes o hipoclorito de sódio e de cálcio, o persulfato de amônio, o permanganato de potássio, o

peróxido de hidrogênio, o ácido peracético, o cloridrato de sódio e os perboratos e ácidos hipoclorídicos. A reação destes ocorre entre uma suspensão de amido com quantidade específica do agente em pH e temperatura controladas, originando uma pasta branca, fluida e adesiva, que não forma gel rígido após o resfriamento. Durante a reação algumas hidroxilas do amido são oxidadas a grupos carbonila e, posteriormente, a grupos carboxila. Um outro processo oxidativo para o amido, é realizado com o ozônio, sendo este, um agente oxidante mais efetivo que o próprio oxigênio, tendo a vantagem de reagir com a maioria das substâncias em temperatura ambiente, tanto por via úmida como por via seca. O número de grupos carbonila e carboxila indicam o grau de oxidação do amido, as hidroxilas dos carbonos dois, três e seis, são as que sofrem modificações. A reação de oxidação do amido é acompanhada de quebra de ligações glicosídicas, o que leva a parcial despolimerização (DA MATTA JÚNIOR, 2015; SILVA et. al., 2008).

2.4.3 Amidos eterificados e esterificados

Os amidos sofrem muitas reações típicas de álcoois, tais como esterificação e eterificação. Como as moléculas de D-glicose contém três grupos hidroxilas livres, o grau de substituição varia entre 0-3. O amido hidroxietilado, com grau de substituição de 0,05 a 0,1, pode ser produzido a partir do amido com oxido de etileno a 50 °C, resultando amidos com menor temperatura de gelatinização, maior absorção de água, menor tendência à gelificação e retrogradação (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Os amidos fosfatados, são esterificados a partir da reação entre o amido e o ácido fosfórico, em amido gelatinizado, evitando a retrogradação, não apenas pela eliminação de água, mas, também, pela introdução de radicais carregados negativamente, que se repelem, mantendo as cadeias afastadas (BOBBIO; BOBBIO, 1992). Outra forma de obtenção é pela mistura seca de amido e sais de orto, piro ou tripolifosfatos, em temperaturas entre 50 e 60 °C, normalmente em tempo de 1 h, o grau substituição obtido é menor que 0,25, para maiores graus de substituição são

necessárias maiores temperaturas, concentração de reagente e tempo de reação (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

A acetilação do amido, conhecida há mais de um século, é uma modificação química onde parte dos grupos hidroxila dos monômeros de glicose são convertidos em acetatos, dessa forma, a acetilação do amido é a esterificação dos grupos hidroxilas da unidade de anidroglicose da molécula de amido, o grau de substituição (GS) indica o número médio de substituição por unidade de anidroglicose no amido. O maior número possível é 3, devido ao número de hidroxilas disponíveis (SCHMIDT, 2006).

Os amidos acetilados, ou acetatos de amido, com alto grau de substituição ($GS > 1,7$) em condição anaeróbica não são biodegradáveis; enquanto que com GS na faixa de 1,2 a 1,7 apresentam melhor balanço das propriedades mecânicas, resistência à umidade, processabilidade e taxa de biodegradação. São conhecidas muitas metodologias que abordam este tipo de modificação, sendo a mais utilizada envolvendo a reação entre o amido granular e uma mistura acilante composta de ácido acético glacial e anidrido acético na presença de catalisador, geralmente o ácido sulfúrico. Outros métodos utilizam mistura acilante como piridina e formamida (DA FEIRA, 2010).

Amidos acetilados, com baixo grau de substituição, produzem soluções estáveis, uma vez que a presença de apenas alguns grupos acetil inibe a associação das moléculas de amilose e das extremidades das moléculas de amilopectina. O produto comercial é produzido pela exposição do amido ao anidrido acético em pH entre 7 e 11 a 25 °C, para se obter um GS de 0,5, este tipo amido possui baixa temperatura de gelatinização e boa resistência a retrogradação, além da menor habilidade de formar gel (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

2.4.4 Reticulação do amido

A reticulação, ou ligações cruzadas ou *crosslinking*, do amido (Figura 7) tem por objetivo melhorar as propriedades dos filmes produzidos a partir da formação de ligações covalentes inter e intramoleculares. Normalmente é realizada pela reação entre o amido granular com reagentes

multifuncionais capazes de formar estas ligações cruzadas entre grupos hidroxila nas moléculas de amido. Essa modificação é a mais importante para os amidos com alto teor de amilopectina, dado que, seus géis são mais frágeis sob aquecimento e agitação. Os amidos reticulados são empregados onde é preciso uma grande estabilidade mecânica, pois, o aumento no grau de reticulação torna o material mais rígido (MAKISHI, 2012; MEIRA, 2012). Assim, a reação de reticulação causa um decréscimo da mobilidade das cadeias, sendo eficiente e normalmente empregada com o intuito de diminuir a sensibilidade à solventes e modificar as propriedades mecânicas (NOSSA, 2014).

Figura 7: Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido e na estrutura



(A) efeito sobre o grânulo de amido; (B) localização das ligações sobre o amido gelificado.

Fonte: PEREIRA (2011).

Há a possibilidade de reticular-se o amido por processos físicos e químicos. Processos físicos podem ser realizados utilizando temperatura, radiação gama (γ) ou ultravioleta (UV); podendo ser empregado o benzoato de sódio como foto sensibilizador. Atualmente, a tecnologia do processamento por radiação está sendo utilizada para melhorar as propriedades dos polímeros, devido a tendência de as moléculas do polímero reagirem sob irradiação. Esta técnica também vem sendo aplicada para o enxerto de polivil álcool (PVOH) em filmes de amido. Para os filmes de amido a reticulação está conferindo

melhoramento nas propriedades quando induzidas por radiação (GOMES, 2008).

Nos processos químicos de reticulação do amido nativo reagentes bifuncionais ou polifuncionais são empregados, como o ácido fosfórico, epicloriglucina, cloreto de fosforil, misturas de anidridos e ácidos dicarboxílicos, vinil sulfona dipóxido, oxicloreto de fósforo e dialdeídos e os sais ortofosfato, o trimetafosfato e o tripolifosfato de sódio ou potássio. Neste processo, formam-se tanto ligações éter, quanto ligações éster intermoleculares entre os grupamentos hidroxila das moléculas do amido, proporcionando ao produto alta resistência à agitação mecânica. À altas temperaturas, o grânulo de amido se torna capaz de absorver mais água sem romper-se e, portanto, apresenta picos de elevada viscosidade, sem quedas posteriores (DA SILVA, 2009; IMMICH, 2009; MUCCILLO, 2009; VASQUES, 2007).

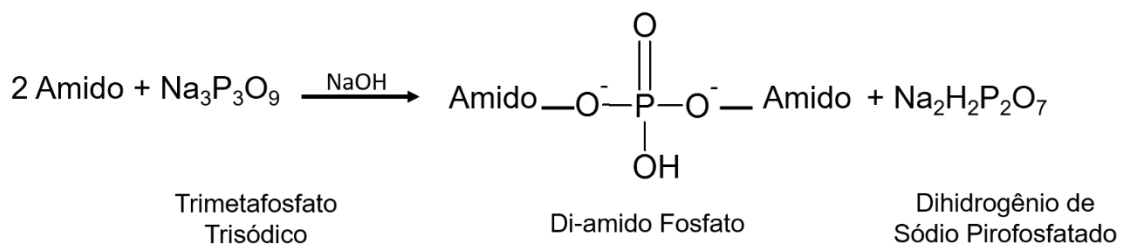
Quanto a sensibilidade à solventes, ligações cruzadas reforçam as ligações de hidrogênio naturais, retardam a velocidade de absorção de água no grânulo de amido e reduzem a sensibilidade do intumescido à ruptura (RIBEIRO, 2011). Quando o polímero é linear ou ramificado as cadeias podem escoar com a aplicação de calor ou quando estão sob tensão, pois suas moléculas podem deslizar umas sobre as outras quando a energia fornecida ultrapassa a energia das interações intermoleculares. Nos polímeros reticulados as cadeias estão unidas covalentemente, formando uma rede tridimensional, isto faz com que a sua separação pelo calor ou por outro meio qualquer implique em degradação do material polimérico (IMMICH, 2009).

No processo químico de reticulação o trimetafosfato trisódico (TMPT), destaca-se, por não apresentar toxicidade humana e ser um reticulante eficiente aplicado na indústria alimentícia, Nos Estados Unidos da América o seu uso é regulado pelo Code of Federal Regulations, quando o TMPT é utilizado o conteúdo de fosfato no amido não pode ultrapassar 0,04%, entretanto, quando este é misturado com tripolifosfato de sódio o nível de fosfato permitido se torna 0,4% (ARAÚJO, 2008; DE MATOS, 2008; LI et. al., 2009).

Normalmente é empregado um meio alcalino para a reticulação do amido com este sal, que reage com os grupos hidroxilas dos polissacarídeos

ligando covalentemente as cadeias poliméricas, deixando os grupamentos hidroxílicos de alguns polissacarídeos livres para futuras modificações. Este processo de reticulação promove a diminuição da solubilidade dos polissacarídeos, devido ao aumento da massa molecular pela reação, e também o TMPT introduz grupos fosfatos carregados negativamente no amido (Figura 8), isto é, o torna aniônico e mostra uma forte capacidade de carregar partículas catiônicas. As cargas negativas nas cadeias de amido, que resulta na repulsão entre as cadeias de amido adjacentes, reduzem as associações entre as cadeias e facilita a hidratação do amido (LI et. al., 2009; SILVA et al., 2006; SOUTO MAIOR, 2007; RIBEIRO, 2014).

Figura 8: Representação da reação entre o amido e o trimetafosfato trisódico (TMPT)



Fonte: FRANCO et al. (2002).

Carmona-Garcia et al. (2009) estudaram a reticulação do amido de banana (*Musa paradisiaca*) com uma mistura de TMPT e tripolifosfato de sódio, epiclohidrina e cloreto de fosforila (POCl_3) e obtiveram resultados interessantes deste amido após a modificação em comparação a este amido nativo.

2.4.5 Aplicação de amidos modificados

Há relatos de produção de micropartículas de amido reticulados com TMPT como Iurckevicz (2014) que incorporou diclorofenaco de

sódio nestas micropartículas e estudou sua liberação com base nos modelos cinéticos; e Li et al. (2009) estudaram as propriedades físicas e de transporte destas micropartículas. Gui-Jie et al (2006) reticularam amido de milho com TMPT utilizando estado sólido por irradiação de microondas e não observaram grandes mudanças morfológicas quando comparados aos não modificados.

Meira (2012) estudou filmes elaborados com acetato de amido com GS de 0,6, cujos apresentaram melhores propriedades mecânicas, permeabilidade à vapor de água e solubilidade quando comparados aos produzidos com o amido nativo.

Para filmes reticulados encontram-se trabalhos como de Canisag (2014) que reticulou filmes de amido de milho com sacarose oxidada e estudou as propriedades físico-químicas e propriedades mecânicas destes filmes. Reddy e Yang (2010) produziram filmes de amido de milho e glicerol reticulados com ácido cítrico e observaram uma melhora nas propriedades mecânicas em comparação aos não reticulados.

Gutiérrez et al. (2015^a) estudaram as propriedades físico-químicas de filmes comestíveis derivados de inhame de cush-cush e amidos de mandioca nativos e de destes amidos reticulados TMPT. E observaram que filmes feitos de amidos fosfatados foram mais hidrofílicos e produziu um aumento na solubilidade e cristalinidade.

Gutiérrez et al. (2015^b) reticularam o amido de milho com TMPT e produziram filmes comestíveis com maior espessura, permeabilidade, hidroflicidade, solubilidade e com estabilidade maior em meio ácido e alcalino quando comparados aos filmes de amido nativo.

A produção de filmes de amido reticulados com TMPT, pode ser uma metodologia promissora para a produção de filmes com aplicação em áreas biomédicas como adesivos terapêuticos transdérmicos, visando ação sistêmica do fármaco.

2.5 Adesivos transdérmicos

Os adesivos transdérmicos são sistemas onde os fármacos são dispersos em um reservatório ou em uma matriz. Geralmente são compostos

por duas camadas poliméricas: a externa, que previne a perda de fármaco e sua exposição ao ambiente, e a interna, que controla a sua liberação. Em alguns sistemas ainda pode haver uma camada adesiva responsável pela fixação deste sistema a pele. O primeiro adesivo desenvolvido e aprovado para o uso tópico foi em 1979, veiculava escopolamina para a prevenção de náuseas e vômitos. Atualmente a liberação pode ser sustentada por até 30 dias em sistemas de matrizes reticuladas. Estes sistemas entregam o fármaco a uma taxa controlada e pré-determinada e permitem que medicamentos sejam liberados através da barreira da pele (CHIEN, Y. W., 1992; ROBERTS, M. S., 1997; VILLANOVA et. al., 2010).

O fármaco é aplicado em uma dosagem relativamente elevada e usado na pele por um período. Pelo processo de difusão, a droga entra diretamente, de forma controlada, no sangue através da pele. Devido a isso a concentração da droga não se eleva no sangue do paciente e assim mantém-se constante durante o longo período do tratamento, ao invés dos picos de concentração quando ingeridos via oral. A cinética de permeação transdérmica do fármaco, deve ser considerada, pois, a penetração da droga através da epiderme depende de certas propriedades físico-químicas que ela deve possuir como peso molecular inferior de 1000 Da, afinidade para as fases lipofílicas e hidrofílicas, baixo ponto de fusão e ter um tempo de meia vida curto (LANGER, R., 2000; SABOKTAKIN et. al., 2014).

Estes sistemas oferecem muitas vantagens em comparação aos métodos de ingestão, entre elas, podem substituir terapias de longos períodos de tempo por uma única aplicação, podem ser aplicados em casos de emergência por serem de rápida absorção e interrupção, impedem a absorção gastrointestinal do fármaco, desta forma, evitando o ataque enzimático e pH de desativação ou de dissociação, além de reduzir a dosagem farmacológica devido ao encurtamento da via metabólica. Para que haja eficiências dos adesivos transdérmicos alguns fatores são importantes como a droga utilizada não pode requerer níveis sanguíneos elevados, causar irritação ou sensibilidade cutânea. Estes adesivos possuem algumas desvantagens como alto custo de produção, adesão fraca a diferentes tipos de pele, causando desconforto (SABOKTAKIN et. al., 2014).

Uma alternativa para a produção destes dispositivos seria a

utilização de materiais de fontes renováveis como amido, gomas, proteínas e lipídeos, ou oriundos de fontes animais, como quitosana, proteínas de soro de leite. Polímeros de fontes naturais tem recebido atenção dos pesquisadores, devida à biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade. O amido tem se destacado entre estes materiais por causa de suas características, entre elas baixo custo, biocompatibilidade e ser biodegradabilidade. Porém, suas propriedades físico-químicas como solubilidade e propriedades de barreira precisam ser melhoradas para aprimorar esta aplicação (BENEKE; VILJOEN; HAMMAN, 2009; LARANJEIRA; FÁVERE, 2009; MEIRA, 2012; MILOJEVIC et. al., 1996; PEREIRA et. al., 2013; SATYAM et. al., 2010; TELLES, 2010; VEMULA; LI; JOHN, 2006).

Na literatura são relatados diversos estudos de síntese de adesivos transdérmicos. Saboktakin et. al. (2014) utilizou o carboximetil amido para produção de nanopartículas com clonidina encapsulada para liberação controlada através da derme. Ruela et. al. (2014) utilizou polímeros molecularmente impressos a partir do método de polimerização por radicais livres utilizando ácido metacrílico como o monómero e dimetacrilato de etilenoglicol como agente de ligação cruzada para incorporação de nicotina, os autores concluíram que a matriz produzida pode ser considerada uma candidata adequada para a administração transdérmica controlada deste fármaco.

Silva et. al. (2014) incorporaram diclofenaco em membranas de celulose bacteriana estes autores observaram que as membranas eram muito homogêneas, bastante flexíveis. A partir dos estudos de difusão in vitro com células de Franz, foram realizados utilizando membranas epidérmicas humanas e demonstraram que a incorporação de diclofenaco nestas membranas proporcionaram taxas de permeação semelhantes às obtidas com os adesivos comerciais e substancialmente menores que as observadas com um gel comercial. Este perfil de liberação, juntamente com a facilidade de aplicação e a simples preparação e montagem das membranas carregadas com o fármaco, indica enormes potencialidades do uso de membranas de celulose bacteriana para administração transdérmica de diclofenaco.

Polímeros biodegradáveis são utilizados para controlar a velocidade de liberação do fármaco por difusão através da matriz polimérica ou

dos poros dentro da matriz, e/ou por degradação da cadeia polimérica e erosão da matriz. No entanto, o controle da taxa de liberação do fármaco a partir de um sistema de distribuição que é susceptível a um processo de degradação é difícil, uma vez que a taxa de liberação pode mudar ao longo do processo de degradação (FERNANDES et al., 2014).

Os filmes de amido para aplicação como adesivos transdérmicos nas escalas laboratoriais podem ser produzidos pelo processo 'casting'. Durante a evaporação do solvente, ocorre a reorganização das cadeias poliméricas, formando uma matriz contínua. A partir da reticulação do amido, podem ser encapsuladas ou aprisionadas substâncias, e a liberação destas pode ser controlada pela do grau de reticulação de amido. Desta forma o amido se torna um promissor veículo de entrega para a liberação controlada de substâncias (LI et. al., 2009; MACHADO, 2011; SOUTO MAIOR, 2007).

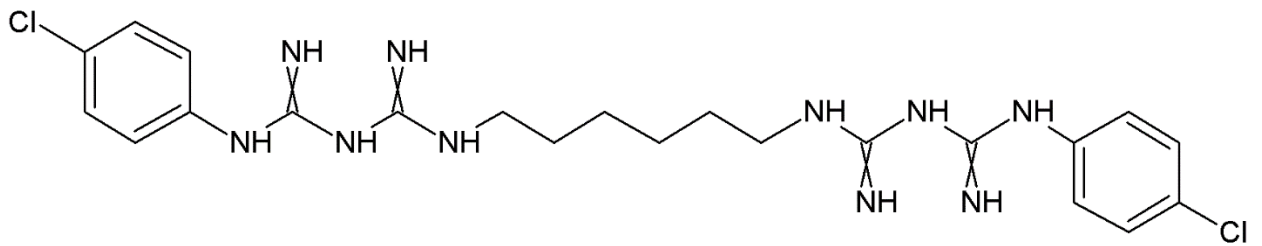
Um fármaco que apresenta um grande potencial para ser incorporado a filmes de amido reticulado com TMPT é a clorexidina, que é conhecida como um anti-séptico com largo espectro contra bactérias gram-positivas e negativas, tendo um efeito bacteriostático e bactericida em altas concentrações, o material resultante pode apresentar potencial para utilização em tratamento de feridas cutâneas (CHEN et. al., 2008; MOGHIMIPOUR; AGHEL; ADELPOUR, 2012).

2.6 Digluconato de clorexidina

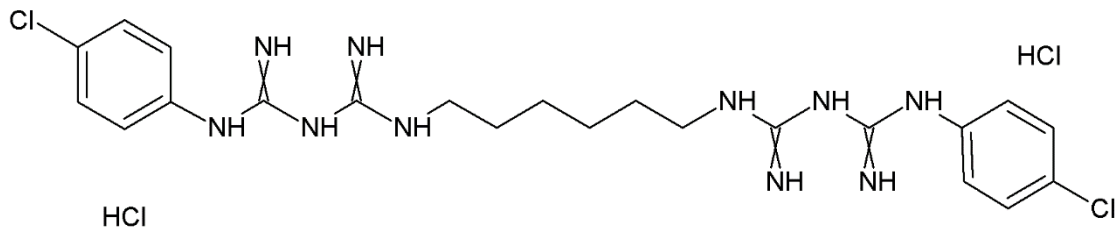
A clorexidina foi descoberta no final de 1940 e pela sua eficiente ação antibacteriana passou a ser usado na assepsia ou antissepsia da pele. Sua ação ocorre com aproximadamente 15 segundos após fricção, apresenta baixo potencial de toxicidade, baixa irritabilidade, sendo seguro para uso inclusive em crianças recém-nascidas. Quando ingerido é excretado pelas vias normais, sendo que a pequena quantidade retida no organismo não é tóxica. Em baixas concentrações provoca lixiviação de substâncias de baixo peso molecular como potássio e fósforo (DA SILVA et al., 2000).

O uso da clorexidina, como um antisséptico, tem aumentado nos últimos anos, clinicamente é utilizada em preparo pré-operatório para higienização das mãos com água e produto antisséptico ou produto alcoólico com clorexidina. São encontradas aplicação para este fármaco em urologia e ginecologia (BONEZ et al., 2013; CHLEBICKI et al., 2013; DAMATO, 2015; EDMISTON et al., 2013; KARKI; CHENG, 2012; LEE et al., 2010; MACIAS et al., 2013; MAKI; RINGER; ALVARADO, 1991), para tratamento de queimaduras cutâneas (FERREIRA et al., 2003; PEREIRA et al., 2005), na odontologia e periodontologia devido ao seu longo período de ação (CAPPELLANES, 2008; FARDAL; TURNBULL, 1986; MIRANDA, 2010; MUELLER et al., 2012), na cosmetologia (FIORENTINO, 2009) e área têxtil (MIKHALOVSKA et al., 2012), assim como na veterinária (DA SILVA et al., 2000; LOSS, 2013; MARINHO et al., 2014).

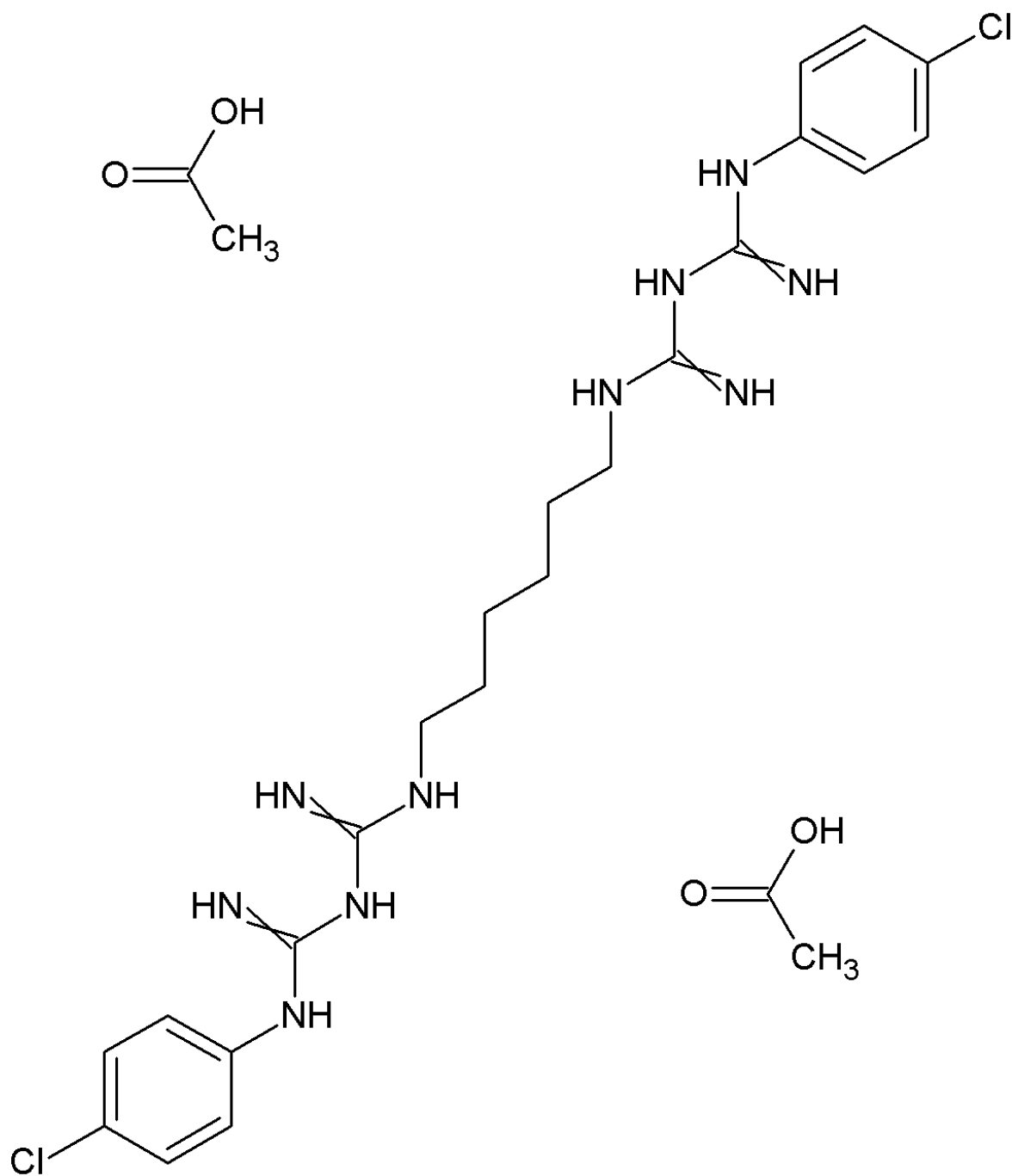
A clorexidina se classifica como uma bisbiguanida e está entre as mais estudadas, o seu nome IUPAC é 1,1'-6-hexametileno-bis(p-clorofenilbiguanida), apresenta vários nitrogênios em sua estrutura o que lhe confere um caráter catiônico com alta estabilidade, podendo formar sais de baixa solubilidade com ânions como fosfatos, sulfatos ou cloretos (MENEGON, 2009). Este fármaco está disponível em diferentes formas (Figura 9) como dicloridrato, diacetato e digluconato (DAMATO, 2015).

Figura 9: Estruturas das diferentes formas de clorexidina

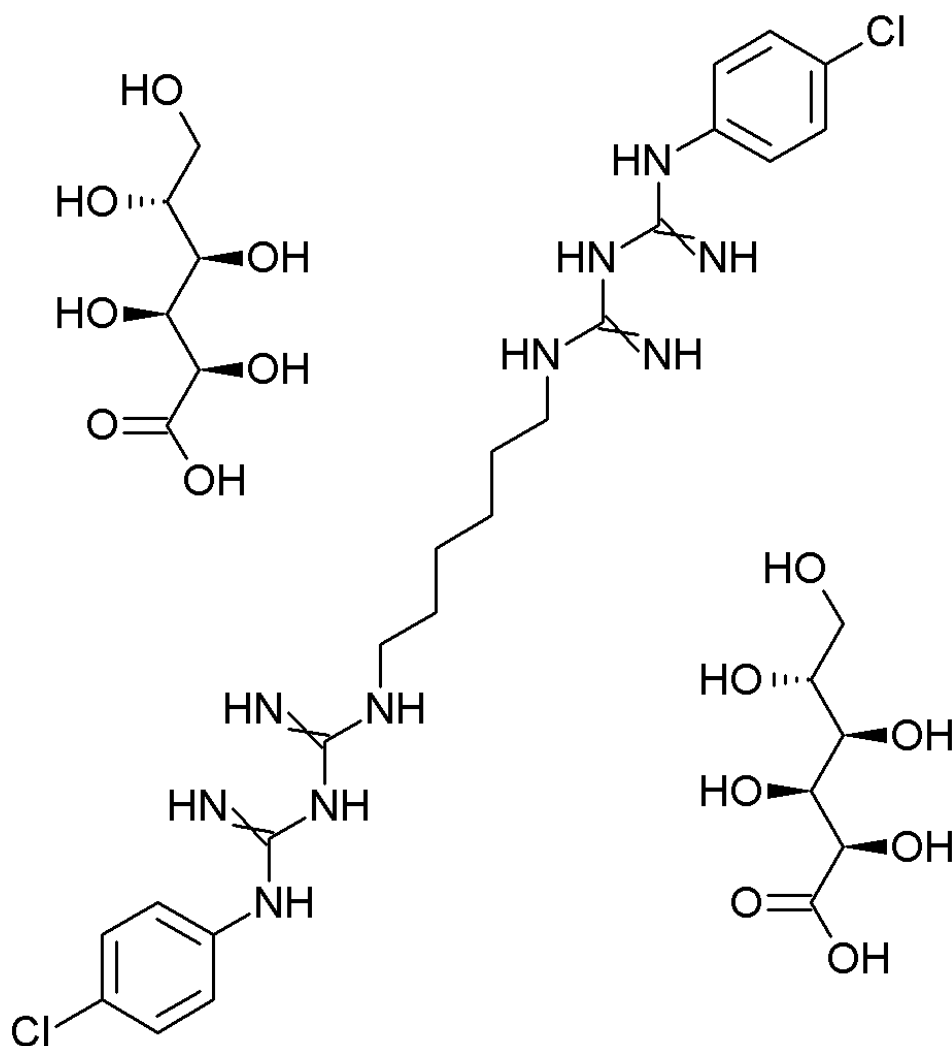
a. Clorexidina



b. Dicloridrato de Clorexidina



c. Diacetato de Clorexidina



d. Digluconato de Clorexidina

Fonte: Adaptado DE FARKAS; KISS; ZELKÓ (2007); LBOUTOUNNE ET AL. (2002); MAYHÉ (2014); MENEGON (2009).

A ação antibacteriana da clorexidina ocorre, provavelmente, devido a sua ligação química, com uma rápida atração pela célula bacteriana, rompendo a integridade da membrana citoplasmática interna, extravasando seus constituintes precipitando ou coagulando constituintes celulares vitais como proteínas, ácidos nucleicos e potássio. Por apresentar uma forte afinidade pelos tecidos, a clorexidina apresenta efeito residual de até seis horas e pode ser considerada irritante em altas concentrações (DA SILVA et al., 2000; DAMATO, 2015). A atuação deste fármaco depende do pH e concentração, concentrações elevadas de clorexidina resultam em coagulação intracelular e

formação de precipitados irreversíveis de adenosina trifosfato (ATP) e ácidos nucléicos (MUELLER et al., 2012).

A clorexidina é um antisséptico com largo espectro de ação em bactérias, é efetiva em formas vegetativas de bactérias e contra as Gram-positivas e menos eficaz para as Gram-negativas, possui efeito bacteriostático e bactericida em altas concentrações. É efetiva em fungos, sendo amplamente discutida sua eficiência contra esporos, podendo possuir baixa atividade ou nula, e ainda sendo apenas eficiente em elevadas temperaturas. Para os vírus possui atividade apenas para alguns tipos envelopados, entre eles o da hepatite, herpes simples, HIV, citomegalovírus influenza e para sincicial respiratório. Em relação as microbactérias ela apresenta mínima atividade, com ação nula em endósporos e cistos de protozoários (BAMBACE et al., 2003; FIORENTINO, 2009).

Uma das formas de aplicar-se a clorexidina para tratamentos médicos é na forma de curativos impregnados com o fármaco, sendo comercializados em dois tipos conhecidos: um desenvolvido pela empresa Ethicon, na forma de um disco rígido impregnado de clorexidina e necessita na sua cobertura de um filme transparente de poliuretano para sua fixação. O outro foi desenvolvido pela empresa 3M Health Care, no formato de filme transparente gel de clorexidina (DOS SANTOS, 2015).

Na literatura encontram-se algumas aplicações inovadoras para a clorexidina como a incorporação em sabonete (DAMATO, 2015) e em fibras de poli(hidroxi-butirato)/poli(óxido de etileno) (FERNANDES et al., 2014); Assim como sua forma de digluconato em nanocápsulas de poli (ϵ -caprolactona) (LBOUTOUNNE et al., 2002) e filmes de quitosana e hidrogéis (SENEL et al., 2000).

Com base na característica aniônica dos filmes de amido após a reticulação com TMPT e na estrutura catiônica da clorexidina, a possibilidade de interação eletrostática entre eles que favorece a incorporação da clorexidina. Desta forma, neste trabalho foi proposta a produção de filmes dos amidos ceroso, mandioca e milho, reticulados com TMPT com a incorporação de digluconato de clorexidina para aplicações biomédicas, como adesivos transdérmicos para queimados.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar filmes e espumas de amido ceroso, mandioca e milho com e sem a adição de TMPT e digluconato de clorexidina.

Avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes e espumas e o potencial de utilização dos materiais produzidos para a utilização como adesivos transdérmicos *in vitro*.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os amidos ceroso, de mandioca e milho quanto a quantidade de amilose, quanto a morfologia pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), estabilidade térmica (TGA) e composição química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Difração de raios-X (DRX).

- Produzir filmes e espumas de amido reticulado com TMPT e caracterizá-los quanto a morfologia pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), estabilidade térmica (TGA) e composição química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de Raman, Difração de raios-X (DRX). Avaliar as propriedades físicas: solubilidade, sorção de água e permeabilidade de vapor de água (PVA) e as propriedades mecânicas por ensaio de tração.

- Estudar a cinética de liberação de digluconato clorexidina *in vitro* e a atividade antibacteriana dos materiais produzidos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

As três fontes de amidos utilizadas neste trabalho para a produção dos filmes foram a ceroso (ADS, Matão-SP), mandioca (YOKI, Paranaíba-PR) e milho (MAIZENA, Garanhuns-PE), como plastificante foi empregado o glicerol (Synth, Diadema-SP). Para a reticulação do material foi usado o trimetafosfato trissódico (TMPT) (Sigma-Aldrich Chemistry, USA), sulfato de sódio e para ajuste de pH aplicou-se o ácido clorídrico ($0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$) e utilizou-se uma solução padrão de dugluconato de clorexidina (Sigma-Aldrich Chemistry, USA).

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização das diferentes fontes do amido

As três fontes de amido utilizadas neste trabalho, sendo elas ceroso, mandioca e milho foram secas previamente em estufa de circulação de ar (Marconi-N1040) a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, em seguida mantidas em dessecadores contendo sílica gel por no mínimo 7 dias antes de serem analisadas. A seguir estão as metodologias que foram analisadas neste trabalho.

4.2.1.1 Massa molar viscosimétrica (\bar{M}_v)

A massa molar viscosimétrica (\bar{M}_v) foi determinada por análise de viscosidade, baseando-se na metodologia de Yu e Rollings (1986), onde uma solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH foi preparada e dissolveu-se $0,002 \text{ g.dL}^{-1}$ de cada amido individualmente, seguindo a metodologia de um ponto só desenvolvida por Solomon e Ciuta (1962). Mediu-se o tempo de escoamento das soluções de amido com um cronometro digital, em triplicata, em um viscosímetro Ostwald-Fensk (Paragon Scientific Ltd-CFR 150). Como

referência utilizou-se uma solução 0,5 mol. L⁻¹ de NaOH. As temperaturas usadas para a medição da viscosidade do amido ceroso foi de 22 °C, e para os amidos de mandioca e milho foi de 20 °C. As equações utilizadas para a determinação das viscosidades relativa, específica, reduzida e inerente estão na Tabela 3.

Tabela 3: Equação das viscosidades relativa, específica, reduzida e inerente

Viscosidade	Equação	Unidade
Relativa (η_r)	$\eta_r = \frac{t}{t_0}$ Equação 1	adimensional
Específica (η_{sp})	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ Equação 2	adimensional
Reduzida (η_{red})	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$ Equação 3	dL.g ⁻¹
Inerente (η_{inh})	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$ Equação 4	dL.g ⁻¹

t = tempo do escoamento da solução de amido; *t*₀ = tempo de escoamento da solução de NaOH de referência; *c* = concentração da solução de amido em g.dL⁻¹. Fonte: LUCAS; SOARES; MONTEIRO (2001).

Após a determinação do tempo de escoamento da solução de cada amido, as viscosidades relativa, específica, reduzida e inerente foram determinadas e a partir destas determinou-se a viscosidade intrínseca (η) (Equação 5) de acordo com Mark (2007):

$$\eta = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln(\eta_r))}}{c}$$

Equação 5

A massa molar viscosimétrica (\bar{M}_v) foi calculada de acordo com a equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 6) (CANEVAROLO Jr., 2006):

$$\eta = K * (\bar{M}_v)^a$$

Equação 6

Onde K e a são coeficientes para um determinado polímero e solvente a uma dada temperatura. Os valores destes coeficientes para o solvente e polímeros utilizados neste trabalho encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: coeficientes K e a para a amilose e amilopectina

Polímero	Temperatura (°C)	K (dL.g ⁻¹)	a
Amilose	20	$3,65 e^{-5}$	0,85
Amilopectina	22	$2,30 e^{-5}$	0,68

Os valores das constantes K e a , para solução de NaOH 0,5 mol.L⁻¹. Fonte: YU; ROLLINGS (1986).

4.2.1.2 Teor de amilose método de Hoover e Ratnayake (2001) com modificações

O teor de amilose foi medido a partir do método proposto por Hoover e Ratnayake (2001) com modificações. Foram pesadas 20 mg das amostras de amido em triplicata e dissolvidas em 8 mL de solução de DMSO:H₂O (90:10, v:v) sob agitação magnética constante a 85°C durante 15 minutos, após as amostras foram esfriadas até a temperatura ambiente e foi verificado se não houve formação de gel.

Em um balão de 50 mL adicionou-se 30 mL de água destilada, 4 mL da solução de amido preparada anteriormente e 5 mL da solução de KI/I₂ e completou-se o volume para 50 mL com água destilada. A solução de KI/I₂ foi preparada de acordo com Hoover e Ratnayake (2001). Aguardou-se 15 min entre 23-25 °C para o aparecimento da cor e em seguida realizou-se análises de espectroscopia de UV-vis. A curva de calibração ($R^2 = 0,998$), com leituras em 600nm, foi construída com soluções de amilose/amilopectina de concentração 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de amilose (Sigma-Aldrich) e

o preparo das soluções seguiu-se o mesmo procedimento para as amostras de amido estudados.

4.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (Oregon – EUA), do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e as imagens foram obtidas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV.

4.2.1.4 Difração de raios-X (DRX)

As medidas de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X (LARX), da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina, em um difratômetro (PANalytical-X'Pert PRO MPD) com detector pixel, com radiação $\text{CuK}\alpha$, na técnica conhecida como θ - 2θ , geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 2 a 120° com passo angular de $0,05^\circ$. O tempo de contagem por ponto foi de 2 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 2 s.

4.2.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR-ATR)

Os espectros de transmitância de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos pelo espectrofotômetro Vertex 70, Platinum no modo ATR com uma resolução de 1 cm^{-1} , 16 scans e escala de 4000 a 400 cm^{-1} . Essa análise foi realizada no Laboratório de Química

Prebiótica do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Com o intuito de se obter as razões entre as áreas das bandas em 1044/1022 e 995/1022 foi utilizado o método de deconvolução utilizando o programa computacional OriginPro 2017 (OriginLab Corporation). De acordo com a literatura a banda em 1022 cm^{-1} é atribuída à vibração da deformação C-O-H, que aumenta à medida que a cristalinidade diminui, enquanto que a 1047 cm^{-1} é sensível à estrutura ordenada ou cristalina, que aumenta à medida que a cristalinidade aumenta e a em 995 cm^{-1} com dobramento de COH, que é sensível à influência do teor de água na ligação intramolecular de hidrogênio. Presentes nos domínios cristalinos e amorfos de amidos (LI et al., 2009; LOPEZ-RUBIO et al., 2008^a; MEI et al. 2015; SHRESTHA et al., 2010).

4.2.1.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em termobalança (PerkinElmer-TGA 4000) as amostras com massas entre 10-20 mg foram aquecidas de 30 a 800 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min sob fluxo de nitrogênio 20 mL/min.

4.2.1.7 Análise estatística

Para a análise estatística dos resultados obtidos empregou-se o programa computacional Statistica versão 7.0 (Statsoft, Oklahoma, USA), realizou-se teste de Tukey (nível de significância de 5%) para comparação de médias.

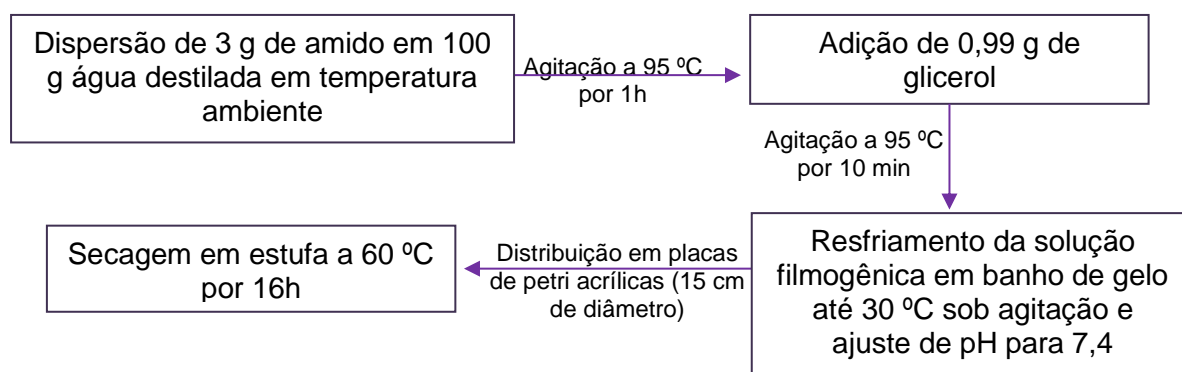
4.3 Produção dos filmes de amido por casting

Foram produzidas seis formulações de filmes, sendo elas os controles de amido ceroso (WMC), de mandioca (CAC) e de milho (COC); e as reticuladas de amido ceroso (WMCL), de mandioca (CACL) e de milho (COCL).

Para o aquecimento utilizou-se banho de óleo de silicone e placa de aquecimento (Fisaton-752A) e a agitação foi com o agitador mecânico (Fisaton-710). Os filmes controles foram produzidos com 3 g de amido e 100 g de água gelatinizados a 95 °C por 30 minutos, em seguida adicionou-se 0,99 g de glicerol agitou-se durante 10 minutos. Para os filmes reticulados, após esta etapa adicionou-se 0,12 g de sulfato de sódio, agitou-se por cerca de 3 minutos, e adicionou-se 0,3 g de TMPT, agitou-se durante 5 minutos novamente, em seguida esfriou-se a solução a 30 °C, ajustou-se o pH para 9,5 e agitou-se em banho maria a 45 °C durante 2 horas. Tanto os filmes controles quanto os reticulados, após a formação das soluções filmogênicas, foram esfriadas essas soluções até 30 °C, ajustou-se o pH para 7,4, em seguida verteu-se a solução em placas de acrílico e foram secas em estufa com circulação de ar (Marconi-N1040) por aproximadamente 16 horas. Os filmes produzidos foram armazenados em sala climatizada com condições controladas, com a temperatura média de 25 °C e umidade por volta de 50% de umidade relativa (UR), até a caracterização destes materiais.

Na Figura 10 encontra-se o fluxograma do processo de obtenção dos filmes controles por casting.

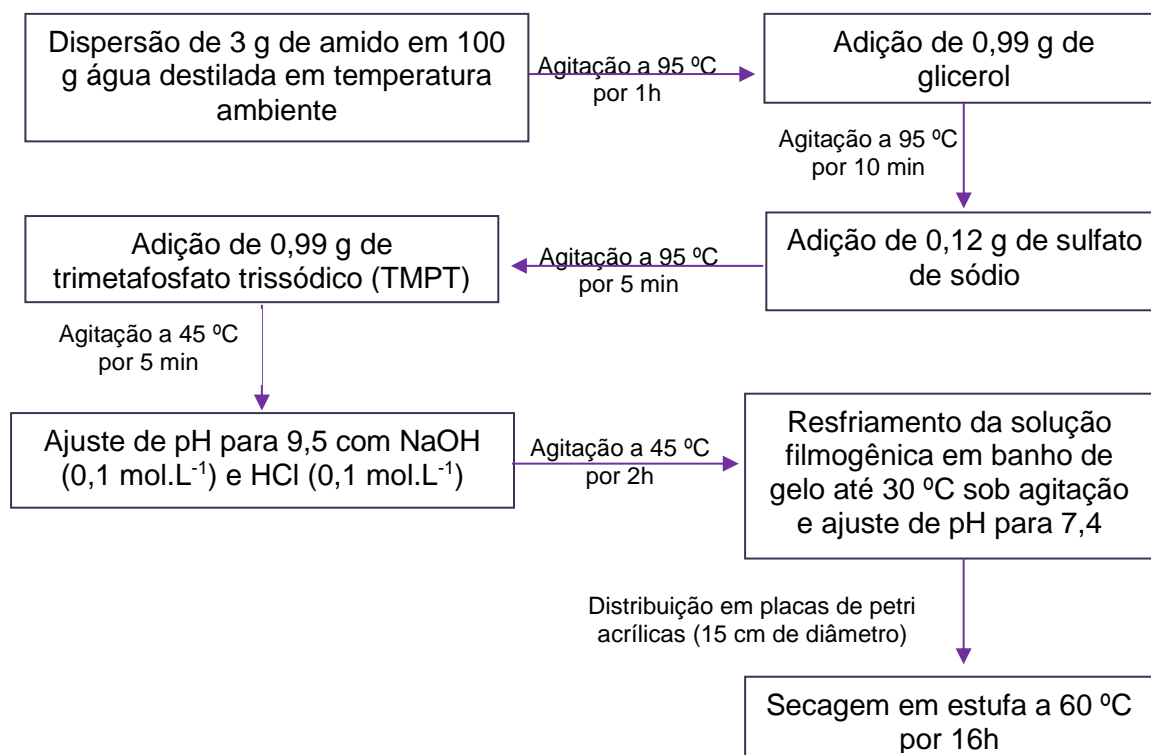
Figura 10: Fluxograma do processo de produção dos filmes controles por casting



Fonte: O próprio autor.

Os filmes reticulados com TMPT foram produzidos de forma similar aos controles, entretanto, acrescidos das etapas de reticulação dos mesmos. O processo de produção destes filmes está expresso na Figura 11.

Figura 11: Fluxograma do processo de produção dos filmes reticulados por casting



Fonte: O próprio autor.

Os filmes produzidos foram armazenados em sala climatizada com condições controladas, com a temperatura média de 25 °C e aproximadamente 50% de umidade relativa (UR), até a caracterização destes materiais.

4.4 Caracterização dos filmes produzidos por casting

Os filmes controle e reticulados passaram pelas mesmas condições de secagem que os amidos (item 4.2.3) e as mesmos parâmetros das análises de caracterização de microscopia eletrônica de varredura (MEV),

difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA) e Análise Estatística.

4.4.1 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman foi realizada no Laboratório de Espectroscopia (LabEspec), da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina. Os espectros Raman das amostras foram obtidos em um Equipamento Raman Confocal da WITec, System Alpha 300+. Os comprimentos de onda de excitação foram 532 e 785 nm. As imagens Raman foram ajustadas usando uma lente objetiva com aumento de 100 x e os espectros foram registrados em diferentes espessuras da amostra com um diâmetro de feixe de 10 mm e tempos de exposição de 10 min.

4.4.2 Cinética de sorção de água

As amostras, com massa de aproximadamente 0,5 g secas previamente, em triplicata, foram pesadas em pesa-filtros de alumínio, previamente pesados vazios, e foram acondicionadas em dessecador contendo sílica gel por 7 dias, sob temperatura ambiente, para desidratação. Após serem pesadas, as amostras foram colocadas em dessecadores contendo diferentes soluções salinas saturadas com as umidades relativas de equilíbrio (UR) de 7, 33, 43, 58, 75 e 86% (ROCKLAND, 1960; WINSTON; BATES, 1960) com temperatura controlada de 25 °C. Essas amostras foram pesadas a cada 2 h nas primeiras 8 h e a cada 24 h até que atingisse o equilíbrio.

Tabela 5: Umidades relativas de equilíbrio (UR), em porcentagem, das soluções saturadas de sais

Solução salina saturada	UR % (25 °C)
Hidróxido de sódio	7
Cloreto de magnésio	33
Carbonato de Potássio	43
Brometo de sódio	58
Cloreto de sódio	75
Cloreto de potássio	86

Fonte; WINSTON; BATES (1960).

As curvas de cinéticas de sorção de umidade foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade no tempo (%) *versus* o tempo de armazenamento (t), com o auxílio do modelo de Peleg (1988), este modelo mostra o mesmo ou melhor ajuste do que o modelo GAB (item 4.2.4.2), sendo um modelo de quatro parâmetros (SAHIN; SUMNU, 2006) descrito pela a Equação 8 (MALI et al., 2005^b) abaixo, para o ajuste dos dados.

$$M_{(t)} = M_0 + (t/(k_1 + k_2t))$$

Equação 7

Onde $M_{(t)}$ é a umidade em diferentes tempos, M_0 é o teor de umidade inicial, t é o tempo medido em horas, k_1 é a constante de velocidade de Peleg (h / (g de água / g de sólidos) e k_2 é a constante de capacidade de Peleg (g sólidos / g de água) (PELEG, 1988). Os parâmetros do modelo de Peleg foram determinados por regressão não-linear, usando o Software OriginPro 2018 (OriginLab, Northampton, MA). O modelo de Peleg pode ser aplicado as curvas sigmoidais e não sigmoidais (SUPPAKUL et al., 2013).

4.4.3 Isotermas de sorção de água

Para a análise de isotermas de sorção de água, as amostras pesadas em triplicatas, com massa com cerca de 0,5 g secas previamente, foram colocadas em pesa-filtro de alumínio, anotados os pesos vazios e com as amostras de filmes, foram armazenados em dessecador com sílica em gel durante 7 dias sob temperatura controlada a 25 °C. Após este período, estas amostras foram condicionadas em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas de sais (ROCKLAND, 1960; WINSTON; BATES, 1960) que varreram a faixa de umidade relativa (UR) de armazenamento em 7%, 33%, 43%, 58%, 75% e 86% e, sob temperatura controlada de 25 °C. Os dessecadores foram vedados com cera de silicone e mantidos durante o período que se atingisse o equilíbrio de umidade nas amostras. O tempo de equilíbrio foi determinado a partir dos dados das curvas de cinética de sorção, considerando o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio.

As isotermas foram obtidas pela construção das curvas dos dados de umidade no equilíbrio *versus* a UR de armazenagem. Os dados foram ajustados pelo modelo proposto por Guggenheim (1966), Anderson (1946) e Boer (1953), que derivaram a equação independentemente. O modelo Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) é adequado para muitos materiais em uma vasta atividade de água (SAHIN; SUMNU, 2006). O modelo de GAB tem muitas vantagens, pois, possui embasamento teórico viável, já que é um refinamento das teorias Langmuir (1918) e BET (Brunauer-Emmett-Teller) (1938) de adsorção física, mostrando uma boa descrição de quase todas as isotermas de amidos, de zero a 0,9 de atividade de água, sendo matematicamente simples e de fácil interpretação, (SAHIN; SUMNU, 2006). A equação do modelo de GAB encontra-se na Equação 9:

$$X_W = \frac{C \cdot k \cdot m_0 \cdot A_W}{[(1 - k \cdot A_W) \cdot (1 - k \cdot A_W + C \cdot k \cdot A_W)]}$$

Equação 8

Onde X_w é a umidade de equilíbrio (%), A_w a atividade de água (URE/100), m_0 o teor de água na monocamada, C a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e K é o calor de sorção das multicamadas. Os parâmetros do modelo de GAB foram determinados por regressão não-linear, usando o Software usando o Software OriginPro 8 (OriginLab, Northampton, MA).

A equação de isoterma GAB tem sido amplamente utilizada para descrever o comportamento de sorção dos alimentos, esta equação foi recomendada pela European Project Group COST 90, em Physical Properties of Foods, como uma equação fundamental para a caracterização da sorção de água de em materiais alimentícios (BIZOT, 1984; TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS, 2001).

4.4.4 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro digital ($\pm 0,001$ mm) Digimess (0-25 mm; IP-40), em três pontos diferentes de três amostras de filmes, considerando-se a espessura do filme como a média entre todas as leituras.

4.4.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) foi determinada por método gravimétrico, sob temperatura ambiente, de acordo com a Norma ASTM E 96-95 (1996). As amostras, em duplicata, foram seladas com graxa de silicone em células de permeação de alumínio com 60 cm de diâmetro, contendo CaCl_2 anidro (0% de UR). Essas células foram acondicionadas em dessecadores com UR de 75% (Tabela 6). Mediram-se as massas das cápsulas de permeabilidade em intervalos de 2 h entre os tempos 0-6 h; e de 24 em 24 h até o tempo de 144 h de ensaio.

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) das amostras foi determinada a partir do ganho de massa (g) registrado em função do tempo (s) e, da reta obtida por regressão linear, foi determinado o coeficiente angular:

$$TPVA = \frac{g}{t.A}$$

Equação 9

Onde, g/t é o coeficiente angular da reta (regressão linear), A é a área de permeação (m^2). Em seguida, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada utilizando-se a Equação:

$$PVA = \frac{TPVA . x}{\Delta P}$$

Equação 10

Onde, x é a espessura média do filme, ΔP é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo cloreto de cálcio anidro (0% de UR) e solução saturada de NaCl (75% de UR).

4.4.8 Solubilidade dos filmes em água (%)

A solubilidade dos filmes produzidos em água foi verificada de acordo com a metodologia de GONTARD, GUILBERT e CUQ (1992) modificada por MERCI (2015). Cortaram-se as amostras dos filmes em corpos de prova de 2x2 cm, secou-os em estufa com circulação de ar (Marconi-N1040) a 70 °C por 3 h, foram deixadas esfriar em dessecador com sílica gel e em seguida foram anotadas as massas das amostras. Em seguida, as amostras

foram colocadas em erlenmeyers com 50 mL de água destilada e fechadas com folha de alumínio. O material foi mantido em agitador orbital (Marconi-MA140/CFT) a 25 °C a 180 rpm e após 24 h a amostra foi coletada e colocada em estufa com circulação de ar por 24 h a 60 °C e posteriormente resfriada a 25 °C em dessecador com sílica gel, e após e seu peso final foi anotado. A solubilidade dos filmes em água (%) foi calculada de acordo com a Equação 11:

Solubilidade em água (%)

$$= \frac{\text{Massa seca inicial (g)} - \text{Massa seca solubilizada (g)}}{\text{Massa seca inicial (g)}} \times 100$$

Equação 11

4.4.9 Propriedades mecânicas de tração

Os testes de tração foram realizados em um Texturômetro TA.XT2i (Stable Micro Systems - Inglaterra), acoplado de programa computacional Texture Expert 1.15 (Stable Micro Systems – Inglaterra). Foram utilizadas 10 amostras de cada filme (10 x 70 mm). A força (N) e a deformação (mm) foram registradas durante a extensão a 50mm. min⁻¹, com uma distância inicial entre as garras de 50 mm. Os parâmetros determinados foram resistência máxima à tração (MPa) e alongamento (%) e o módulo de Young de acordo com as normas da ASTM D-882-91 (ASTM, 2002).

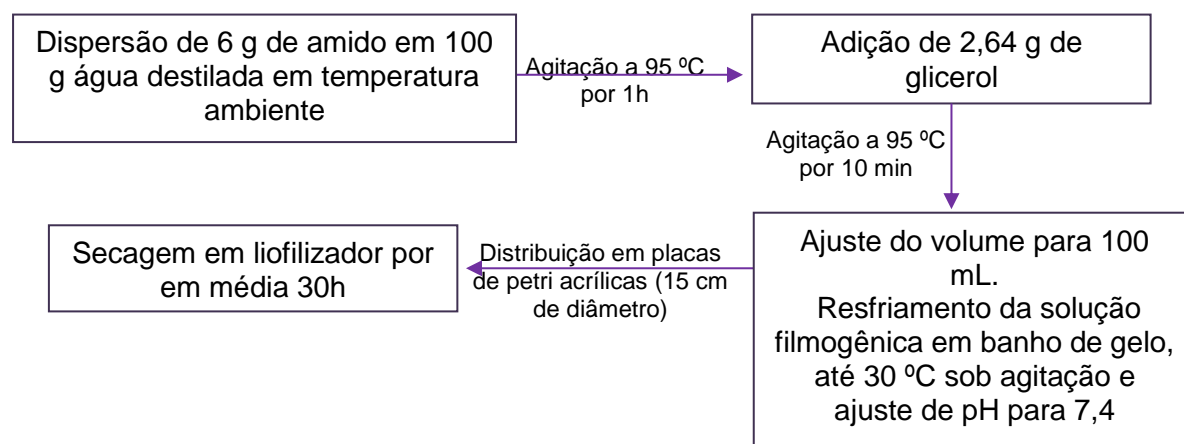
4.5 Produção das espumas de amido produzidas por liofilização

As espumas de amido foram produzidas de forma similar aos filmes, entretanto, variou-se as concentrações dos reagentes. A metodologia está apresentada no fluxograma da Figura 10. O aquecimento foi realizado

utilizando banho de óleo de silicone e placa de aquecimento (Fisaton-752A), A agitação foi realizada com agitador mecânico (Fisaton-710). As formulações dos filmes encontram-se na 7. As soluções filmogênicas obtidas, foram congeladas em freezer convencional a -22 °C entre 48 e 72 horas, após, foram secas em liofilizador com bomba de vácuo tipo RC.8D 9602021 com pressão do vácuo de 0,01 mbar (Liotop-L101).

Na Figura 2 encontra-se o fluxograma do processo de obtenção das espumas controles liofilizadas.

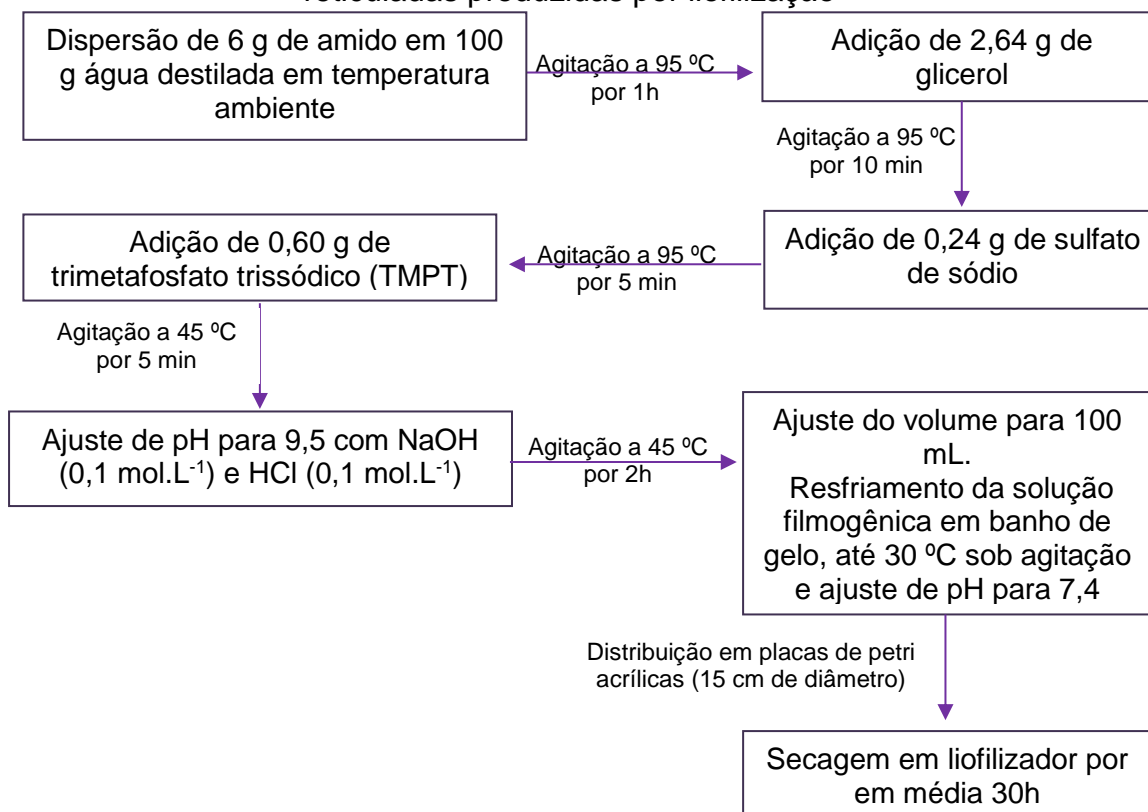
Figura 12: Fluxograma do processo de produção das espumas controles por liofilização



Fonte: O próprio autor.

As espumas reticuladas com TMPT foram produzidos de forma similar as espumas controles, entretanto, acrescidos das etapas de reticulação dos mesmos. O processo de produção destas espumas está expresso na Figura 13.

Figura 13: Fluxograma do processo de produção das espumas de amido reticuladas produzidas por liofilização



Fonte: O próprio autor.

As espumas produzidas foram armazenadas em sala climatizada com condições controladas, com a temperatura média de 25 °C e umidade por volta de 50% de umidade relativa (UR), até a caracterização destes materiais.

4.6 Caracterização das espumas produzidas

As espumas controles e reticuladas passaram pelas mesmas condições de secagem que os amidos (item 4.2.3) e as mesmos parâmetros das análises de caracterização por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por ATR (FT-IR-ATR), análise termogravimétrica (TGA) e Análise Estatística. E as análises de espectroscopia de Raman, cinética e isotermas de sorção de água, espessura, solubilidade em água foram realizadas nas mesmas condições de ensaio do que para os filmes produzidos por casting (item 4.4.1-4.4.8).

4.6.1 Análise de microtomografia

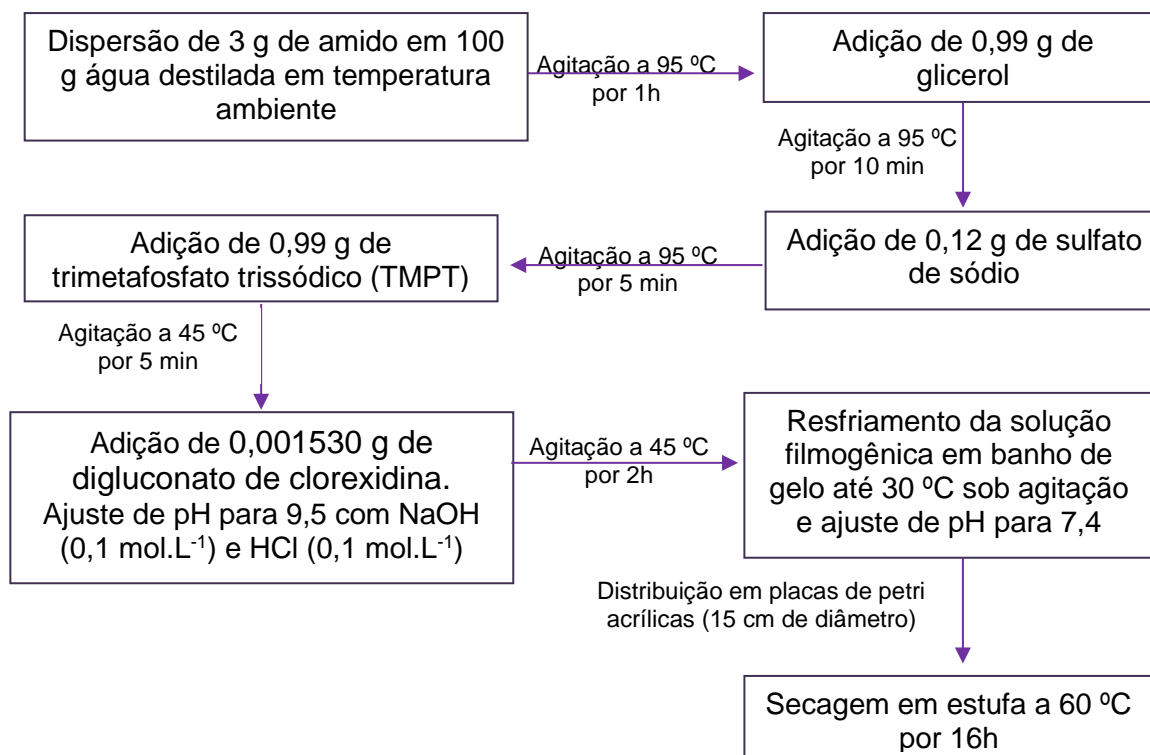
Para a análise de microtomografia as espumas controles e reticuladas passaram pelas mesmas condições de secagem que os amidos (item 4.2.3) e o equipamento utilizado foi o microtomografo Skyscan de modelo 1172. Os parâmetros de aquisição das projeções foram resolução de 4 μm , tensão de 37 kV, não foi usado filtro de Raio X, 3 flame, ângulo de 0,25°. O detector usado foi uma câmera CCD (Charged Coupled Device) de 11 Mpixel. Essa análise foi realizada no Laboratório de análises de Raio X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina.

4.7 Produção dos materiais com a incorporação do digluconato de clorexidina

Foram produzidos filmes reticulados por casting de mandioca e de milho com a incorporação de digluconato de clorexidina (lote: #BCBQ5163V). O amido ceroso não foi utilizado para a produção dos materiais devido a sua morfologia e suas características mecânicas.

A metodologia está apresentada no fluxograma da Figura 14. O aquecimento foi realizado utilizando banho de óleo de silicone e placa de aquecimento (Fisaton-752A), A agitação foi realizada com agitador mecânico (Fisaton-710). As soluções filmogênicas obtidas foram secas em estufa com circulação de ar (Marconi-N1040).

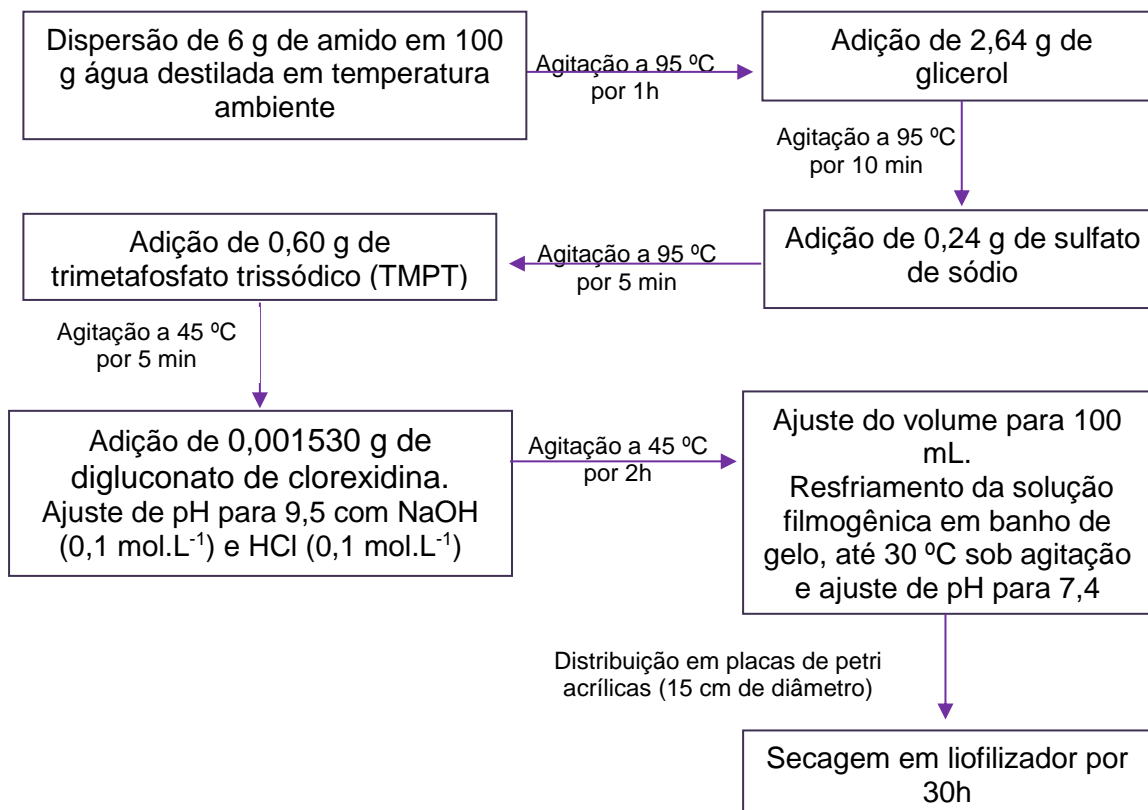
Figura 14: Fluxograma do processo de produção dos filmes reticulados por casting com a incorporação do digluconato de clorexidina



Fonte: O próprio autor.

As espumas de amido reticuladas liofilizadas incorporadas com digluconato de clorexidina foram produzidas de forma similar aos filmes, entretanto, variou-se as concentrações dos reagentes. A metodologia está apresentada no fluxograma da Figura 10. O aquecimento foi realizado utilizando banho de óleo de silicone e placa de aquecimento (Fisaton-752A), A agitação foi realizada com agitador mecânico (Fisaton-710). As soluções filmogênicas obtidas, foram congeladas em freezer convencional a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre 48 e 72 horas, após, foram secas em liofilizador com bomba de vácuo tipo RC.8D 9602021 com pressão do vácuo de 0,01 mbar (Liotop-L101).

Figura 15: Fluxograma do processo de produção das espumas de amido reticuladas produzidas por liofilização com a incorporação de digluconato de clorexidina



Fonte: O próprio autor.

O que diferiu as espumas dos filmes incorporados foram a quantidade de cada material utilizado e o método de secagem. Na Tabela 9 encontram-se as formulações aplicadas nos filmes e nas espumas. Os filmes e as espumas foram armazenados em sala climatizada com condições controladas, com a temperatura média de 25 °C e umidade por volta de 50% de umidade relativa (UR), até a caracterização destes materiais.

4.8 Caracterização dos materiais com incorporação do digluconato de clorexidina

Os materiais com a incorporação do digluconato de clorexidina foram caracterizados quanto a solubilidade em água (item 4.4.8) e análise de microtomografia (item 4.6.1) nos mesmos parâmetros como já citados.

4.8.1 Determinação da Concentração Inibitória Mínima (CIM)

Para avaliar o perfil de sensibilidade de diferentes amostras bacterianas frente à clorexidina, utilizou-se o método de microdiluição em caldo, conforme padronizado pelo *Clinical and Laboratory Standards Institute* - CLSI 2015 (<http://www.clsi.org/>).

As bactérias foram cultivadas inicialmente em placas de ágar Müller-Hinton (MH) (Difco®) a 37 °C durante 24 horas, e posteriormente algumas colônias foram diluídas em salina (0,9%) até a escala 0,5 de McFarland (correspondente a $1,5 \times 10^8$ células/mL). Em seguida, as suspensões bacterianas foram diluídas em caldo MH (Difco®) até obter-se a concentração de 10^6 células/mL. Em placas de microdiluição de 96 poços (Corning®), foram adicionados 50 µL das suspensões bacterianas e o composto em concentrações variadas. A cultura foi então incubada a 37 °C por 24 horas e o crescimento bacteriano avaliado visualmente de acordo com a turbidez.

4.8.2 Atividade Antibacteriana

Após a determinação da CIM de clorexidina frente as amostras testadas, avaliou-se primariamente a sensibilidade das mesmas amostras bacterianas aos filmes impregnados com clorexidina na concentração determinada pelo teste de microdiluição em caldo. Discos (6 mm de diâmetro) foram recortados dos filmes e impregnados com clorexidina e 10^8 células/mL foram estimadas utilizando a escala de McFarland 0,5. Um “swab” estéril foi mergulhado na suspensão já ajustada e a amostra bacteriana inoculada em uma placa de ágar MH espalhando em toda superfície três ou quatro vezes. Após a absorção do excesso de umidade pela placa,

os discos contendo clorexidina foram adicionados na placa. Discos sem impregnação de compostos foram utilizados como controle negativo. Os discos foram pressionados ao meio da placa de modo que toda a sua superfície ficasse em contato com o ágar. Em seguida as placas foram invertidas e colocadas em uma estufa a 37 °C por 18 a 24 horas. Após esse período, formou-se um tapete de crescimento e halos de inibição uniformemente circulares ao redor dos discos contendo clorexidina. Os halos de inibição foram medidos e interpretados. Os microrganismos utilizados foram: *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027.

4.8.3 Liberação de clorexidina *in vitro* dos materiais com incorporação do digluconato de clorexidina por ultravioleta na região do visível (UV-vis)

Para o teste de liberação *in vitro* do digluconato de clorexidina por ultravioleta na região do visível (UV-vis), com o Espectrofotometro Ultravioleta-Visível Shimadzu, modelo UV-2600. Foram preparadas soluções de digluconato de clorexidina (lote: #BCBQ5163V) com as concentrações de 13,8; 7,7; 41,5; e 55,4 µg em 100 mL de água deionizada, o branco foi água deionizada, e foram realizadas as leituras na faixa de 200nm a 700nm. Para avaliar a liberação de clorexidina as amostras de materiais incorporados com digluconato de clorexidina (FCMARCX, FCMIRCX ELMARCX e ELMIRCX) como controle de liberação foram usadas os respectivos materiais sem incorporação do fármaco (FCMAR, FCMIR ELMAR e ELMIR). os cortou-se em 2cm x 2cm, em triplicata, e colocou-se em 100 mL de água deionizada em elermeyers, o branco foi água deionizada. Agitou-se em Shaker a 37 °C e 180 rpm. As aliquotas foram de 2 mL e coletadas nos tempos de 0, 15, 30, 60, 120, 180, 300 e 1440 minutos de agitação e feita as leituras em UV-vis em 255 nm. Os cálculos de liberação de clorexidina em porcentagem foram feitos de acordo com a equação abaixo:

$$\% \text{ de clorexidina liberada} = \frac{\text{Concentração total de clorexidina} - \text{concentração liberada}}{\text{concentração total de clorexina}} * 100$$

Eq.12

Concentração total de clorexidina calculada a partir da massa da amostra analisada. Concentração liberada calculada a partir da absorvância da amostra usando a equação da reta encontrada para a curva de calibração.

Para verificar se houve degradação do digluconato de clorexidina na metodologia utilizada para produção dos materiais foram feitas soluções, em triplicata, com as concentrações do fármaco de 0,01139 g (0,12%) esta é a mesma usada para a produção dos filmes com clorexidina e 0,18983 g (que seria a quantidade de clorexidina se o filme tivesse sido produzido com 2% do fármaco); em 100 mL de água e seguiu-se os procedimentos da Figura 13, que são as mesmas condições de agitação, tempo, temperatura e pH utilizadas para obtenção dos materiais. Em seguida foram feitas leituras de UV-vis em 255nm e comparou-se com soluções controles de concentração de 0,01139 g (0,12%) e 0,18983 g (2%) em 100 mL de água.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos amidos ceroso, de mandioca e milho

5.1.1 Teor de amilose

Na Figura 16 está a imagem apresentada dos 3 amidos utilizados neste trabalho, amido ceroso, de mandioca e de milho, respectivamente.

Figura 16: Imagem obtida dos amidos ceroso, de mandioca e de milho



Fonte: O próprio autor.

Os amidos ceroso, de mandioca e de milho aqui estudados não diferiram entre si nas características organolépticas, mas, sim, nas propriedades químicas, como nas concentrações de amilose e amilopectina.

Os teores de amilose (Tabela 6) observados para o amido de mandioca, milho e ceroso foram de $19,4\% \pm 0,3\%^b$, $30,2\% \pm 1,4\%^a$ e $0\% \pm 0,0\%^c$, respectivamente. Neste trabalho o amido de milho apresentou a maior média significativa (Teste Tukey, $p \leq 0,05$) em comparação aos demais amidos estudados.

Na literatura é relatado o teor de amilose para o amido de mandioca entre 16-22% (FRANCO; CABRAL; TAVARES, 2002; CHARLES et al., 2005; DE MORAIS TEIXEIRA et al., 2005; MARTÍNEZ-BUSTOS et al., 2007; VAN HUNG; LAN PHI; VY VY, 2012), de acordo com Chatakanonda et al. (2003) as diferenças

encontradas para o teor de amilose podem ser justificados devido ao campo de colheita, períodos chuvosos ou secas e ainda o tempo de colheita da cultivar, quanto menor o tempo de colheita maior é o teor de amilose encontrado neste amido.

Tabela 6: Resultados obtidos para os teores de amilose para os amidos ceroso, de mandioca e de milho

	Amido		
	Mandioca	Milho	Ceroso
Amilose (%)	19,4 ± 0,3 ^b	30,2 ± 1,4 ^a	0 ± 0,0 ^c

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey, $p \leq 0,05$).

O amido de milho apresentou teor de amilose dentro dos valores observado por outros pesquisadores que é entre 19-30% (TAKAHASHI; SEIB, 1988; KARAM et al., 2005; SÁNCHEZ et al., 2010). Para o amido ceroso o valor obtido está dentro dos valores previstos, entre 0-2% (HOOVER; MANUEL, 1996; MOORTHY et al., 2006).

5.1.2 Massa molar viscosimétrica (\bar{M}_v) dos amidos

A partir dos resultados obtidos para as medidas de tempo de escoamento das soluções diluídas, determinou-se as viscosidades relativa, específica, reduzida e inerente para os amidos estudados neste trabalho (Tabela 7). Os valores obtidos apresentaram diferenças significativas (Teste Tukey, $p \leq 0,05$), sendo os maiores valores das medidas das viscosidades para o amido de milho, seguidas das medidas para o amido de mandioca e ceroso, respectivamente. Isto é justificado devido os teores de amilose e amilopectina.

A viscosidade intrínseca de um polímero é essencial, pois, é uma medida de atrito interno ou resistência ao deslocamento de moléculas de alta polimerização em solução, e está relacionada com a massa molecular, tamanho e forma das macromoléculas. Esta técnica se empregada adequadamente pode fornecer um excelente critério de tamanho molecular relativo (HEITMANN;

MERSMANN, 1995; LEACH, 1963; MAJZOOBI et al., 2015; MARTÍNEZ-BUSTOS et al., 2007).

Leach (1963) mediu a viscosidade intrínseca do amido de milho em solução de 1 e 5 N de hidróxido de potássio, em viscosímetro de tamanho de 150, obteve a viscosidade intrínseca de 1,46, este valor acima ao encontrado para este amido neste trabalho, sendo de $1,072 \pm 0,004$. SHON et al. (2005) obteve para o amido de arroz em dimetil sulfoxido (DMSO) a viscosidade intrínseca de 1,401 sendo este valor também acima ao valor encontrado neste trabalho para os amidos ceroso, de mandioca e milho.

Lin et al. (2016) observaram para o amido de mandioca em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH em um viscosímetro capilar tamanho 37, o valor de 1,92. Bertolini et al. (2001) encontraram para este mesmo amido, em solução de 1 mol.L^{-1} de KOH em viscosímetro micro-Ubbelohde o valor de 1,77. Os valores verificados por estes dois trabalhos estão acima dos determinados aqui que foi de $0,619 \pm 0,004$.

Os valores encontrados para as viscosidades intrínsecas neste trabalho são diferentes quando comparados com os da literatura devido aos solventes utilizados pelos autores e as condições de análise, assim como, a geometria do viscosímetro.

Tabela 7: Resultados obtidos para as viscosidades relativa, específica, reduzida, inerente, intrínseca e massa molar viscosimétrica para os amidos ceroso, de mandioca e milho

Viscosidade	Amido		
	Ceroso	Mandioca	Milho
Relativa (η_r)	1,024 ± 0,000 ^c	1,028 ± 0,000 ^b	1,049 ± 0,000 ^a
Específica (η_{sp})	0,024 ± 0,000 ^c	0,028 ± 0,000 ^b	0,049 ± 0,000 ^a
Reduzida (η_{red})	12,230 dL.g ⁻¹ ± 0,249 dL.g ⁻¹ ^c	13,978 dL.g ⁻¹ ± 0,093 dL.g ⁻¹ ^b	24,350 dL.g ⁻¹ ± 0,094 dL.g ⁻¹ ^a
Inerente (η_{inh})	12,082 dL.g ⁻¹ ± 0,243 dL.g ⁻¹ ^c	13,787 dL.g ⁻¹ ± 0,091 dL.g ⁻¹ ^b	23,776 dL.g ⁻¹ ± 0,090 dL.g ⁻¹ ^a
viscosidade intrínseca (η)	0,543 ± 0,011 ^c	0,619 ± 0,004 ^b	1,072 ± 0,004 ^a
massa molar viscosimétrica da amilose (\bar{M}_v) ¹	0±0 ^c	102.992,689 g.mol ⁻¹ ± 79,885 g.mol ⁻¹ ^b	178.214,534 g.mol ⁻¹ ± 678,284 g.mol ⁻¹ ^a
massa molar viscosimétrica da amilopectina (\bar{M}_v) ²	3.592.602,531 g.mol ⁻¹ ±	41.011.691,085 g.mol ⁻¹ ± 7.076,476 g.mol ⁻¹ ^b	7.097.406,376 g.mol ⁻¹ ± 27012,695 g.mol ⁻¹ ^a

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey, $p \leq 0,05$). ¹ calculada a massa molar viscosimétrica com os coeficientes para amilopectina. ² calculada a massa molar viscosimétrica com os coeficientes para amilose. Fonte: O próprio autor.

A massa molar média de um polímero frequentemente é expressa em Daltons (Da) que corresponde a g.mol⁻¹, isto é, 1 Dalton é igual a 1 g.mol⁻¹, neste trabalho estas foram expressas em g.mol⁻¹ (CANEVAROLO JR, 2006; PRADÁNOS et al., 1994). As massas molares viscosimétricas médias da amilose dos diferentes amidos (Tabela 7) observadas neste trabalho tiveram diferenças significativas (Teste Tukey, $p \leq 0,05$) entre elas, verificou-se para o amido ceroso, de mandioca e de milho as médias de 90.209,571 g.mol⁻¹ ± 822,530 g.mol⁻¹, 102.992,689 g.mol⁻¹ ± 79,885 g.mol⁻¹ e 178.214,534 g.mol⁻¹ ± 678,284 g.mol⁻¹, respectivamente; sendo essa

também a ordem de grandeza da massa molar viscosimétrica média constatada. A massa molar viscosimétrica média da amilopectina apresentou diferenças significativas (Teste Tukey, $p \leq 0,05$) entre as médias, sendo elas de $3.592.602,531 \text{ g.mol}^{-1} \pm 2.582,384 \text{ g.mol}^{-1}$, $41.011.691,085 \text{ g.mol}^{-1} \pm 7.076,476 \text{ g.mol}^{-1}$ e $7.097.406,376 \text{ g.mol}^{-1}$ respectivamente. Para esta medida a ordem de grandeza de massa molar viscosimétrica foi para o amido ceroso, de milho e de mandioca.

Em um trabalho feito por Tetchi et al. (2007) os autores encontraram, pela técnica de cromatografia por exclusão, para a amilopectina para as fontes ceroso, mandioca e milho as massas molares de $36.500.000 \text{ g.mol}^{-1}$, $18.800.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e $25.400.000 \text{ g.mol}^{-1}$, respectivamente, valores um pouco maiores do que os observados neste trabalho, exceto para o amido de mandioca que aqui foi superior.

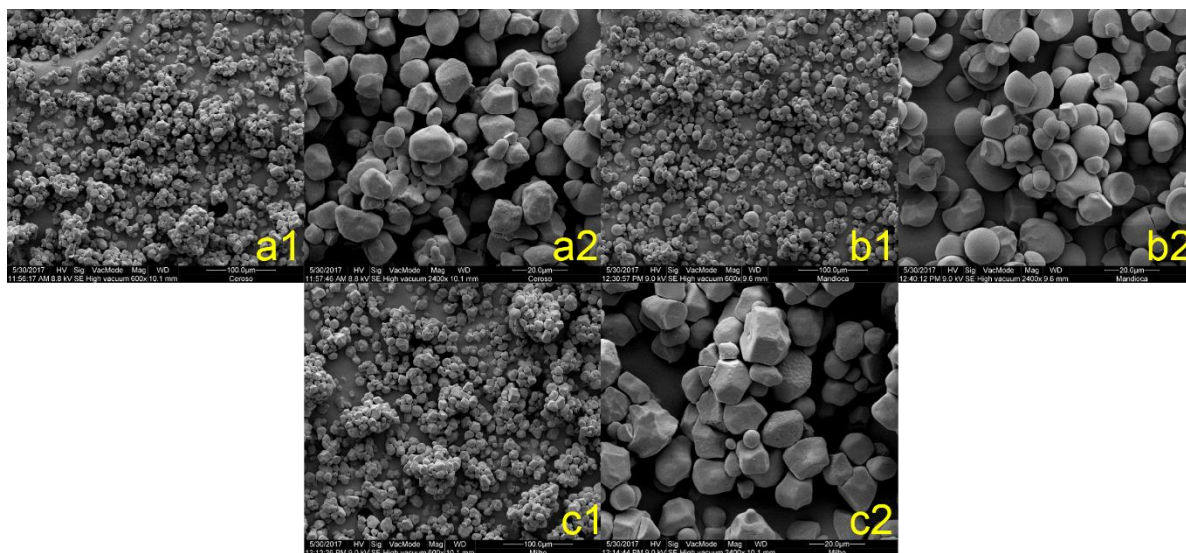
Para as três fontes de amido foi averiguada a menor massa molar viscosimétrica para a amilose para a ceroso e a maior para a de milho, entretanto, para a amilopectina a menor massa foi para a ceroso e a maior para a de mandioca. Neste trabalho, também foi observada para todas as fontes estudadas, que a massa molar da amilose não foi superior à da amilopectina, o que está em concordância com Yu e Rollings (1987), em que a massa molecular dos compostos ramificados, amilopectina é superior à da amilose. A massa molar viscosimétrica da amilose (Tabela 7) obtidas neste trabalho para todos os três amidos concordam com dados da literatura, onde a massa molecular para a amilose é na ordem de grandeza de entre 10^5 e 10^6 Da e para a amilopectina 10^7 e 10^9 Da (AHMAD et al., 1999; OATES, 1997).

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos amidos

As morfologias observadas (Figura 17) para as três fontes de amidos, pela MEV, apresentam diferenças. Para o amido de mandioca (Figura 17 b1 e b2) foi verificada uma estrutura arredondada, lisa e com algumas irregularidades, descrição que está de acordo com o relato por Lindeboom et al. (2004) para amidos de raízes, ainda, os autores acrescentam que a morfologia para esta fonte botânica, também pode variar para formas ovais, esféricas e poligonais. Estruturas similares para o amido de mandioca foram observadas por outros autores (CAVALLINI;

FRANCO, 2010; CEBALLOS et al., 2007; FRANCO et al., 2002; UTHUMPORN et al., 2010).

Figura 17: Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos amidos ceroso, mandioca e milho



a1: micrografia obtida para o amido ceroso com o aumento de 600 vezes; a2: micrografia obtida para o amido ceroso com o aumento de 2400 vezes; b1: micrografia obtida para o amido de mandioca com o aumento de 600 vezes; b2: micrografia obtida para o amido de mandioca com o aumento de 2400 vezes; c1: micrografia obtida para o amido de milho com o aumento de 600 vezes; c2: micrografia obtida para o amido de milho com o aumento de 2400 vezes; Fonte: O próprio autor.

O amido de milho (Figura 17 c1 e c2) apresentou morfologia poligonal, irregular, com poros aleatórios e rugosidade, o que também está de acordo com o descrito por LINDEBOOM et al. (2004) para amidos de cereais. Micrografias similares também foram observadas por outros autores para este amido (LIU et al., 2012; KAWABATA et al., 1994; PUKKAHUTA et al., 2008; ZHONG et al., 2009).

A estrutura do amido ceroso (Figura 17 a1 e a2) se mostrou semelhante à do amido de milho (Figura 17 c1 e c2), isto provavelmente está relacionado ao fato de que o amido de ceroso é produzido a partir dos grãos de milho, entretanto, a morfologia poligonal nesse amido é mais arredondada nas arestas. Observações semelhantes também foram relatadas na literatura para o amido ceroso (FRANCO et al., 1998; JANE et al., 1994; SHI et al., 2013^a).

5.1.4 Difração de raios-X dos amidos (DRX)

Os padrões de DRX para os grânulos de amido, está intimamente ligado a fonte botânica e composição desses, como quantidade de amilose, amilopectina e o comprimento da ramificação de amilopectina. Esses padrões apresentam-se de dois tipos, que estão associadas as duas formas polimórficas do cristal, que são eles o tipo A, que principalmente é encontrado em amidos de cereais, e o tipo B, que é descrito para amidos de tubérculos e amidos com alto teor de amilose. Os polimorfos A e B surgem das cordas duplas helicoidais esquerdas montadas em simetria monoclinicas e hexagonais. Uma maior densidade de empacotamento de duplas hélices e menos moléculas de água nos interstícios do polimorfo A em relação ao B, esta é a principal diferença estrutural entre os dois polimorfos. Ainda outro polimorfo é observado, o tipo C, sendo este uma combinação do tipo A e B que coexistem no grânulo de amido, normalmente encontrado em raízes. (MUTUNGI et al. 2009; TESTER; QI; KARKALAS, 2006; ZENG et al., 2011; ZOBEL, 1988^a).

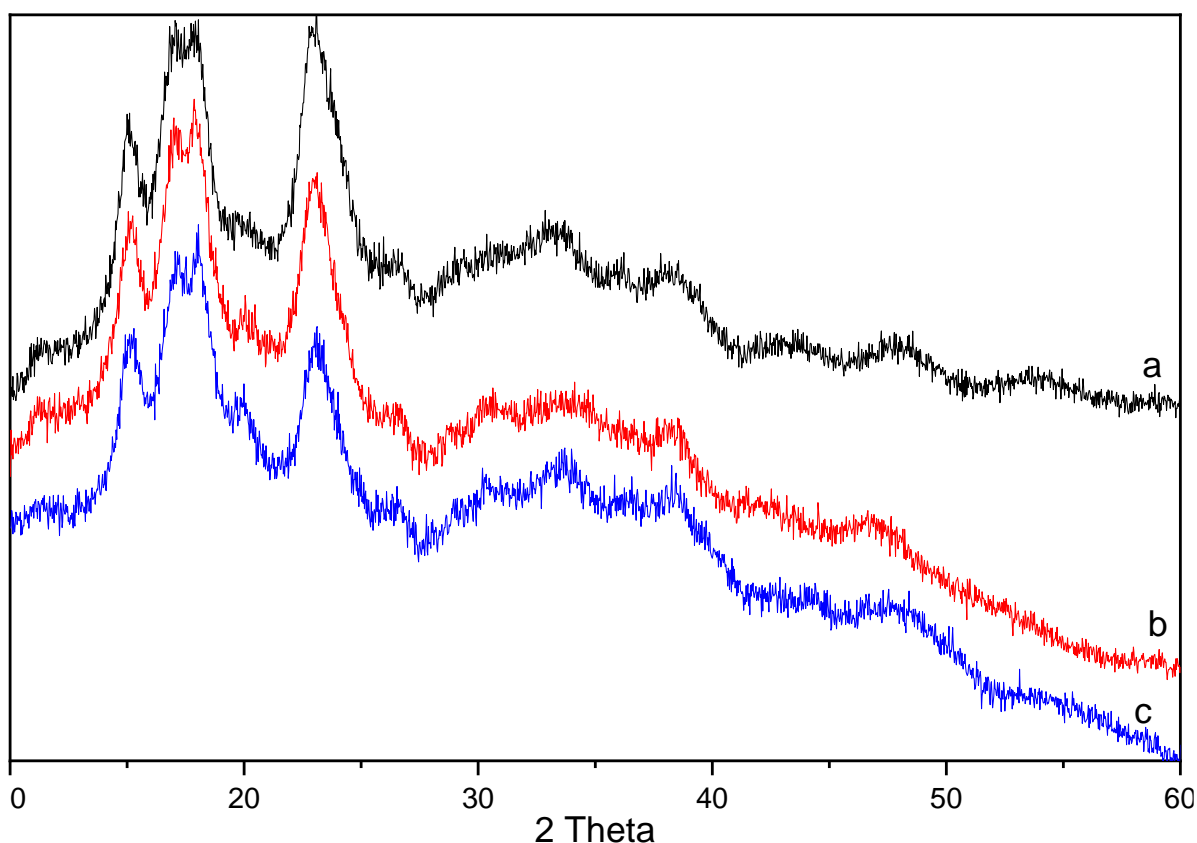
O polimorfo de cristal denominado de tipo V, frequentemente observado em amidos granulares, difere da natureza dupla helicoidal das estruturas de cristal A e B, sendo esse de hélices de amilose simples, algumas das quais estão complexadas com lipídios granulares endógenos. Para estes biopolímeros não é possível alcançar com precisão a cristalinidade, independentemente do método utilizado para isto, ao contrário do que é alcançado para os de origem sintética (BULÉON et al., 1998; MUTUNGI et al. 2009; LOPEZ-RUBIO et al., 2008^b).

Amidos do tipo A apresentam padrões de raios-X com picos fortes em 2θ em torno de $15,11^\circ$, $17,14^\circ$, $18,14^\circ$ e $26,27^\circ$, com algumas reflexões em $9,98^\circ$, $11,19^\circ$, $23,68^\circ$, $30,30^\circ$ e $33,08^\circ$. Para o tipo B o pico mais forte aparece em 2θ por volta de $5,51^\circ$, $14,60^\circ$, $16,85^\circ$ e pequenos picos adicionais em $10,01^\circ$, $11,02^\circ$, $13,85^\circ$, $22,30^\circ$ e $23,71^\circ$, $26,16^\circ$, $30,61^\circ$ e $33,84^\circ$. E no tipo C tem-se a ocorrências de picos característicos tanto do tipo A quanto do tipo B. Para o polimorfo V são identificadas as reflexões em 2θ no angulo $19,80^\circ$ e ocasionalmente, reflexões adicionais em $7,40^\circ$ e $13,00^\circ$ (LOPEZ-RUBIO et al., 2008^b; SHUJUN; JINGLIN; WENYUAN, 2005).

O difratograma (2θ) obtido para a amostra de amido ceroso (Figura 18) apresentou picos fortes em $15,00^\circ$, um dueto em $17,05^\circ$ e $18,13^\circ$, e $22,88^\circ$. Para este amido também forma observadas pequenas reflexões em $33,02^\circ$, $33,56^\circ$, $38,30^\circ$

e $47,90^\circ$, de acordo com Mutungi et al. (2009) este duplete em 17° e 18° é a assinatura de amidos do tipo A, que é típico para amidos de cereais. Difratogramas similares foram observados para este amido (DE OLIVEIRA et al., 2014; JIRANUNTAKUL et al., 2011; SEVENOU et al., 2002).

Figura 18: Difratogramas dos amidos ceroso, mandioca e milho



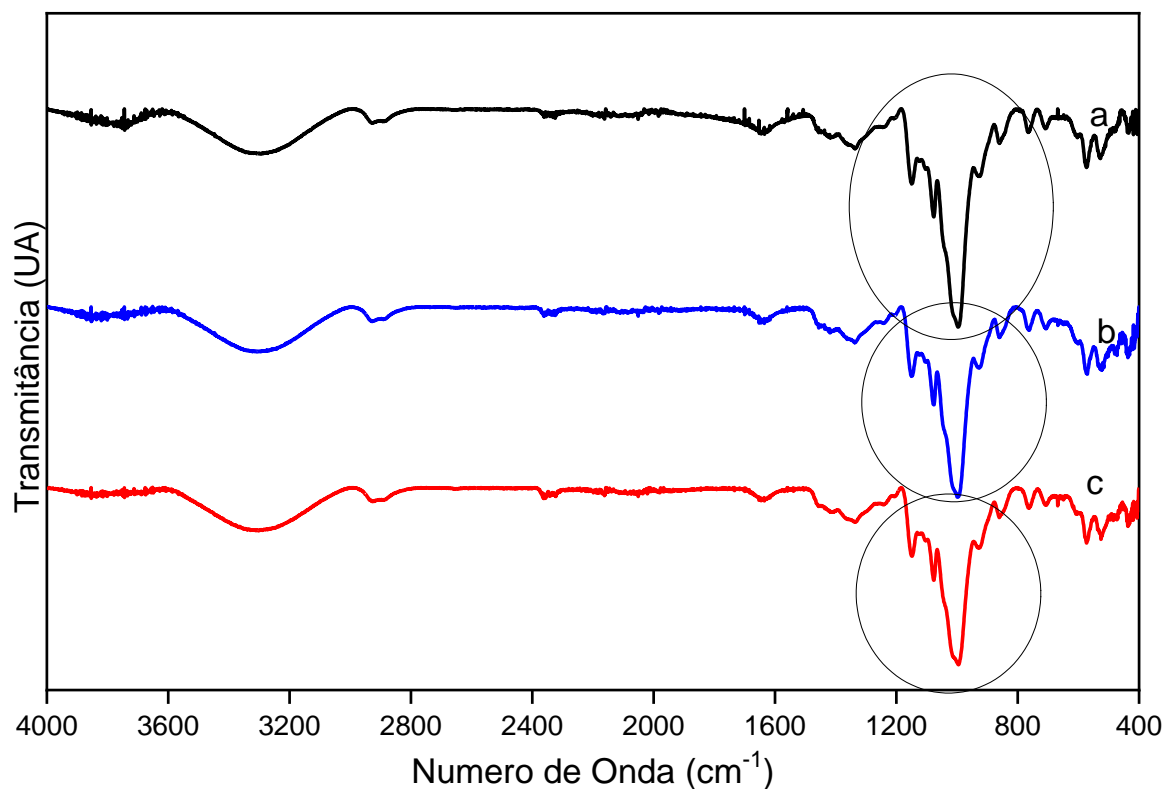
a: amido ceroso; b: amido de mandioca; amido de milho. Fonte: O próprio autor.

Para o amido de mandioca (Figura 18) foram observados picos intensos em $15,23^\circ$, um dueto em $17,10^\circ$ e $18,05^\circ$, e $23,06^\circ$. Para este amido também foram observadas pequenas reflexões em $20,07^\circ$, $30,57^\circ$, $34,30^\circ$, $38,66^\circ$ e $46,88^\circ$. Os picos para este amido foram muito similares para o ceroso, e também apresentou o duplete característicos do tipo A, alguns autores tem observado o mesmo para o amido de mandioca (ATICHOKUDOMCHAI et al., 2001; ATICHOKUDOMCHAI; VARAVINIT; CHINACHOT, 2002). Entretanto, são encontrados relatos para o amido de mandioca sendo polimorfo do tipo C (GOMES et al., 2004; HUANG et al. 2007; ZOBEL, 1988^b) e ainda tipo B (BULÉON et al., 1998).

Para o amido de milho (Figura 18) foram observados picos intensos em $15,37^\circ$, um dueto em $17,52^\circ$ e $17,98^\circ$, e $23,17^\circ$. Para este amido também foram observadas pequenas reflexões em $19,99^\circ$, $30,65^\circ$, $33,67^\circ$, $38,64^\circ$ e $47,88^\circ$. Estes picos são característicos do polimorfo do tipo A, para amido de cereais, essa semelhança com o ceroso já era prevista devido ambos amidos serem da mesma fonte botânica. Difrátogramas semelhantes foram observados por outros autores para o amido de milho (KAWABATA et al., 1994; KOO; LEE; LEE, 2010; WANG; TRUONG; WANG, 2003). Com base nos difratogramas obtidos neste trabalho, as três fontes de amidos estudadas apresentaram picos de difração de raios-X característicos para o polimorfo do tipo A.

5.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR-ATR) dos amidos

Os espectros de FT-IR-ATR, obtidos para os amidos ceroso, de mandioca e de milho encontram-se na Figura 19, e na Tabela 8 estão listadas as bandas características para amidos. As três fontes de amido apresentaram espectros semelhantes, assim como, todas as bandas características para amidos.

Figura 19: Espectros de FT-IR por ATR dos amidos ceroso, mandioca e milho

a: amido ceroso; b: amido de mandioca; amido de milho; Fonte: O próprio autor

Bandas de maiores intensidades foram notadas entre 3000-3600 cm⁻¹ (Estiramento de O-H) e em 995 cm⁻¹ (Vibrações de COH). Bandas de baixa intensidade foram observadas na região de 2800-3000 cm⁻¹ (Deformação CH₂) e média intensidade em 1163 cm⁻¹ (C-O; estiramento C-C), 1242 cm⁻¹ (CH₂OH, cadeia lateral) 1344 cm⁻¹ (flexão C-O-H; torção CH₂) e 1415 cm⁻¹ (deformação de CH₂; estiramento de C-O-O). Espectros semelhantes também foram verificados na literatura para diferentes variedades de amidos de trigo (AMIR et al., 2013), amidos de mandioca e de milho (GARCÍA et al., 2009^a; VALADEZ-GONZÁLEZ et al., 2011).

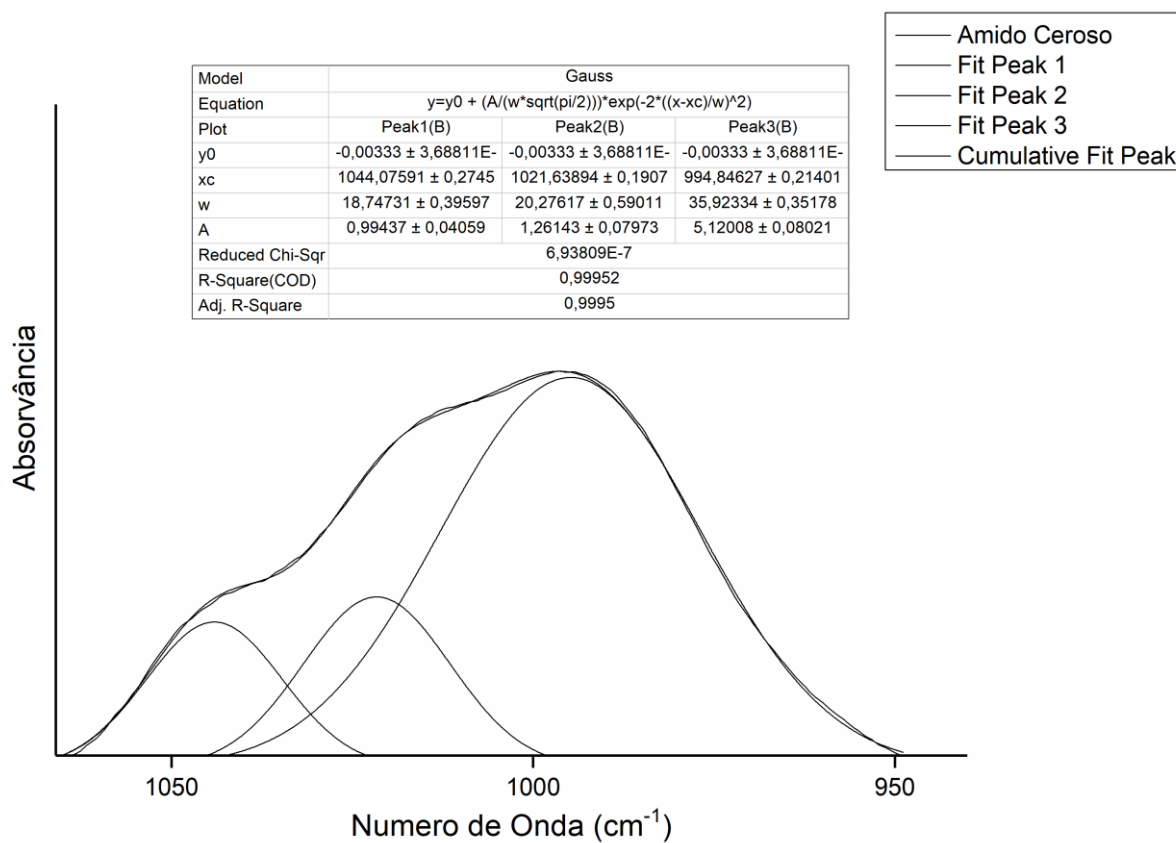
Tabela 8: Atribuições de bandas de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para amidos

FT-IR (cm ⁻¹)	Atribuição da banda de infravermelho
537	Vibrações no esqueleto do anel de piranose
581	Vibrações no esqueleto do anel de piranose
711	Vibrações no esqueleto do anel de piranose
764	Estiramento C-C
860	Deformação C ₁ -H de CH ₂
930	Vibrações axial de α-1,4 ligação glicosídica (C-O-C)
995	dobramento de COH
1067	desdobrando C ₁ -H
1163	C-O; estiramento C-C
1242	CH ₂ OH (cadeia lateral)
1344	flexão C-O-H; torção CH ₂
1415	deformação de CH ₂ ; estiramento de C-O-O
1642	Água adsorvida nas regiões amorfas do amido
2800-3000	Deformação CH ₂
3000-3600	Deformação axial O-H ligados

Fonte: KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHARAMAN (2002); MEI et al., (2015).

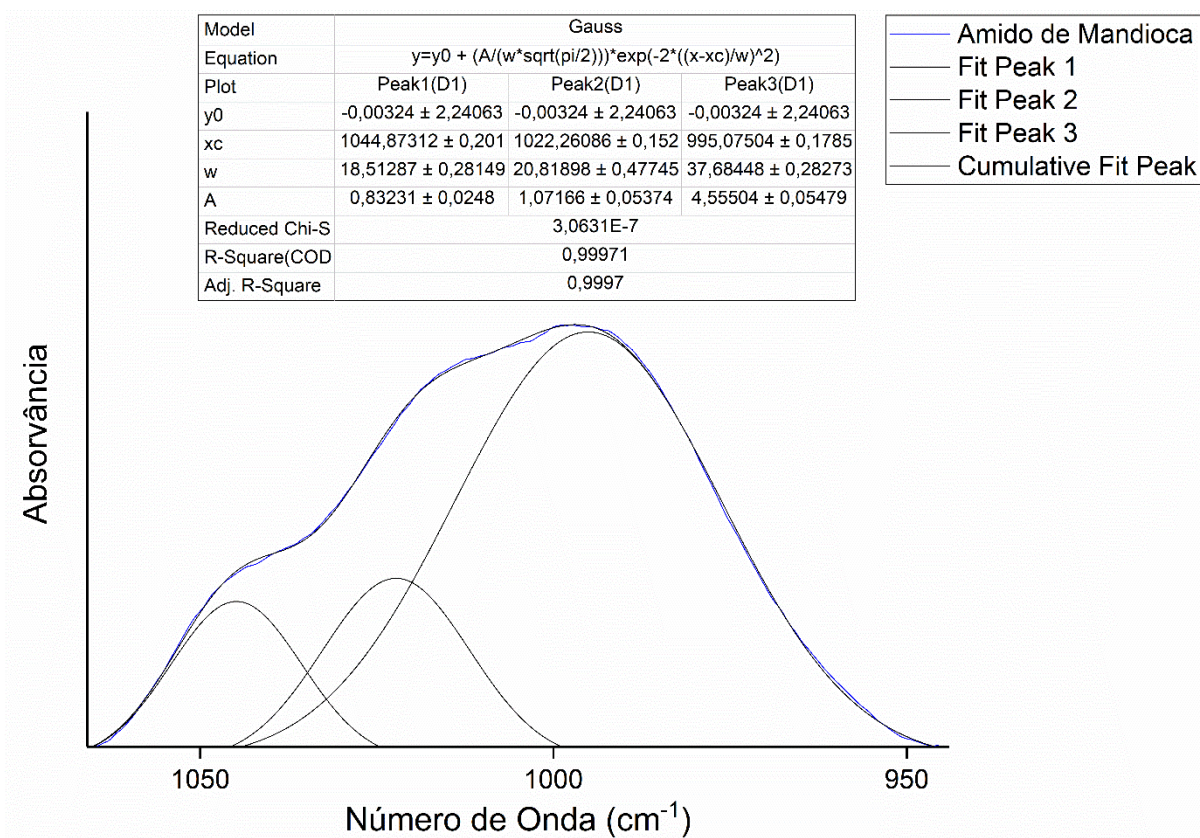
Para uma melhor compreensão sobre as bandas de referentes a cristalinidade em amidos foram feitas deconvoluções espectrais das três fontes de amidos, nas regiões de 950-1100 cm⁻¹. (PARK; PARK, 2017; ISPAS-SZABO et al., 1999; VAN SOEST et al., 1995). Os resultados encontram-se nas Figuras 20-22.

Figura 20: Deconvolução do espectro de FT-IR na região de 900-1100 cm^{-1} da amostra de amido ceroso



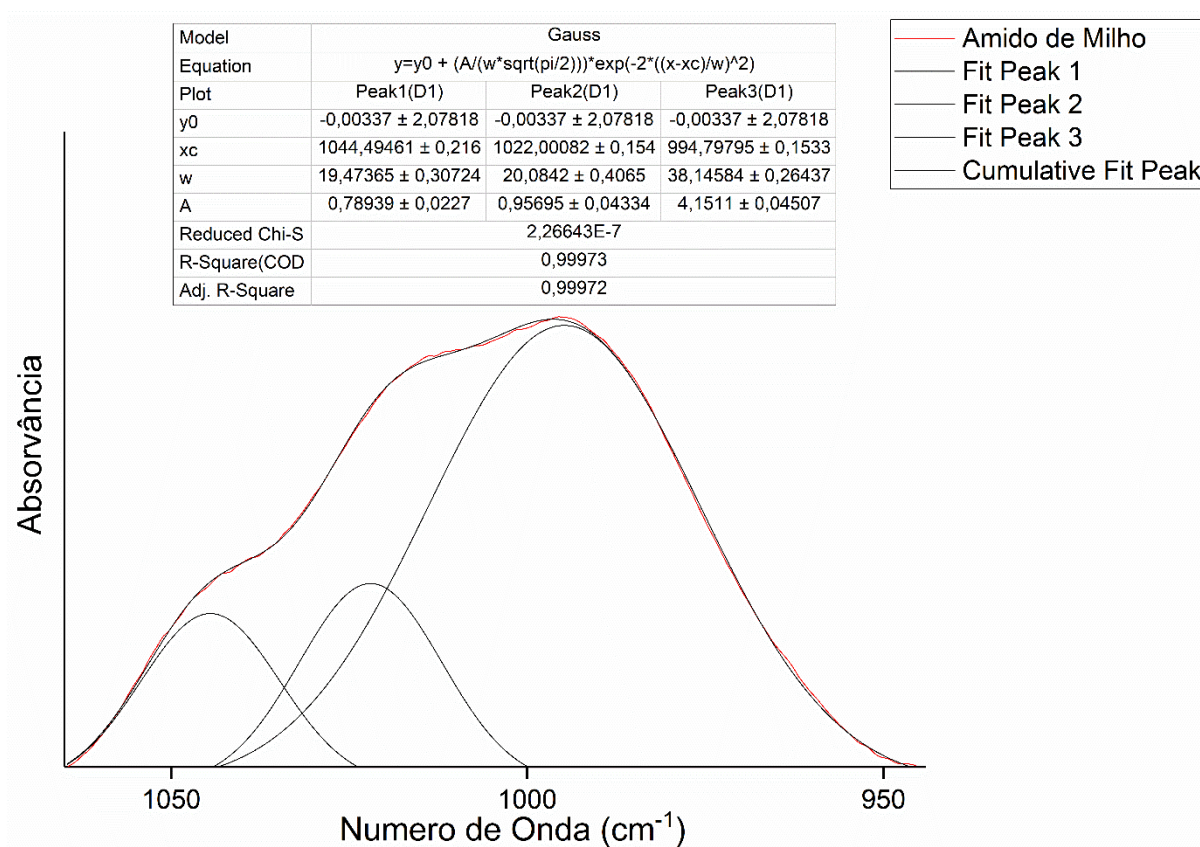
Fonte: O próprio autor

Figura 21: Deconvolução do espectro de FT-IR na região de 900-1100 cm^{-1} da amostra de amido de mandioca



Fonte: O próprio autor

Figura 22: Deconvolução do espectro de FT-IR na região de 900-1100 cm^{-1} da amostra de amido de milho



Fonte: O próprio autor

A razão entre as áreas bandas 1047 cm^{-1} /1022 cm^{-1} pode expressar o grau de cristalinidade no amido. Assim como também pode ser feita a razão entre as áreas das bandas 995 cm^{-1} /1022 cm^{-1} , sendo em 1022 cm^{-1} relacionada com a região amorfa do amido e 995 cm^{-1} com dobramento de COH, que é sensível à influência do teor de água na ligação intramolecular de hidrogênio (CAPRON et al., 2007; GARCÍA et al. 2009^a; LOPEZ-RUBIO, et al., 2008^a; MEI et al., 2015; PU et al., 2013).

As relações entre as bandas 1047 cm^{-1} /1022 cm^{-1} e 995 cm^{-1} /1022 cm^{-1} estão na tabela 9. As relações entre bandas 1047 cm^{-1} /1022 cm^{-1} resultaram no mesmo valor para todas as amostras de amido, sendo de 1,022. Com base nisto, a técnica de FTIR pode não ser sensível a cristalinidade dos três amidos estudados neste trabalho.

Tabela 9: Relação entre as áreas das bandas de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para amidos a partir deconvolução espectral obtida

Amido	Bandas teórica ¹	Bandas observadas	Área calculada ²	1044/1022	995/1022
Ceroso	995	994,846	5,120		
	1022	1021,639	1,261	1,022	4,059
	1047	1044,076	0,994		
Mandioca	995	995,075	4,555		
	1022	1022,261	1,072	1,022	4,250
	1047	1044,873	0,832		
Milho	995	994,798	4,151		
	1022	1022,001	0,957	1,022	4,338
	1047	1044,495	0,789		

1 SHRESTHA et al., 2010; VAN SOEST et al., 1995. 2 Área calculada pelo OriginPro 2017 (OriginLab Corporation).

Os valores das razões entre as bandas $995\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ para os amidos ceroso, de mandioca e de milho foram de 4,059; 4,250 e 4,338. O maior valor encontrado para esta relação foi para o amido de milho e o menor foi para o amido ceroso, isto provavelmente se deve a natureza de cada amido em sorver água.

Para os amidos estudados neste trabalho, os valores encontrados para as razões $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ e $995\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ estão acima dos observados na literatura que foram para o amido ceroso de 0,69 e 0,95 (SEVENOU et al., 2002); para o amido de mandioca de 0,75 e 0,98 (REN et al., 2015); e para o amido de milho de 0,85 e 1,28, respectivamente (LIU et al., 2011).

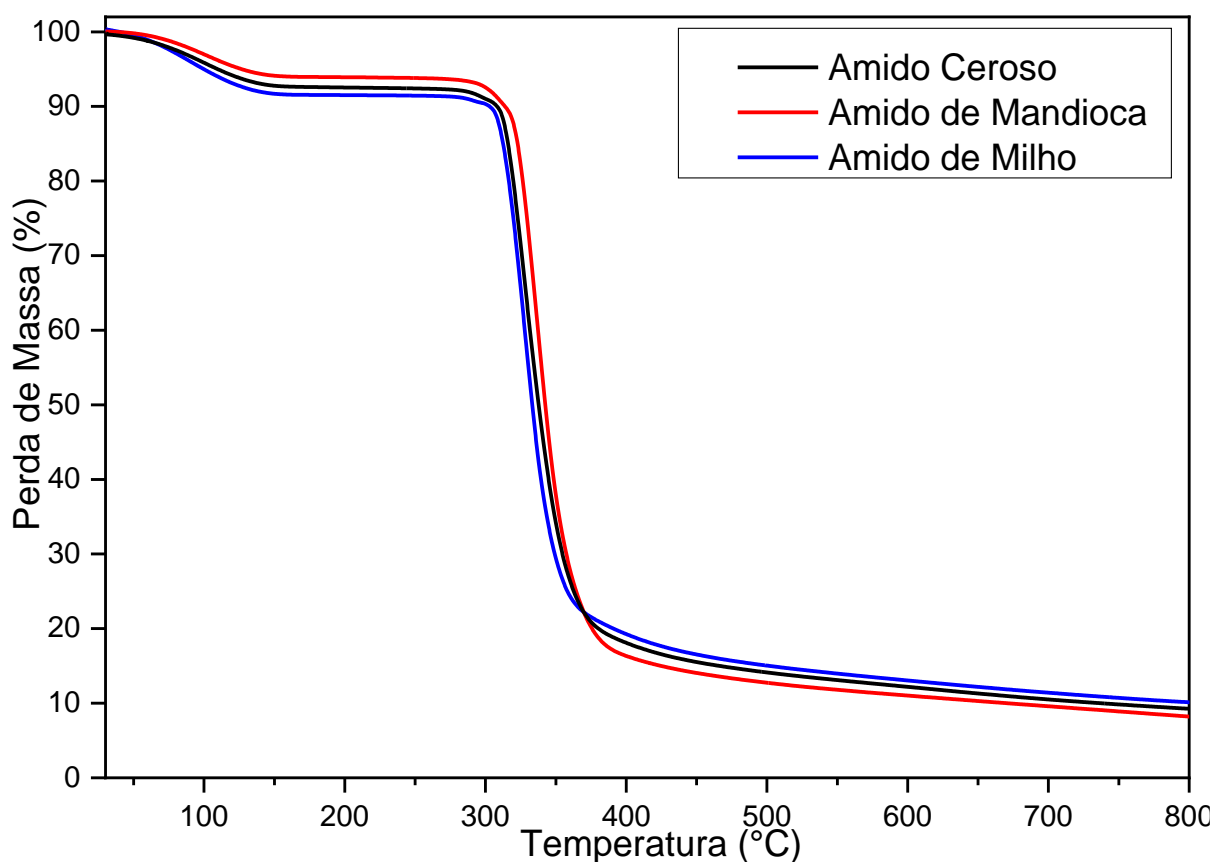
5.1.6 Análise termogravimétrica (TGA) dos amidos

O tratamento térmico provoca profundas modificações e degradação da estrutura molecular ocorrem quando os grânulos de amido são aquecidos em

condições extremas, podendo resultar em uma perda completa da característica de carboidrato. O tratamento térmico do amido geralmente leva exclusivamente à sua despolimerização, a menos que a temperatura aplicada exceda 300 °C. O amido passa por uma série de mudanças irreversíveis, a fase inicial causa modificação da estrutura de polímero para formar produtos solúveis em água fria, denominada pirodextrina. A temperaturas mais elevadas a despolimerização das macromoléculas ocorre com a formação de D-(1,6) anidro D-lucopiranosose (levoglucanas), 2-furaldeído (furfural) e produtos gasosos de baixo peso molecular. E por último permanece um resíduo carbonoso, após a saída de todos os produtos voláteis (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998).

A partir dos resultados obtidos das curvas das análises termogravimétricas (TGA) e das curvas das derivadas das análises termogravimétricas (DTGA), nas Figuras 23 e 24, foi possível observar perdas de massas em 150 °C (Tabela 14) de 7,23%, 5,90% e 8,30%, para os amidos ceroso, de mandioca e de milho, respectivamente. Essas reduções de massas são associadas a perda de água e compostos de baixo peso molecular que compõe estas amostras (COLUSSI et al., 2014; DE OLIVEIRA et al., 2014). Os pesquisadores Zainuddin et al. (2013) em seu estudo com amido de mandioca, associou, essa umidade no amido, como sendo devida as ligações de hidrogênio formadas pela hidroxila da glicose, ao longo das cadeias do polímero.

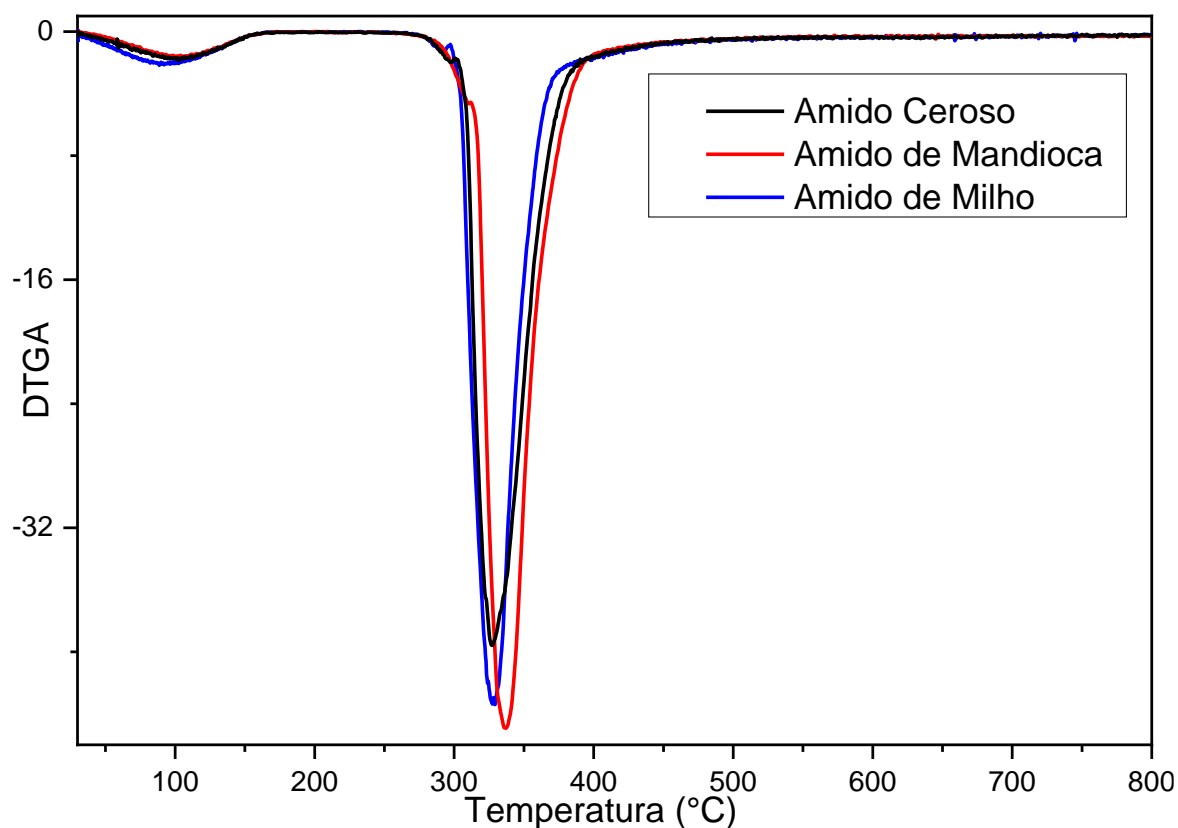
Figura 23: Curvas das análises termogravimétricas (TGA) dos amidos ceroso, mandioca e milho



Fonte: O próprio autor

As três fontes de amidos apresentam perfil bem parecidos nas análises termogravimétricas (Figura 23). Com base nas curvas de derivadas das análises termogravimétricas (Figura 24) foram possíveis extrair as temperaturas de degradação máxima ($T_{m\acute{a}x}$) para as amostras, essas temperaturas foram de 327, 337, e 329 °C (Tabela 10) para os amidos ceroso, de mandioca e de milho, respectivamente. Sendo o amido de maior $T_{m\acute{a}x}$, neste trabalho, foi o de mandioca, na literatura foi observada a $T_{m\acute{a}x}$ para este amido bem próximas ao verificado aqui de 323 °C (TRIWISES; RUKSAKULPIWAT; RUKSAKULPIWAT, 2016). Assim como também, este amido apresentou maior estabilidade do que os estudados por RAPHAEL (2006) que foi de 307 °C e 310 °C.

Figura 24: Curvas das derivadas das análises termogravimétricas (DTGA) dos amidos ceroso, mandioca e milho



Fonte: O próprio autor

O amido ceroso (327 °C) também apresentou uma maior $T_{máx}$ quando comparado aos estudados por outros autores na literatura, sendo estas $T_{máx}$ de 303 °C (SUN et al., 2014) e 300 °C (DASTIDAR; NETRAVALI, 2013). Já o amido de milho (329 °C) exibiu valor bem próximo ao observado por LIU et al. (2009) de 320 °C e superior aos autores ATHAWALE e LELE (2000) de 308 °C.

Tabela 10: Dados obtidos das curvas de TGA e DTGA para as amostras de amido ceroso, mandioca e milho

Amostra	T90 °C	Perda de massa (%) a 150 °C	T _{máx} °C	Massa residual (%) a 800 °C
Ceroso	308	7,23	327	9,26
Mandioca	313	5,90	337	8,21
Milho	303	8,30	329	10,13

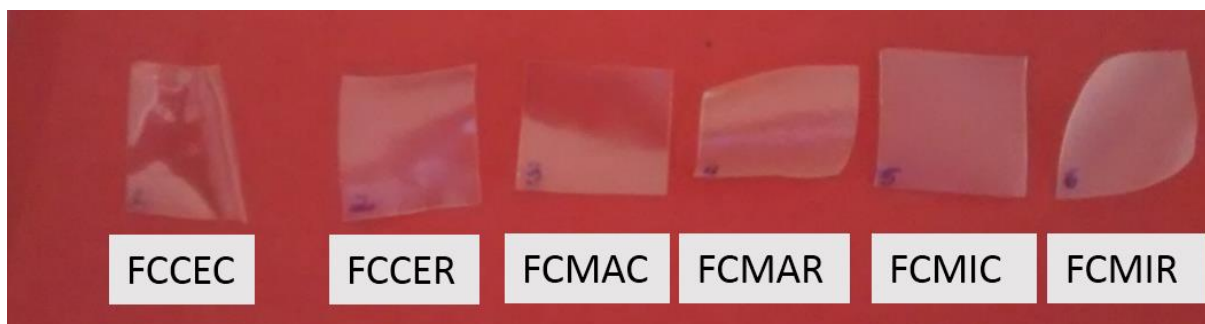
Fonte: O próprio autor.

Os dados obtidos para a T90 seguem a ordem de estabilidade a mesma observada para a T_{máx} sendo a maior para o amido de mandioca seguindo do de milho e do ceroso. Em relação a massa residual (%) a 800 °C (Tabela 14), o amido que apresentou maior porcentagem foi o de milho com 10,13%, seguidos do ceroso com 9,26% e do de mandioca com 8,21%. Estes resultados sugerem que o amido de mandioca é o que mais se decompõe até 800 °C entre os estudados neste trabalho.

5.2 Filmes de amido produzidos por *casting*

Os filmes que foram produzidos por *casting* (Seção 4.3 Produção dos filmes de amido por *casting*), se apresentaram homoganeamente na formação do gel para a preparação do filme. Neste trabalho observou-se que a solução filmogênica do amido ceroso era menos viscosa quando comparada a do amido de milho, o que está em concordância com a massa molar viscosimétrica (Seção 5.1.2 Massa molar viscosimétrica (\bar{M}_v) dos amidos). Os filmes produzidos a partir do amido de milho (Figura 25) foram visivelmente mais opacos quando comparados aos do amido ceroso, fenômeno foi associado ao teor de amilose e amilopectina característicos de cada amido (Seção 5.1.1 Teor de amilose). Todas as soluções apresentaram maior viscosidade ao serem reticuladas.

Figura 25: Imagem obtida dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por *casting*



FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

As espessuras dos filmes variaram de 1,666mm e 1,851mm para os filmes produzidos a partir do amido ceroso, FCCEC e FCCER, respectivamente; de 1,462mm e 2,185mm para os filmes de amido de mandioca, FCMAC e FCMAR, respectivamente; e de 3,272mm e 4,027mm para os de amido de milho, FCMIC e FCMIR, respectivamente. As espessuras dos filmes foram variáveis, mesmo colocando-se o mesmo volume de solução filmogênica em cada placa de acrílico para a evaporação do solvente na estufa, isto pode ser um indicativo de que amidos com maior teor de amilose leva a filmes mais espessos do que aqueles produzidos com amidos com menor teor.

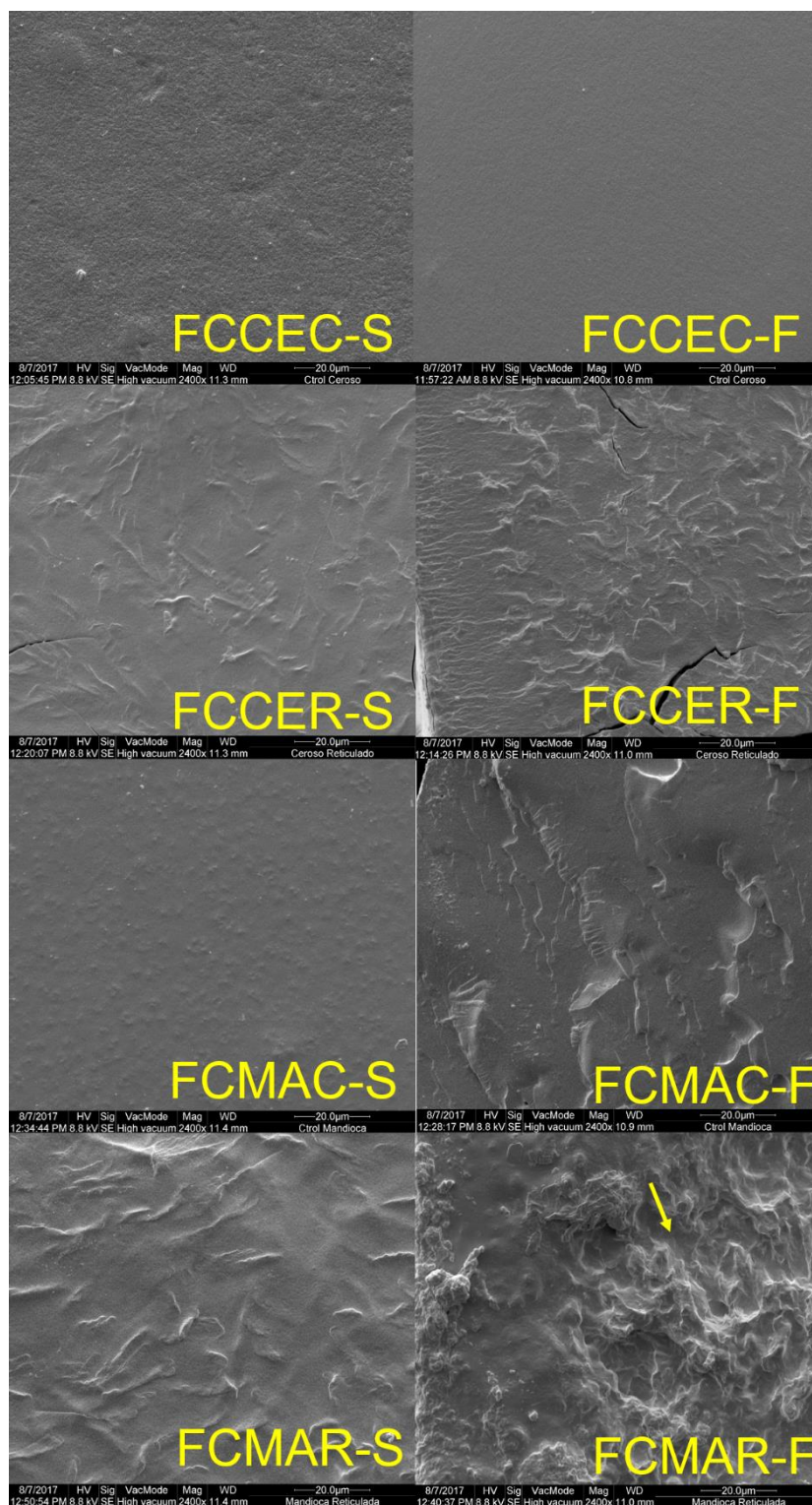
Os filmes de amidos reticulados apresentaram maior espessura em relação aos não reticulados, isto provavelmente foi devido à adição de sulfato de sódio e TMPT durante o processo e aos efeitos da reticulação. Este aumento de espessura após a reticulação com TMPT em filmes de amido e glicerol, também foi observado na literatura por Pérez et al. (2012) com amido de inhame e também por Gutiérrez et al. (2015^a) com amido de milho. Estes justificaram que este aumento na espessura é devido ao processo de reticulação do amido juntamente com o glicerol, o que aparentemente foram fortalecidas sua interação para a formação dos filmes. O aumento da espessura como consequência do processo de reticulação pode ser relacionada ao aumento do volume livre nos filmes.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes produzidos por *casting*

As micrografias obtidas para a superfície e fratura dos os filmes FCCEC, FCCER, FCMAC e FCMAR estão apresentadas na Figura 26 e dos filmes FCMIC e FCMIR estão na Figura 27. Os filmes produzidos neste trabalho, mostraram-se compactos com ausência de bolhas. Os filmes controles se mostraram mais lisos quando comparados aos seus respectivos reticulados.

Nos filmes controle (Figuras 26 e 27) a gelatinização e plastificação transforma a morfologia granular do amido em um filme polimérico homogêneo, pela destruição das ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido ocorrer de forma simultânea com a formação das ligações de hidrogênio entre o plastificante e as moléculas de amido (SAIAH et al., 2007). Já para os filmes reticulados, além do plastificante foi adicionado o TMPT, que também pode ter formado tanto ligações éter, quanto ligações éster inter-moleculares entre os grupamentos hidroxila da molécula do amido e glicerol (GUI-JIE et al., 2006).

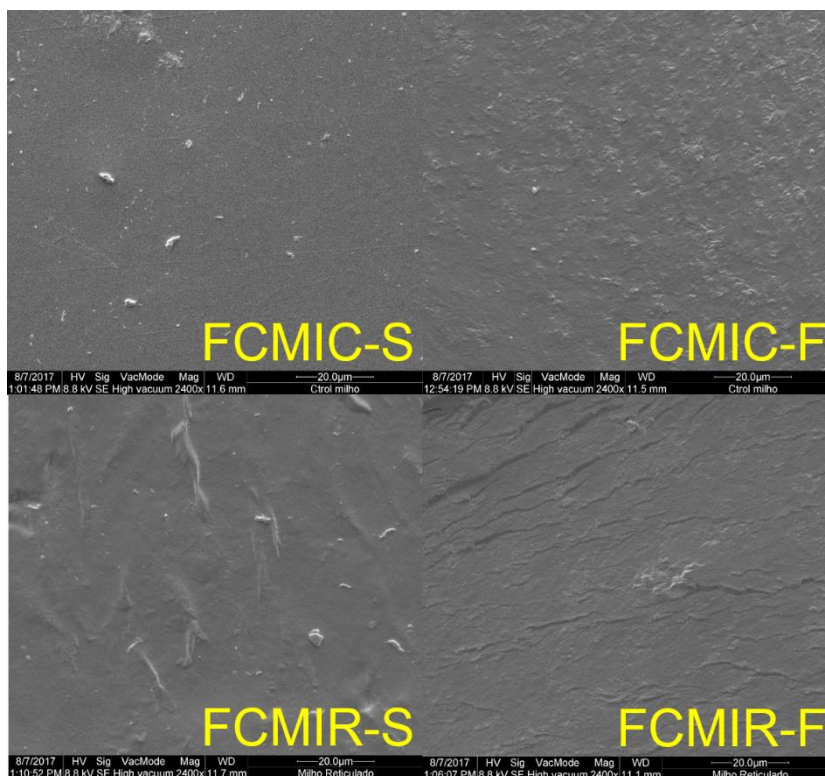
Figura 26: Imagens obtidas da superfície e fratura dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR produzidos por *casting* pela microscopia eletrônica de varredura (MEV)



S: micrografia obtida para a superfície com o aumento de 2400 vezes: F: micrografia obtida para a fratura do filme com o aumento de 2400 vezes FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado. Fonte: O próprio autor.

Em relação as fraturas dos filmes controles observou-se (Figuras 26 e 27) que o FCMAC apresentou uma maior rugosidade e canais (área destacada na Figura 26) em relação aos demais, isto pode estar relacionado com a natureza e a estrutura do amido de mandioca. Estes canais podem ser formados devida a água livre que estava contida na amostra, que após a fratura com nitrogênio líquido elas apareceram (CASTAÑO et al., 2012). O verificado neste trabalho está em concordância com os autores Al-Hassan e Norziah (2012), dentre os filmes estudados por eles, apenas o de mandioca plastificado com glicerol apresentaram estes canais. Assim como também foram relatadas morfologias similares para os filmes controles com glicerol de amido ceroso (GARCÍA et al. 2009^a), de mandioca (RAMÍREZ et al., 2011) e de milho (GARCÍA; MARTINO; ZARITZKY, 2000; JIMÉNEZ et al., 2012; REDDY; YANG, 2010; SHI et al., 2013^a; SHI et al., 2013^b).

Figura 27: Imagens obtidas da superfície e fratura dos filmes FCMIC, FCMIR produzidos por *casting* pela microscopia eletrônica de varredura (MEV)



S: micrografia obtida para a superfície com o aumento de 2400 vezes; F: micrografia obtida para a fratura do filme com o aumento de 2400 vezes; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

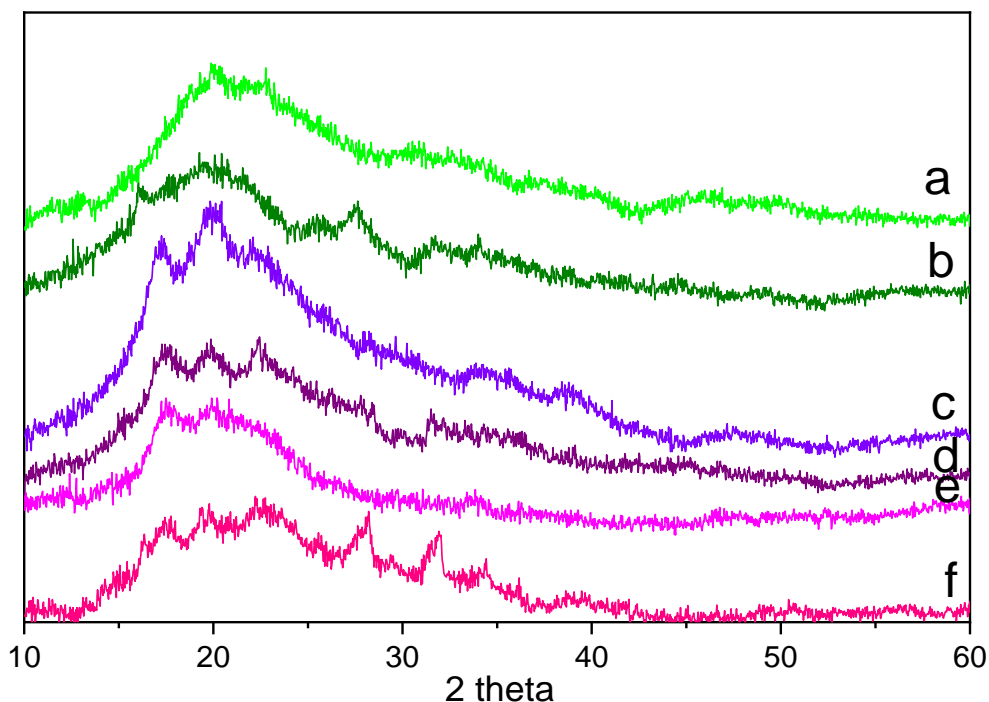
Os filmes reticulados apresentaram (Figuras 26 e 27) morfologia mais rugosa em relação aos seus controles (TEIXEIRA et. al., 2009; ZHOU et al. 2009), assim como, a presença do reticulante nas amostras pode ter modificado a interação dos componentes na matriz.

Os filmes produzidos a partir de amido ceroso (Figura 26), tanto o FCCEC quanto o FCCER, se mostraram mais quebradiços em comparação aos filmes produzidos com amido de mandioca e milho (Figura 26 e 27), essa característica também foi observada por Ghosh, Dastidar e Netravali (2013) para o amido ceroso reticulado. Este resultado está de acordo com a literatura onde os amidos cerosos reticulados são empregados onde é preciso uma grande estabilidade em seus géis, pois, o aumento no grau de reticulação reduz a sua mobilidade (MAKISHI, 2012; MEIRA, 2012). Assim, a reação de reticulação causa um decréscimo da mobilidade das cadeias, sendo essa normalmente empregada com o intuito de modificar as propriedades mecânicas (NOSSA, 2014).

5.2.2 Difração de raios-X (DRX) dos filmes produzidos por *casting*

Os difratogramas obtidos para os de filmes produzidos por *casting* encontram-se na Figura 28. Ao se comparar os difratogramas dos filmes com aqueles obtidos para as amostras de amido nativo (Seção 5.1.3), observou-se uma redução de cristalinidade pela diminuição da intensidade dos picos cristalinos característicos para os polimorfos de amido. Isto também foi verificado por outros autores (DOU et al. 2015). Um outro fator possível para a queda da cristalinidade foi a utilização do glicerol como plastificante (TAPIA et al., 2012).

Figura 28: Difratomogramas dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por *casting*



a: FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; b: FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; c: FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; d: FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; e: FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; f: FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Os três amidos nativos (Seção 5.1.3) foram classificados como polimorfo do tipo A, entretanto, após o processamento para a obtenção dos filmes (Figura 28) em todas as formulações com amido ceroso foram verificados os desaparecimentos de todos os picos característicos para este polimorfo, $2\theta = 15^\circ$ e o dueto em $2\theta = 17,10^\circ$ e $18,05^\circ$, estes desaparecimentos também foram verificados por outros autores (DAS et al., 2010; GUIMARÃES et al., 2010). Já para os de amido de mandioca e milho foram observados estes picos.

Por outro lado para estes filmes de mandioca e de milho foi averiguado o surgimento de picos característicos para o polimorfo do tipo B por volta de $2\theta = 22^\circ$, o que caracteriza a transformação do polimorfo A para o polimorfo do tipo C. Na literatura há relatos para a transição do B para A em filmes de amido de milho quando secados em altas temperaturas (Muscat et al., 2013), mas, a transição do A para C ainda não há relatos na literatura em filmes de amido e glicerol. Segundo

Farhat, Blanshard e Mitchell (2000) o teor de água também influencia nestas transições entre os polimorfos.

A prevalência dos picos cristalinos ($2\theta = 15^\circ$ e o dueto em $2\theta = 17,10^\circ$ e $18,05^\circ$) é um indicativo de que uma parte da região cristalina do grânulo de amido nativo foi mantida, e que o processamento não foi suficiente para destruir toda estrutura granular. Outro fator que pode contribuir para a existência dos picos cristalinos é a existência de uma cristalinidade residual, que está associada à recristalização da amilose e amilopectina (VAN SOEST et al., 1996). Para os filmes FCCER e FCMIR foram notados picos por volta $16,22^\circ$ e 28° , estes são característicos da recristalização da amilopectina (TEIXEIRA et al. 2009).

Quando o amido é plastificado com glicerol as configurações de dupla hélice são interrompidas pela formação de hélices de cadeia simples, com conformação V estáveis devido a formação do complexo de amilose-glicerol. A conformação do tipo V é verificada em $19,6^\circ$ (GUTIÉRREZ et al. 2015^a). Para os filmes produzidos com amido de mandioca e de milho este pico foi observado, e nos filmes produzidos com amido ceroso não. Este fato já era previsto, tendo em vista que o amido ceroso é formado predominantemente por amilopectina. O pico da conformação do tipo V também foi observado por outros autores (DAS et al., 2010; HULLEMAN et al., 1999; PANAITESCU et al., 2015; TEIXEIRA et al. 2007).

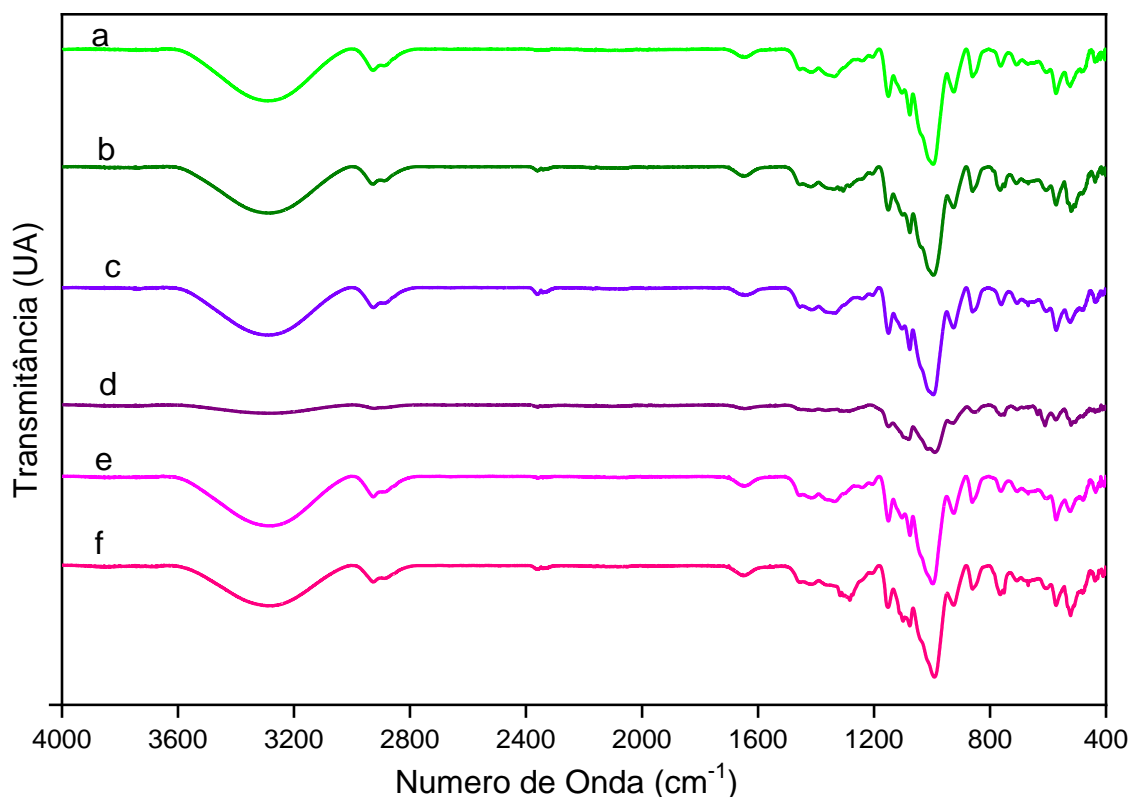
A formação de cristais do tipo V foi possível nestes filmes devido ao processamento, pois, a gelatinização dos amidos nativos ocorreram em 95°C e com agitação mecânica veloz, pois, de acordo com os autores Bader e Göritz (1994) a formação destes cristais, alto grau de cristalinidade V e a perfeição destes torna-se mais precisas com o aumento da temperatura e velocidade de agitação, mas é fortemente restrito a temperaturas abaixo de 100°C , pois, acima de 100°C os cristais desse polimorfo podem não ser detectados.

Em relação a reticulação dos filmes de amido, não foram observados picos que possam ser associados ao TMPT quando se compara aos filmes controle, isto também foi visto por outros pesquisadores com filmes reticulados (LI et al. 2009; REN et al., 2017). Pela semelhança entre os picos dos controles e reticulados, indica que provavelmente o reticulante utilizado interagiu com a matriz polimérica.

5.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR-ATR dos filmes produzidos por *casting*)

Com base nos espectros de FT-IR dos filmes produzidos (Figura 29), verificou-se grande similaridade com os espectros de FT-IR para as amostras de amidos nativos (Seção 5.1.4), indicando que a metodologia emprega a adição de plastificante e reticulante não alterou os espectros. Para o filme FCMAR observou-se bandas menos intensas. Segundo Galdeano et al. (2009^b) diferenças notórias entre amidos e os filmes de amido plastificado com glicerol não são observadas devido ao fato que os principais componentes apresentam grupos funcionais semelhantes. Ainda de acordo com os mesmos autores, as seis principais bandas para caracterizar estes materiais são em 3300 e 3600 cm^{-1} a de ligação de hidrogênio entre OH, em 2922 cm^{-1} e 1457 cm^{-1} deformação axial e deformação angular de grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente; entre 1029-1162 cm^{-1} alongamento de O-C do anel de anidroglicose, em 574 cm^{-1} ligações de OH em hidrogênio e em aproximadamente 1157 cm^{-1} alongamento de C-O. Todas estas bandas foram observadas neste trabalho. Espectros semelhantes para materiais de amido também foram observados na literatura (CHANG et al. 2010; COLUSSI et al., 2014; LIU et al., 2011; NIAZI; BROEKHUIS, 2015; SOARES; SCREMIN; SOLDI, 2005; VERSINO; LÓPEZ; GARCÍA, 2013).

Figura 29: Espectros de FT-IR-ATR dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por *casting*



| a: FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; b: FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; c: FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; d: FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; e: FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; f: FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

A larga banda que é observada (Figura 29) em 3300 a 3600 cm^{-1} de ligação de hidrogênio entre OH (MATSUDA et al., 2013), para o filme FCMAR quase não se nota, isto pode ser um indicativo de que a reticulação foi mais efetiva para este filme, pois, de acordo com Chandra e Rustgi (1998) a molécula de amido tem dois grupos funcionais importantes, o grupo OH que é suscetível a reações de substituição e a ligação C-O-C que é suscetível à quebra da cadeia. O grupo hidroxila da glicose das cadeias do amido tem um caráter nucleofílico, que pela reação forma ligações entre essas hidroxilas, formando uma rede tridimensional.

A banda em número de onda em 1647 cm^{-1} é fortemente influenciada pela quantidade de moléculas de água ligadas nos monossacarídeos nos filmes (DA SILVA et al, 2012). De acordo com Solano e de Gante (2014) as variações na cristalinidade de diferentes amidos têm o potencial de afetar esta banda, neste

trabalho foi observada (Figura 29) em todas as formulações de filmes com exceção para o filme FCMAR, isto também pode estar associado ao uso do reticulante que pode ter alterado a cristalinidade da amostra.

As bandas em 1047 cm^{-1} e 1022 cm^{-1} também são associadas a cristalinidade, sendo as estruturas cristalinas e amorfas do amido, respectivamente (CYRAS; ZENKLUSEN; VAZQUEZ, 2006) estas bandas apareceram (Figura 29) em todas as amostras de filmes e com menor intensidade e quase na forma de um ombro para o filme FCMAR, indicando que pode ter havido uma diminuição na cristalinidade da amostra após o processamento, o que está em concordância com os dados obtidos para a DRX (Seção 5.2.3).

Para as amostras reticuladas não foram observadas (Figura 29) grandes mudanças nos espectros de infravermelho quando comparadas aos seus respectivos controles, exceto para a FCMAR que foram notados picos adicionais que estariam relacionados a reação de reticulação nos filmes. Os autores Li et al. (2009) também verificaram bandas semelhantes as observadas aqui para o FCMAR, com micropartículas de amido de amido solúvel reticulados com TMPT estes autores associaram a ausência de bandas características as baixas concentrações empregadas de TMPT e Das et al. (2010) justificaram que a baixa intensidade, o desaparecimento e o deslocamento das bandas características podem ser o resultado de várias interações entre os diferentes componentes do material.

5.2.4 Espectroscopia Raman dos filmes produzidos por *casting*

A espectroscopia Raman se baseia na dispersão da luz, sendo esta técnica sensível às vibrações fundamentais de grupos moleculares e ligações menos polares. A espectroscopia FT-IR revela a vibração no esqueleto das ligações glicosídicas α -1,4, enquanto a espectroscopia Raman é sensível aos modos de vibração esquelética, como a vibração simétrica C-C e a vibração do anel de piranose. Embora para o mesmo grupo químico, a mudança química em Raman e FT-IR são semelhantes, os números de intensidade e os picos de Raman e FT-IR são diferentes por causa da variedade dos diferentes modos de vibração. As técnicas espectroscópicas de IR e Raman são complementares e podem ser usadas para

ajudar a compreender as mudanças na arquitetura e composição molecular de carboidratos (FAN et al., 2012).

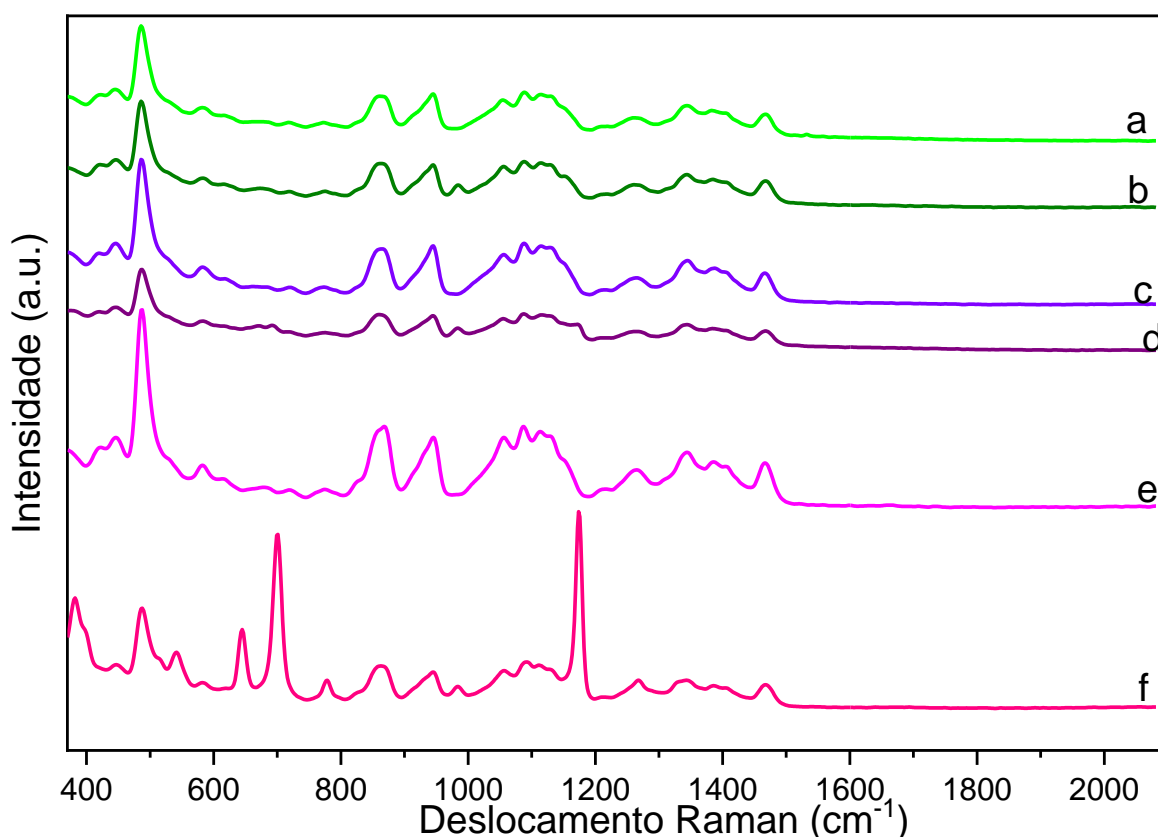
Embora ambos métodos avaliem vibrações moleculares das estruturas, eles não fornecem exatamente a mesma informação. Enquanto a espectroscopia IR detecta vibrações durante as quais o momento do dipolo elétrico muda, a espectroscopia Raman é baseada na detecção de vibrações durante as quais a polarização elétrica muda. Como regra geral, isso implica que as ligações que conectam duas partes idênticas (ou quase idênticas) de uma molécula tendem a ser mais ativas no Raman do que na espectroscopia de IR. A espectroscopia Raman tem o potencial de uma melhor resolução espacial devido ao menor comprimento de onda usado e, além disso, oferece confocalização. Um exemplo de melhor definição são as ligações fosfato em biomoléculas (THYGESEN et al. 2003; DE GELDER et al. 2007; KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000).

Na espectroscopia Raman, as bandas para carboidratos na região entre 1500-1200 cm^{-1} são constituídas principalmente pelas vibrações de deformação de grupos com simetria local, como HCH, e as vibrações do CH, grupo OH. Entre 1200-950 cm^{-1} é a região de alongamento C-O. Entre 950-700 cm^{-1} é a região de deformação de grupos laterais (COH, CCH, OCH), que inclui as importantes "impressões digitais" ou bandas anoméricas entre 930 e 840 cm^{-1} , assim como, uma contribuição significativa de o alongamento do CC. Já a região de desvios abaixo de 700 cm^{-1} é a região esquelética da molécula, que poderia ser dividida em duas faixas uma de 700-500 cm^{-1} , denominada "região cristalina", onde são observadas as deformações exocíclicas (CCO) e a outra abaixo de 500 cm^{-1} que são as deformações endocíclicas (CCO, CCC) (MATHLOUTHI; KOENIG, 1986).

Os espectros Raman de filmes de amido na faixa de 400-2000 cm^{-1} foram obtidos e são semelhantes, apesar da fonte e da reação reticulada (Figura 30). A região abaixo de 700 cm^{-1} é a região esquelética da molécula, que pode ser dividida em duas regiões: região de 700-500 cm^{-1} , denominada "região cristalina", onde são observadas as deformações exocíclicas (CCO) e a região varia de 500 a 450 cm^{-1} atribuída às deformações endocíclicas (CCO, CCC) (MATHLOUTHI; KOENIG, 1986), bem como a torção da ligação CO e estão correlacionados com diferentes teores de amilose nos amidos (HIMMELSBACH et al., 2001; FLORES-MORALES; JIMÉNEZ-ESTRADA; MORA-ESCOBEDO, 2012). observaram que a banda de 490 cm^{-1} diminui mais acentuadamente no filme FCMAR do que no filme

FCCER, devido à reação entre amilose e amilopectina. Para os filmes reticulados (FCCER e FCMAR), é possível observar uma banda de baixa intensidade a 982 cm^{-1} atribuída à vibração assimétrica de alongamento das ligações COP (GARCÍA-TEJEDA et 2016).

Figura 30: Espectros de Raman dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por *casting*



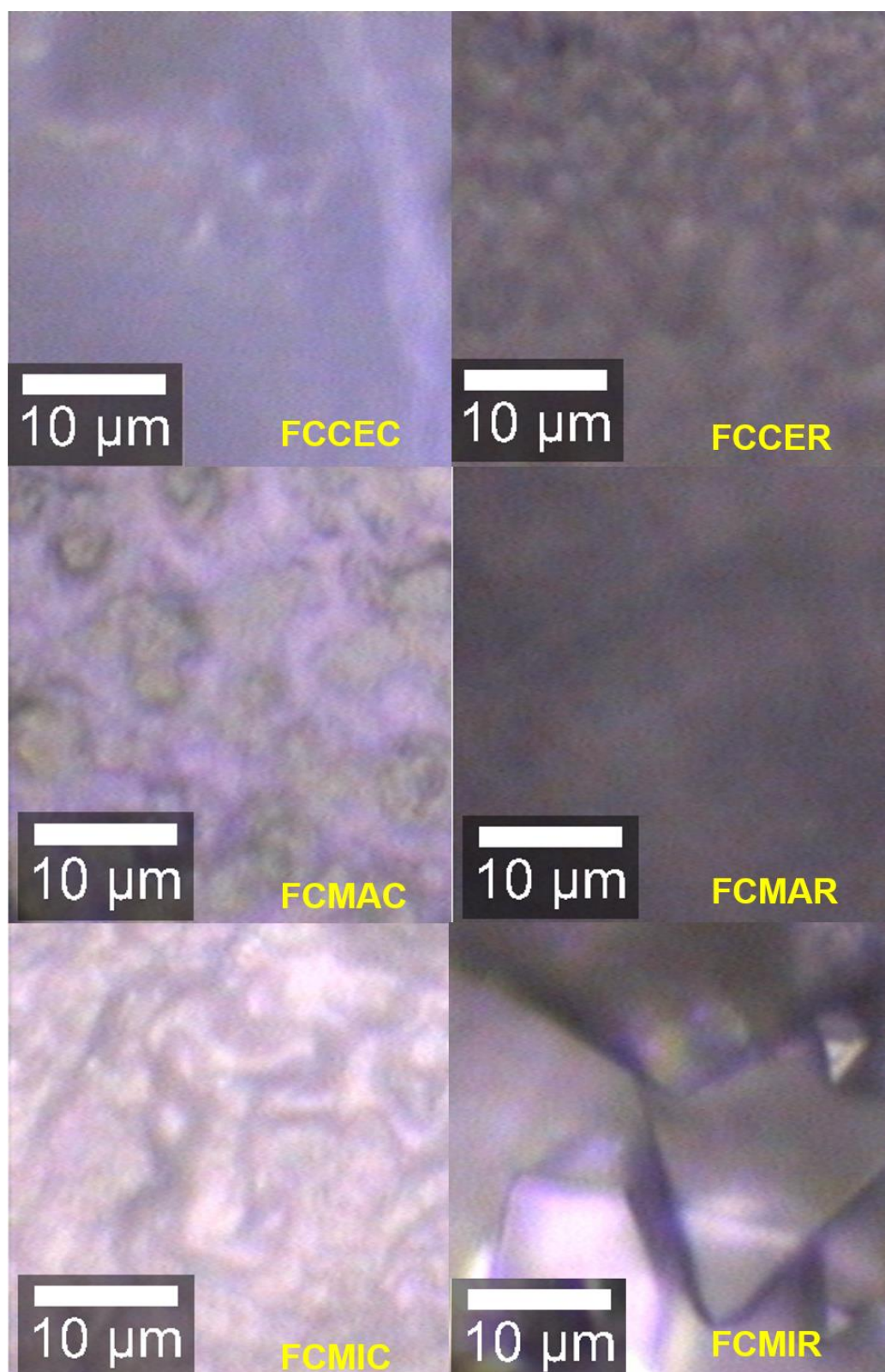
| a: FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; b: FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; c: FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; d: FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; e: FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; f: FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Outras bandas de menor intensidade que se mostraram presentes (Figura 30) em todos os filmes foram próximas a 580 cm^{-1} (modo esquelético do anel de piranose), 858 cm^{-1} (estiramento de C1-H, CH₂), 943 cm^{-1} (modo de vibração esquelético da ligação α -1,4 glicosídica, COC), 1048 cm^{-1} (estiramento de CO) 1081 cm^{-1} (deformação de COH), 1115 cm^{-1} (alongamento de CO e estiramento de COH), 1267 cm^{-1} (Modo relacionado com CH₂OH de cadeia lateral), 1338 cm^{-1} (estiramento

de COH e torção de CH₂), 1395 cm⁻¹ (deformação de CH₂, CH e COH) e 1466 cm⁻¹ (estiramento de CH₂) (CAEL; KOENIG; BLACKWELL, 1973; KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHARAMAN, 2002).

Uma banda que apareceu após a reticulação nos filmes FCCER e FCMAR, filmes de amido ceroso e mandioca foi uma banda de baixa intensidade em volta de 982 cm⁻¹ que pode ser atribuída à vibração assimétrica de alongamento COP (GARCÍA-TEJEDA et al. 2016) indicando que houve introdução dos grupamentos fosfatos estas amostras de filmes. O filme FCMIR apresentou bandas distintas dos demais filmes reticulados em 386 cm⁻¹, 640 cm⁻¹, 706 cm⁻¹, 981 cm⁻¹ e 1175 cm⁻¹. Estas bandas entre 386 cm⁻¹ e 1175 cm⁻¹ são características de ligações POP e OPO ligadas a um polímero (GHULE; MURUGAN; CHANG, 2001; NARAYANAN; NAIR; MENON, 2015) essas bandas foram associadas a insuficiência do processo de reticulação para este amido, pois, este filme apresentou cristais de TMPT (Figura 31) na superfície.

Figura 31: Imagens obtidas pela espectroscopia Raman dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por *casting*



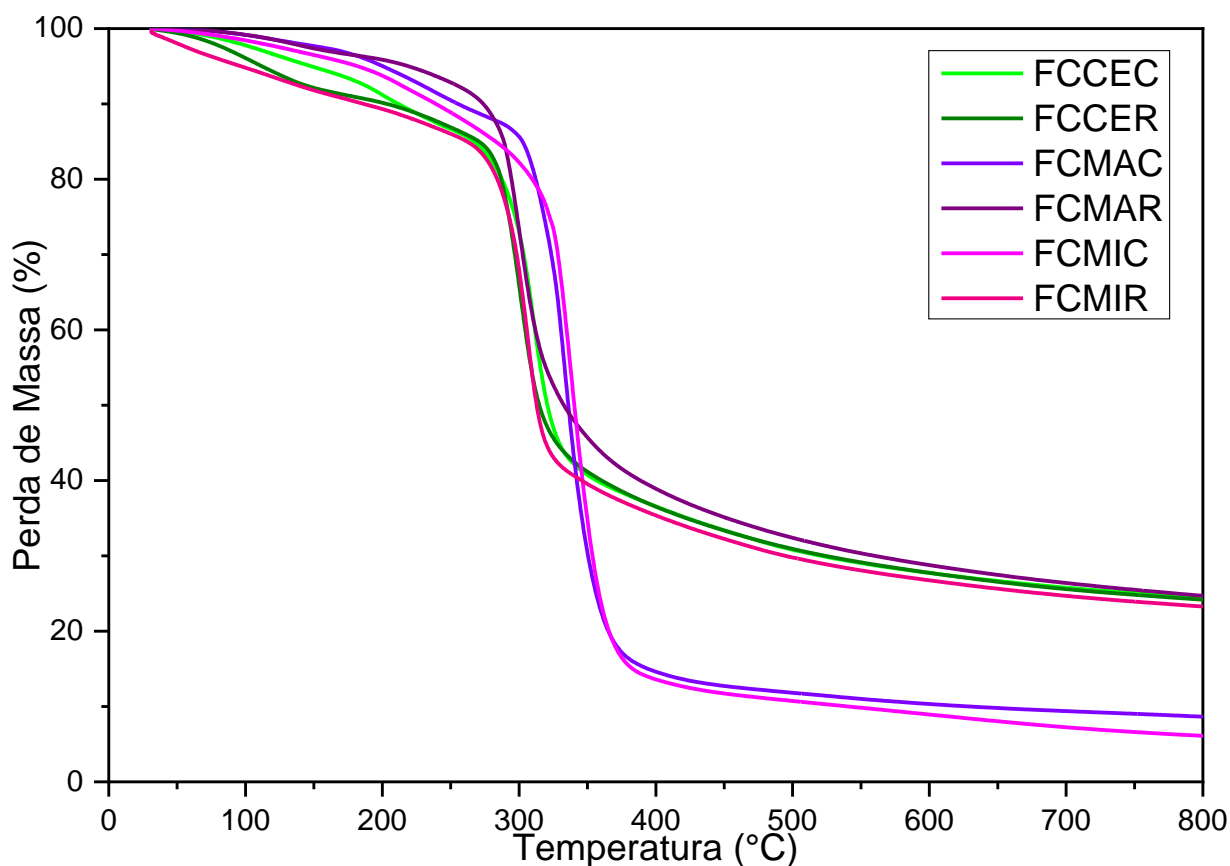
FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

5.2.5 Análise termogravimétrica (TGA) dos filmes produzidos por *casting*

As curvas das análises termogravimétricas (TGA) e as curvas das derivadas das análises termogravimétricas (DTGA) para os filmes produzidos por *casting* estão nas Figuras 34 e 35, respectivamente. Para a degradação térmica dos filmes verificou-se três etapas: a primeira corresponde à perda de água e voláteis até 150 °C, enquanto que a segunda corresponde ao início da decomposição do amido e de glicerol entre 150 e 300 °C e o terceiro à oxidação do parcial do amido entre 300 e 370 °C (WILHELM et al., 2003).

A partir destas curvas de TGA para os amidos (Figura 32) foi possível observar (Tabela 15) uma perda de massa (%) entre 2,32% e 8,19%, em 150 °C. Essas perdas de massa também podem ser associadas a saída compostos voláteis (Seção - 5.1.6 Análise termogravimétrica (TGA) dos amidos). Nesta temperatura os filmes reticulados apresentaram uma maior perda de massa (%) quando comparado aos seus respectivos filmes controle, o que pode indicar que estes filmes possuem uma maior umidade quando comparado aos seus controles.

Figura 32: Curvas de TGA dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por *casting*



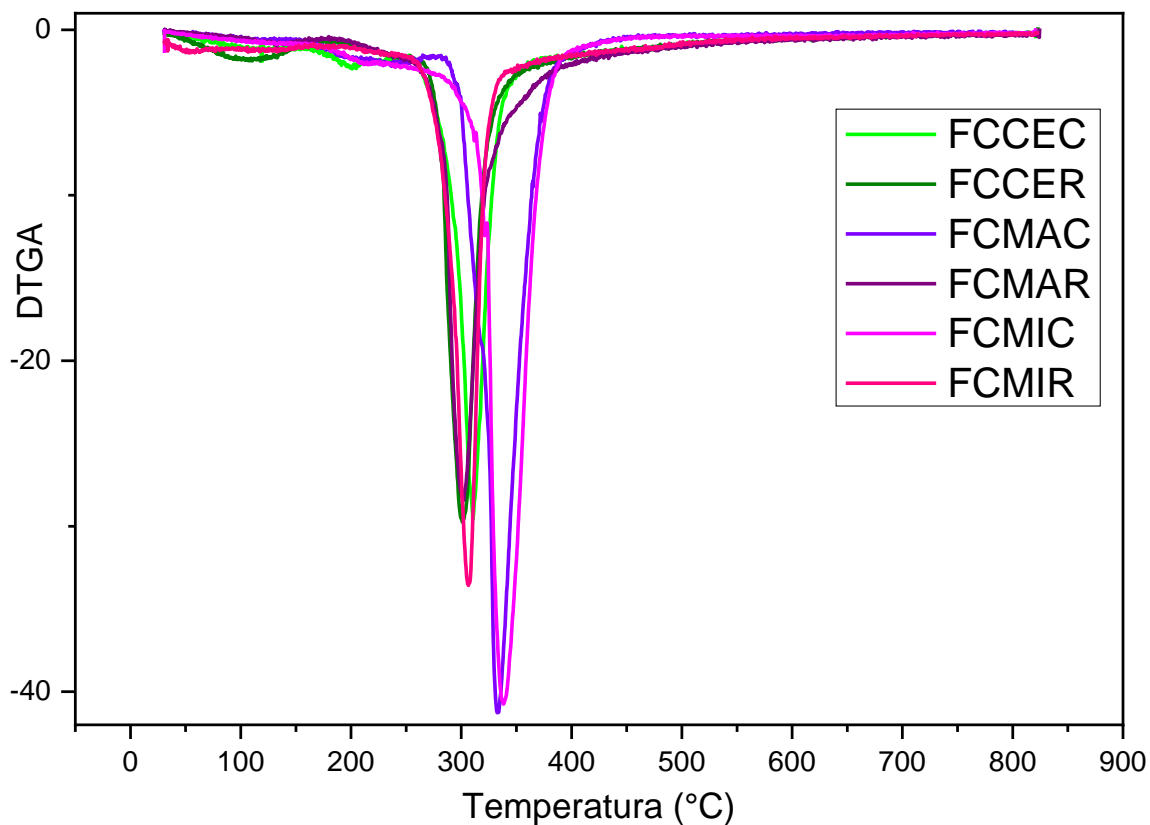
FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Os filmes apresentaram (Tabela 11) uma menor $T_{m\acute{a}x}$, com exceção do filme FCMIC, quando comparados com os respectivos amidos nativos, que foram de 327 °C, 337 °C e 329 °C, para o ceroso, de mandioca e de milho, nesta ordem. De acordo com Sun et al. (2014), uma possível explicação poderia ser que os grânulos de amido nativos quando comparados aos filmes, seria que os amidos possuem uma superfície e uma estrutura interior mais compacta, requerendo mais calor para a sua desestruturação, mesmo que contenham pequenas quantidades de cristais no amido nativo. O filme que apresentou maior redução na $T_{m\acute{a}x}$ ao se comparar com seu respectivo amido nativo foi o ceroso, possivelmente devida a natureza deste em relação ao teor de amilose e amilopectina (Seção 5.1.1 - Teor de amilose).

GARCÍA et al. (2009^a) sugerem que a plastificação dos filmes de amido com glicerol reduz a $T_{máx}$ para a faixa de temperatura onde acontece a decomposição da fase rica em glicerol. A interação glicerol-amilose facilita a degradação térmica dos filmes devido à forte ligação de hidrogênio formada entre os grupos hidroxila das cadeias de amilose e as moléculas de glicerol o que causa a diminuição das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre as estruturas, este fenômeno pode levar tanto a diminuição da $T_{máx}$ como pode reduzir a estabilidade térmica.

Gutiérrez et al. (2015^a) em seu trabalho com filmes de amido de mandioca com 50% de glicerol observaram a $T_{máx}$ de 310 °C. Neste trabalho o FCMAC apresentou estabilidade maior do que a encontrada por estes autores, sendo esta temperatura de 333 °C.

Figura 33: Curvas de DTGA dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por *casting*



FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Foi observada uma perda de $T_{m\acute{a}x}$ para os filmes reticulados em comparação aos seus filmes controles. Essa perda na estabilidade térmica após a reticulação também foi notada por DAS et al. (2010) com blendas de amido e polivinil álcool reticuladas. Resultado semelhante foi obtido por Ghosh Dastidar e Netravali (2013) em seu trabalho com compósitos baseados em amido ceroso reticulado.

O filme produzido com o amido ceroso foi o que apresentou menor $T_{m\acute{a}x}$ (Tabela 11) e o com maior estabilidade térmica foi o produzido com o amido de milho. Este comportamento provavelmente está associado a natureza de cada amido, em relação composição de amilose e amilopectina, em razão de que as interações de glicerol-amilopectina não são as mesmas que as interações de glicerol-

amilose, pois, a amilopectina sendo altamente ramificada e não interage tão fortemente com o glicerol como a amilose (GUTIÉRREZ et al., 2015).

Tabela 11: Dados obtidos das curvas de TGA e DTGA para as amostras dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting

Amostra	T90 (°C)	Perda de massa (%) a 150 °C	T _{máx}	Massa residual (%) a 800 °C
FCCEC	212	5,10	310	24,18
FCCER	203	7,87	301	24,49
FCMAC	255	2,32	333	8,53
FCMAR	274	2,63	301	24,70
FCMIC	239	3,50	338	6,10
FCMIR	186	8,19	306	23,27

FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Em relação aos resultados obtidos para a T90 todos os filmes controles mostraram maior T90 quando comparados com seus respectivos reticulados exceto para os FCMAC e FCMIR onde o reticulado apresentou maiores valores na T90.

Os resultados obtidos para a massa residual (%) a 800 °C (Tabela 11) mostraram que os filmes reticulados apresentaram maior massa residual quando comparados aos seus filmes controles. Este comportamento pode estar relacionado à presença do TMPT, que não se decompõe por completo nesta temperatura. O amido de milho gerou filmes com menor massa residual, tanto o seu controle (FCMIC) quanto reticulado (FCMIR). A maior massa residual foi observada para os filmes de amido ceroso.

5.2.6 Cinética de sorção de água dos filmes produzidos por casting

Para todos os filmes em todas as UR o maior ganho de massa (Figuras 34-39) foi observado nas primeiras 24 horas de ensaio. Este fenômeno de ganho de massa também foi visto por Merci (2015) em seu trabalho com filmes de amido de mandioca e glicerol extrusados. Com o decorrer do tempo de análise foi verificado um estado estacionário em diferentes tempos para cada UR: 24 horas para as UR de 7% e 33%, 48 horas para as UR de 43%, 58% e 75% e 96 horas para a UR de 83%. Observou-se na UR de 7%, que após os filmes terem atingido esse estado estacionário, ocorreu um processo de dessorção e sorção até que esses atingissem o estado estacionário novamente. Os filmes reticulados produzidos neste trabalho exibiram valores de sorção de umidade bem próximos.

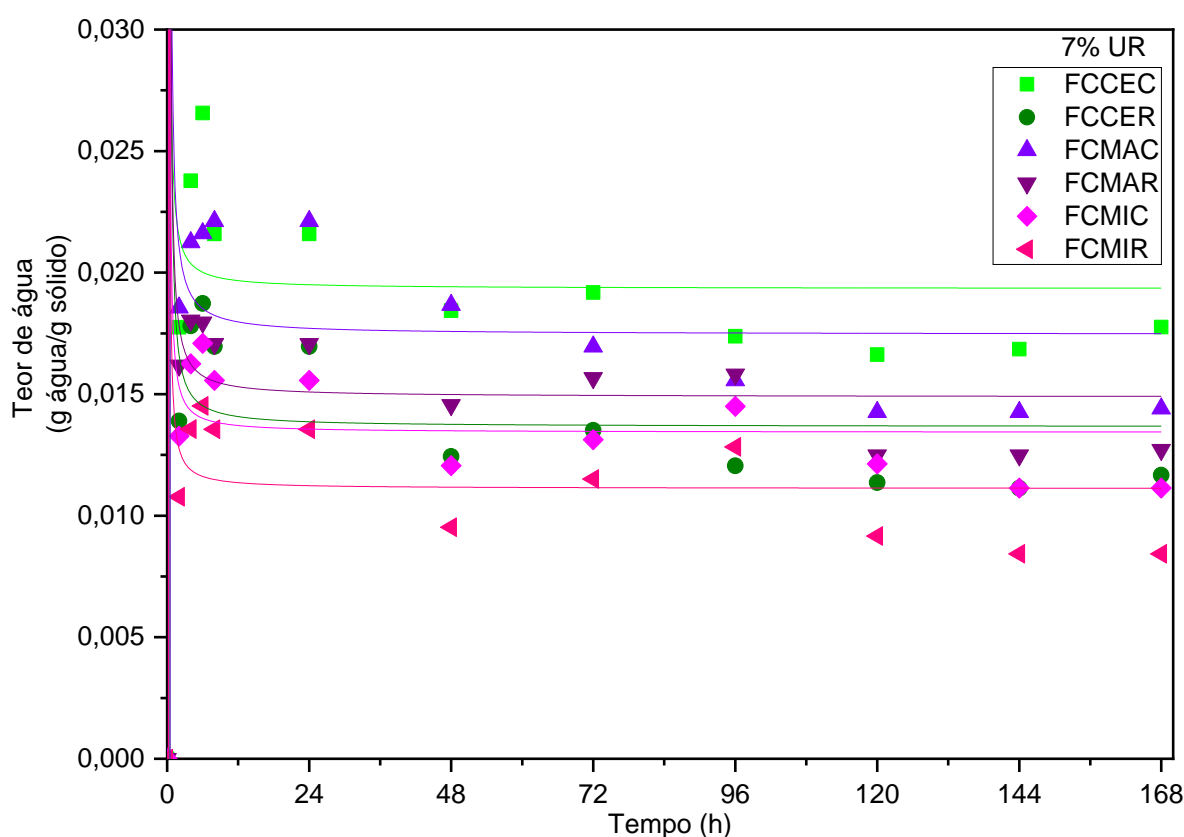
Para cada UR os filmes exibiram uma cinética de sorção distintas. Nas URs de 7% e 33% verificou-se que os filmes controles tiveram uma maior sorção de água em relação aos seus respectivos filmes reticulados, o FCCEC foi o que apresentou maior sorção nessas duas URs. A distinção entre essas URs é que em 7% o FCMIR mostrou-se a menor sorção e em 33% os FCMAC e FCMAR apresentaram valores de sorção bem próximos.

Quando se aumentou a UR para 43%, 58% e 83% verificou-se que os filmes reticulados apresentaram maior sorção de água em relação aos seus respectivos filmes controles, em 75% de UR não foi possível verificar diferenças entre as formulações, pois, todas exibiram sorção de umidade próximas. Os filmes que apresentaram a menor sorção de umidade em 43%, 58% e 83% foram FCMAC, FCMIC e FCCEC, respectivamente. E o filme que apresentou maior sorção em 43% e 58% foi o FCCER e em 83% foi o FCMIR.

Uma possível explicação para o fenômeno observado de que os filmes controles apresentaram maior sorção de água do que os filmes reticulados em baixas URs, 7% e 33%, e nas URs mais altas, 43%, 58%, 75% e 83%, os filmes reticulados sorveram mais água do que os controles, é a quantidade de sítios de sorção em cada filme. Nos filmes controle a pequena quantidade de sítios para a sorção faz com que os filmes atinjam a saturação em baixos valores de UR e o aumento da UR não acarretou aumento da sorção de água a partir da UR de 43%. Entretanto, para os reticulados conforme aumentou-se a UR também se aumentou

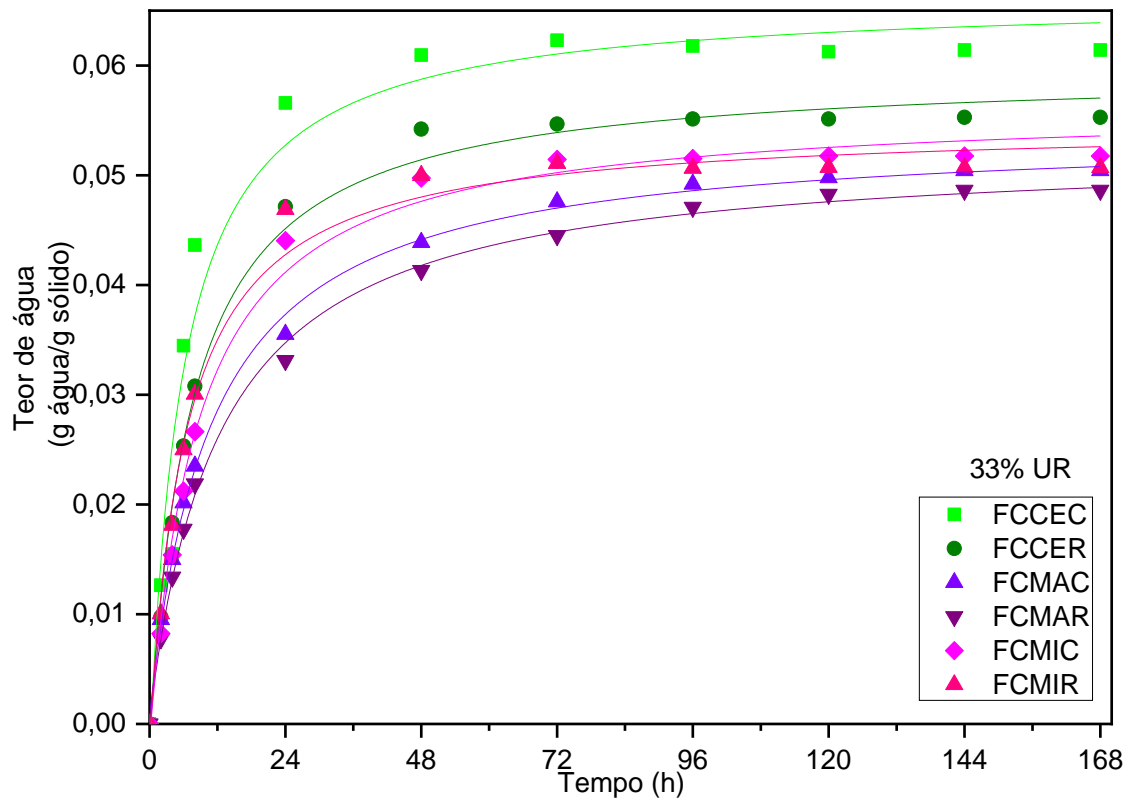
a quantidade de água sorvida devida a grande quantidade de sítios disponíveis que não estavam saturados nas condições de UR mais baixas. O maior número de sítios ativos nos filmes reticulados em comparação aos controles é associada a introdução de grupamentos fosfatos nestes.

Figura 34: Cinética de sorção de água na UR de 7% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



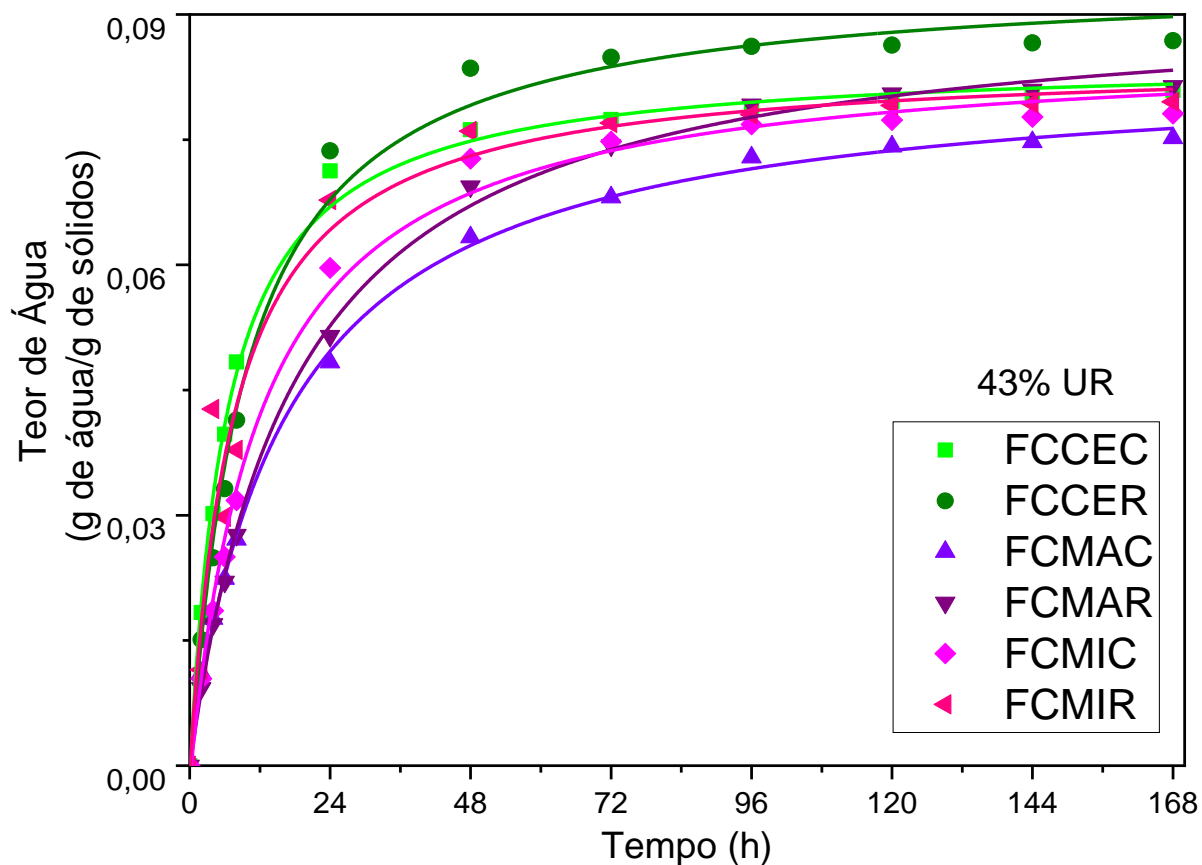
FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Figura 35: Cinética de sorção de água na UR de 33% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



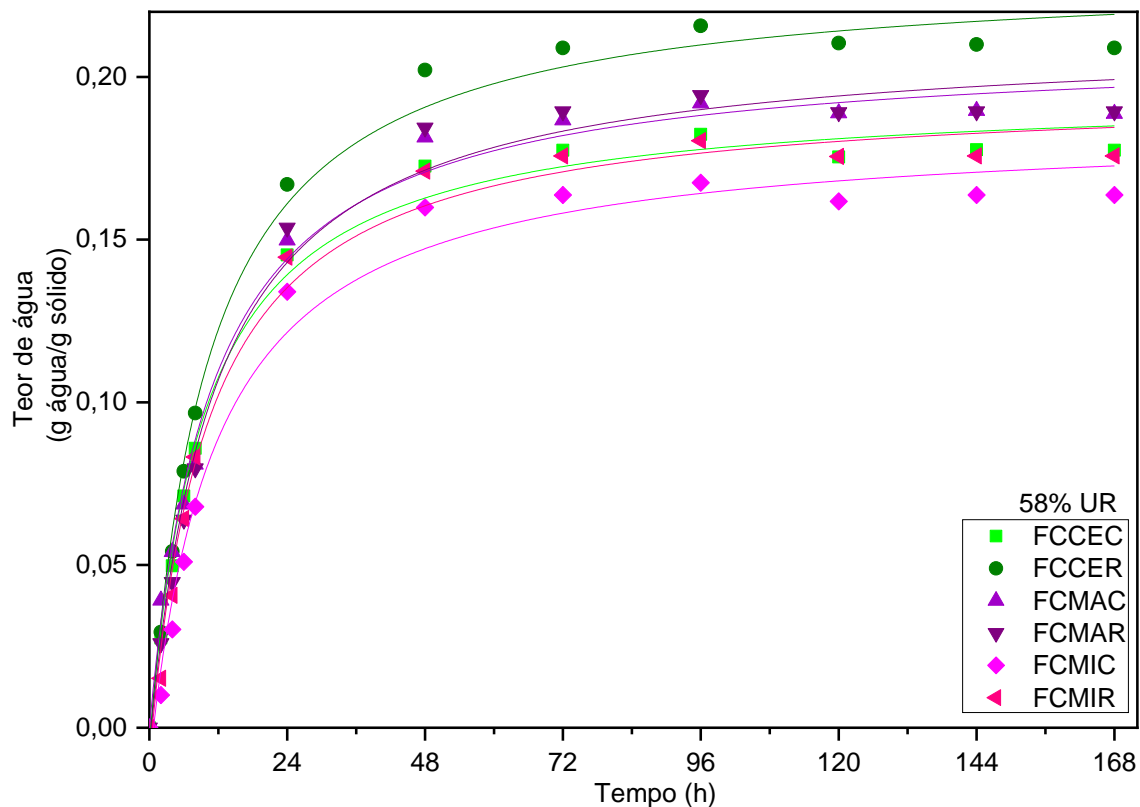
FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Figura 36: Cinética de sorção de água na UR de 43% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



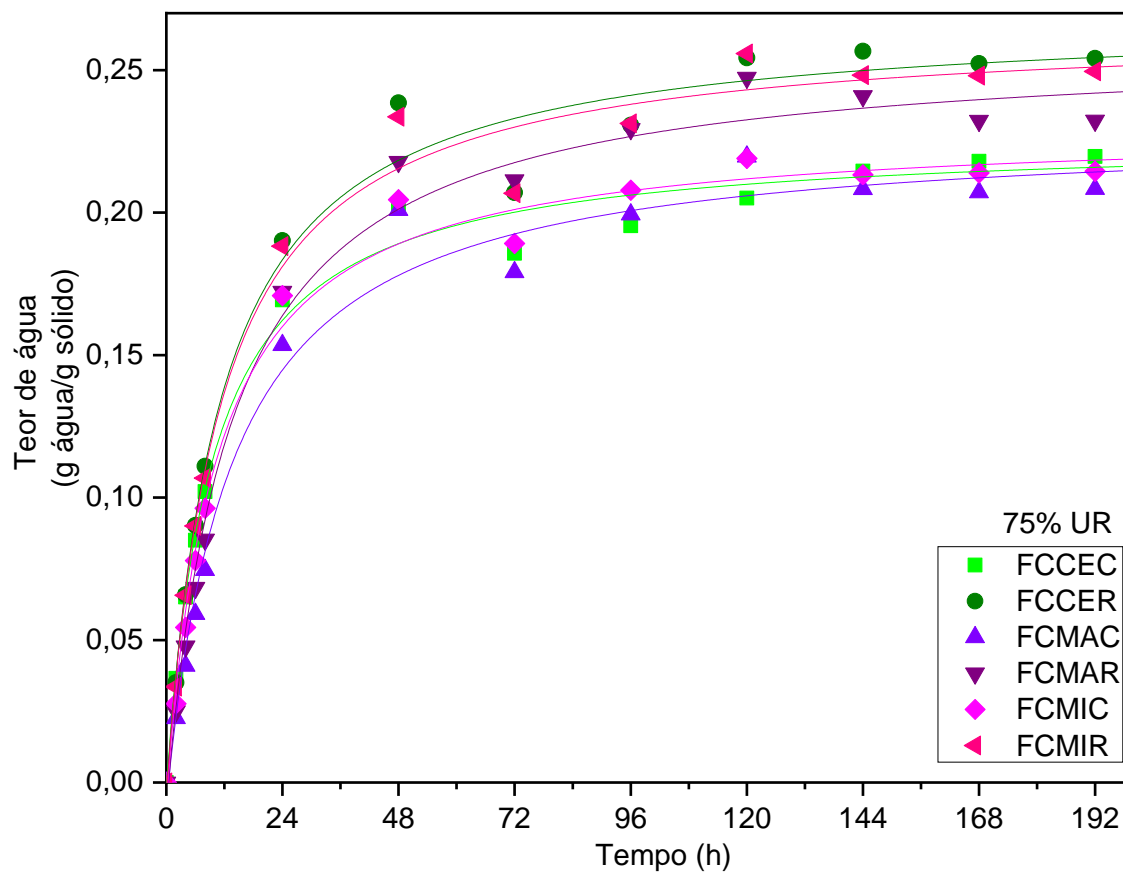
FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Figura 37: Cinética de sorção de água na UR de 58% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



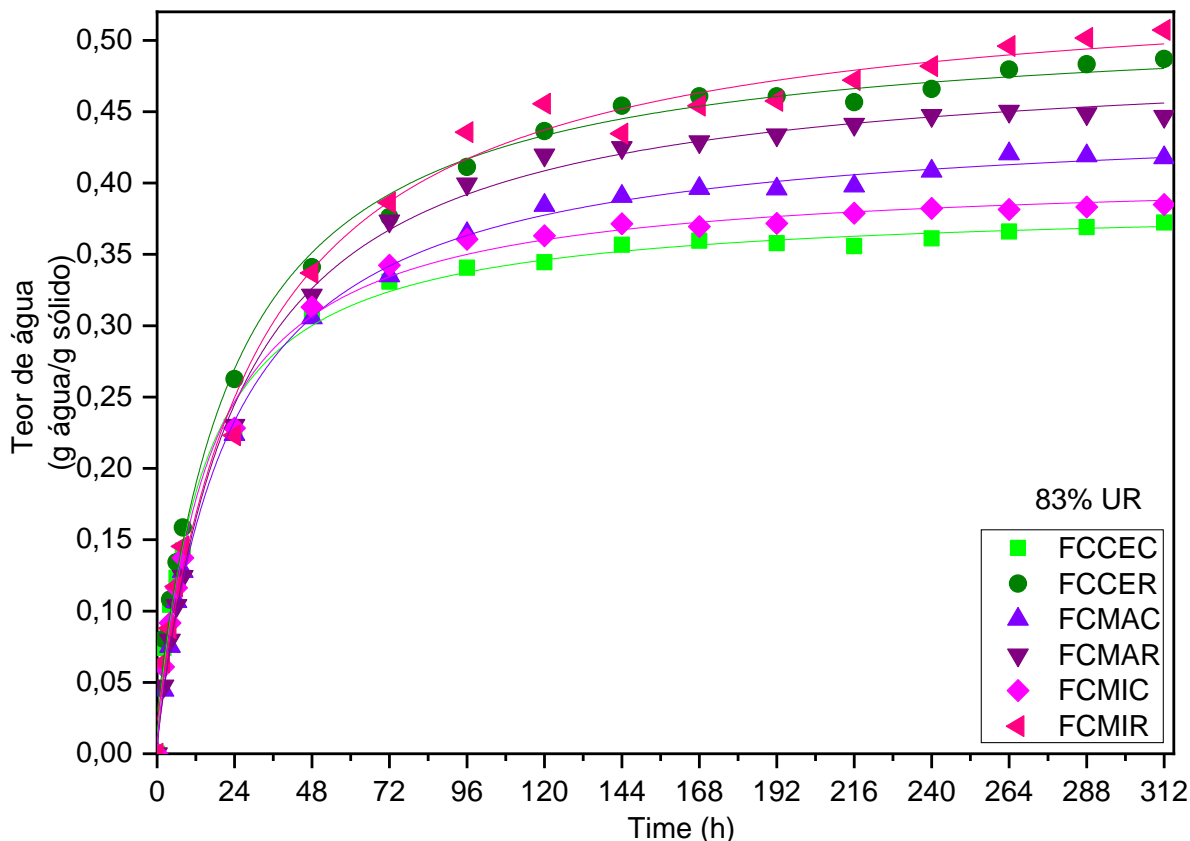
FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Figura 38: Cinética de sorção de água na UR de 75% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Figura 39: Cinética de sorção de água na UR de 83% dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Os dados experimentais (Tabelas 12 e 13) se ajustaram bem ao modelo de proposto por Peleg ($R^2 > 0,967$), exceto para a UR de 7% ($R^2 > 0,715$). Isto pode ser justificado devida a metodologia gravimétrica (Seção 4.2.4.1) empregada neste trabalho, por essa UR de 7% ser baixa as condições externas de umidade podem ter interferido de forma notável no momento de se obter as medidas das amostras interferindo significativamente nos valores obtidos.

Em condições de UR de 7% os filmes controles apresentaram de forma geral valores maiores de k_1 do que seus respectivos filmes reticulados. Em 33%, 43%, 58% e 75% ocorreu o fenômeno inverso os filmes controles exibiram maiores valores do que os filmes reticulados. Para a UR de 83% os controles se apresentaram com menores valores do que seus reticulados excetos para os de mandioca que se mostraram valores próximos.

Já para a variação de k_1 das seis formulações conforme se variou as UR de 7% para 33% e para 43% houve um acréscimo para todos os filmes. Nas umidades relativas de 58%, 75% e 83% notou-se uma diminuição nos valores desta constante, entretanto, em relação aos valores vistos em 7% houve um aumento nestes valores. Portanto, com base nos valores observados em 33% e 43% a difusão da água através da matriz pode ter sido mais dificultosa quando comparada as demais URs, pois, de acordo com Chaudhary e Adhikari (2010) o k_1 pode estar associado a um coeficiente de difusão. O valor desta constante elevada indica que leva mais tempo para que a água sorvida migre no interior da matriz polimérica (h / (g de água / g de sólidos)).

Tabela 12: Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting para as umidades de 7%, 33%, 58%, respectivamente.

7% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
FCCEC	0,000	-10,487	51,635	0,789
FCCER	0,000	-26,036	72,801	0,736
FCMAC	0,000	-19,686	57,061	0,777
FCMAR	0,000	-22,270	67,016	0,866
FCMIC	0,000	-18,629	74,352	0,817
FCMIR	0,000	-23,255	89,753	0,715
33% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
FCCEC	0,000	84,335	14,491	0,967
FCCER	0,000	122,016	16,358	0,994
FCMAC	0,000	205,283	18,726	0,998
FCMAR	0,000	239,020	19,243	0,998
FCMIC	0,000	147,657	17,257	0,993
FCMIR	0,000	114,874	17,785	0,990
43% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
FCCEC	-0,001	72,687	11,621	0,995
FCCER	-0,002	95,806	10,327	0,991
FCMAC	0,001	203,912	12,055	0,999
FCMAR	0,000	193,496	10,805	0,998
FCMIC	-0,002	137,344	11,317	0,994
FCMIR	-0,001	88,739	11,699	0,957

FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

O k_2 é a constante da capacidade de sorção de Peleg, e é dominada pela propriedade característica do material e estrutura de polímero. Quanto menor o valor encontrado para esta constante maior o grau de interação molecular e capacidade de sorção do material, assim como pode ser um indicativo de algum nível de modificação estrutural dentro das amostras (CHAUDHARY; ADHIKARI, 2010).

Os valores de k_2 para os filmes controles foram menores que para os filmes reticulados em 7% e 33%. Em 43%, 58%, 75% e 83% os filmes controles apresentaram maior valor. Quando se variou as URs de 7% a 83% foi observado diminuição do valor desta constante conforme se aumentou a UR para todas as formulações.

Tabela 13: Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting para as umidades de 58%, 75% e 83%, respectivamente.

58% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
FCCEC	-0,005	46,779	4,988	0,993
FCCER	-0,006	43,144	4,178	0,993
FCMAC	0,000	51,961	4,768	0,992
FCMAR	-0,007	51,027	4,554	0,989
FCMIC	-0,011	58,532	5,084	0,984
FCMIR	-0,010	48,894	4,855	0,989
75% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
FCCEC	-0,002	41,198	4,375	0,992
FCCER	-0,004	40,175	3,660	0,987
FCMAC	-0,008	56,297	4,210	0,986
FCMAR	-0,008	49,656	3,735	0,990
FCMIC	-0,007	42,547	4,215	0,991
FCMIR	-0,004	40,530	3,703	0,989
83% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
FCCEC	0,014	38,643	2,686	0,996
FCCER	0,029	50,262	2,053	0,995
FCMAC	0,008	51,970	2,272	0,999
FCMAR	0,007	51,329	2,060	0,998
FCMIC	0,007	40,359	2,499	0,997
FCMIR	0,023	59,810	1,915	0,994

FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Com base nos valores de k₂ observados em todas as umidades analisadas, verifica-se um indício de que quando há um aumento na UR no ensaio

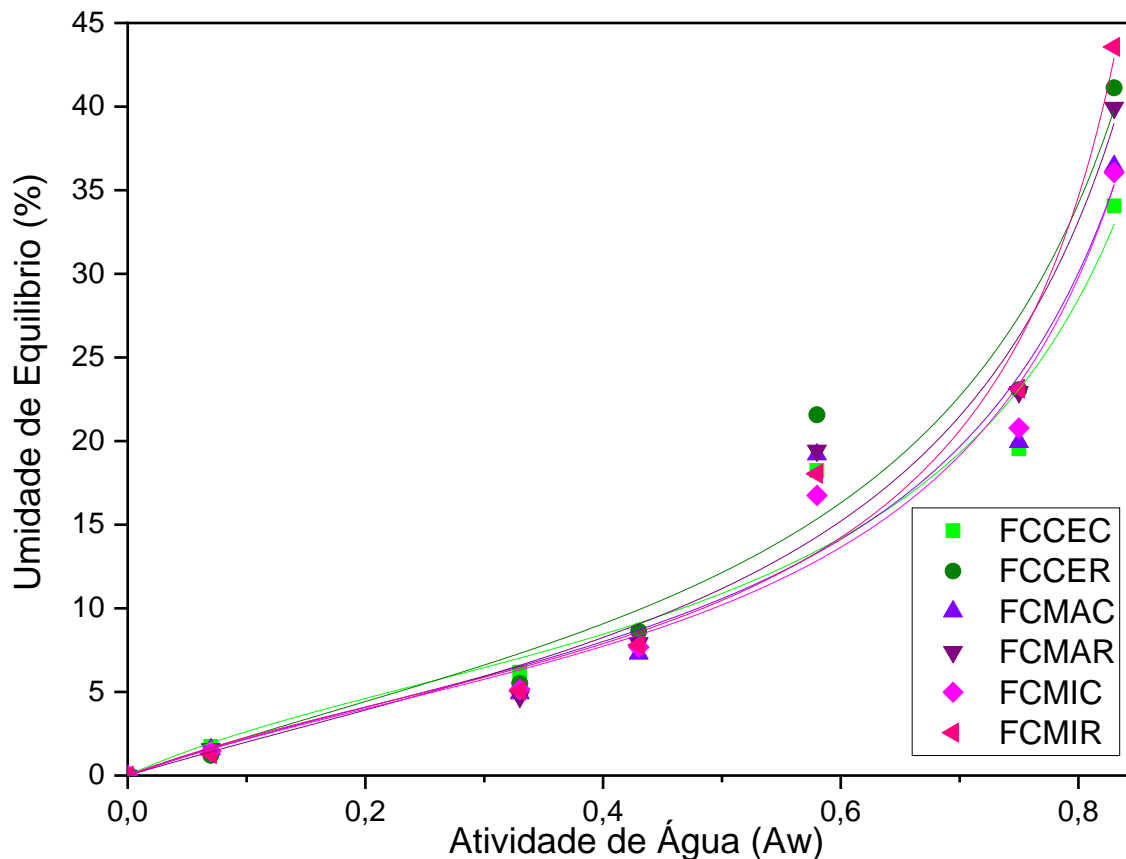
ocorre um aumento na capacidade de sorção de água das amostras. Em algumas URs, também, foram verificadas um pequeno decréscimo nos valores dos filmes reticulados em relação aos seus controles, isto sugere, similarmente, de que após o processo de reticulação houve um pequeno aumento na capacidade de sorção de água dos filmes de amidos.

5.2.7 Isotermas de sorção de água dos filmes produzidos por casting

A isoterma é a curva que relaciona o conteúdo de umidade de equilíbrio de um material com a umidade relativa do ambiente onde se encontra. As isotermas de sorção, frequentemente chamadas curvas de sorção, traduzem a higroscopicidade do material. A atividade de água (A_w) é definida como a relação entre a pressão de vapor de água no ar e a pressão de vapor de água no ar saturado, medidas na mesma temperatura. A A_w é a medida de água livre disponível em um material, isto é, que não está vinculada a outros componentes do material. A equação matemática da isoterma de sorção de umidade descreve a relação entre A_w e o conteúdo de umidade de equilíbrio (HENAO; QUEIROZ; HAJ-ISA, 2009).

Na Figura 40 encontram-se plotadas as isotermas de sorção de água para as amostras produzidas por casting e na Tabela 18 encontram-se os parâmetros calculados a partir do modelo de GAB (BIZOT, 1984) e os seus coeficientes de correlação para os filmes. Nas curvas de isoterma para todas as amostras foi observado um aumento na umidade de equilíbrio (%) conforme aumenta a A_w , e também foi observada a forma sigmoidal nas curvas, o que é típico para isoterma do tipo II, é característica para este material (MUSCAT et al., 2013; PENG et al., 2007; PERDOMO et al., 2009).

Figura 40: Isoterma de sorção de água dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de GAB.



FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Para todas as amostras foram observadas (Figura 40) umidades de equilíbrio bem próximas até 43% de UR, a partir de 58% os filmes reticulados apresentaram maior umidade de equilíbrio em comparação aos filmes controles. Esse aumento na umidade de equilíbrio (%) conforme aumenta a A_w está em concordância com os valores obtidos no item anterior de cinética sorção de água (Seção 5.2.6) também foi relatado por na literatura para materiais similares a base de amido (BERTUZZI et al., 2007; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; NAVIA; AYALA; VILLADA, 2011).

A constante C, a constante de Guggenheim, representa o calor de sorção na primeira camada. Este calor é definido como o calor total de sorção menos o calor de vaporização de água, à temperatura do sistema. O calor da adsorção é

uma medida da energia liberada na sorção e de energia do calor da dessorção necessária para quebrar as forças intermoleculares entre as moléculas de água e a superfície do adsorvente. Assim, o calor da sorção é considerado como indicativo das forças de atração intermoleculares entre os locais de sorção e de água condensada na monocamada (AL-MUHTASEB; MALI et al., 2005^b; MCMINN; MAGEE, 2004).

O filme FCCEC foi o que apresentou (Tabela 14) o maior valor para a constante C, sendo de 4,985, e o filme que apresentou o menor valor foi o FCMAR, com 2,739. Para os filmes reticulados foi observado uma diminuição no valor desta constante em relação aos controles nos filmes de amido de mandioca e ceroso. Isto indica que a reticulação com TMPT diminuiu o calor de sorção da primeira camada, em relação aos filmes não reticulados, isto indica que estes filmes se tornaram mais higroscópicos.

Tabela 14: Parâmetros de ajuste do modelo de GAB e os coeficientes de correlação dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting

Amostra	c	k	m ₀	R ²
FCCEC	4,985	0,967	6,831	0,956
FCCER	3,037	0,968	8,461	0,951
FCMAC	3,748	0,984	6,852	0,945
FCMAR	2,739	0,981	7,858	0,965
FCMIC	3,985	0,997	6,406	0,975
FCMIR	4,328	1,039	6,104	0,977

FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

O parâmetro K está relacionado com a energia de interação das moléculas de água adsorvidas nas multicamadas e, de acordo com a literatura, os valores de obtidos deste parâmetro são independentes da composição das amostras (COUPLAND et al., 2000; TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS, 2001). Neste trabalho, foram verificados (Tabela 14) valores bem próximos de 1 para todas as

amostras. De acordo com QUIRIJNS et al., (2005) quando K se aproxima de 1, quase não há distinção entre moléculas de água nas multicamadas e a água líquida livre. Nesse caso, as moléculas de água que estão além da monocamada não estão estruturadas em uma camada múltipla, mas têm as mesmas características que as moléculas de água líquida livre.

O parâmetro m_0 , conhecido como o teor de umidade na monocamada, é específico do material e fornece uma medida da disponibilidade de sítios ativos para a ligação da água (MCMINN; MAGEE, 1997). Para este parâmetro (Tabela 18) notou-se um aumento para os filmes reticulados em comparação aos seus respectivos controles nos filmes produzidos com amido ceroso e mandioca.

Os parâmetros c , k , m_0 neste trabalho foram próximos aos observados por Müller; Laurindo; Yamashita (2012) com filmes de amido de mandioca e glicerol extrusado e termoprensado (5,650, 0,950, 7,000 respectivamente) e para filmes de amido de mandioca e glicerol por casting (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009), (322,220, 0,928 e 9,400, respectivamente).

Com base nos resultados da análise de cinética e isotermas de sorção de água sugere que ao se reticular os filmes de amido aumenta-se os sítios ativos para sorção de água e é um indicativo de que o volume livre aumentou no processo de reticulação.

5.2.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes produzidos por casting

Os resultados da permeabilidade ao vapor de água podem ser úteis para compreender possíveis mecanismos de transferência de massa e interações de soluto e polímero em filmes. De acordo a termodinâmica, a diferença de potencial químico da água, é a força motriz da transferência de água através de um filme. Quando o processo ocorre a uma temperatura e pressão constantes, a diferença do potencial químico da água é proporcional à diferença de concentração de vapor de água entre as duas faces do filme. A permeabilidade pode ser definida como o produto da difusão e solubilidade, somente quando as leis de Fick e Henry se aplicam completamente, pois, a equação de PVA usa primeira lei de Fick e a lei de Henry e

assume que a difusibilidade e solubilidade são constantes. Para a maioria dos filmes biodegráveis o vapor de água interage fortemente com a estrutura do polímero devido a estrutura higroscópica do material (BERTUZZI et al., 2007; MORILLON et al., 2000; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

Os resultados encontrados para a permeabilidade ao vapor de água (PVA) sob gradiente de 0-75% de UR e os coeficientes de determinação das amostras dos filmes produzidos por casting estão na Tabela 15. Entre as formulações não foram observadas diferenças significativas (Teste Tukey, $p \leq 0,05$), apesar dos filmes possuem espessuras diferentes, como discutidas no item 5.2.1 Produção dos filmes de amido por casting, os resultados obtidos indicam que o processo de reticulação não influenciou na PVA dos filmes.

Tabela 15: Permeabilidade ao vapor de água (PVA) sob gradiente de 0-75% de umidade relativa (UR) e os coeficientes de correlação dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting

Amostra	PVA (10^{-10}) (g. Pa ⁻¹ . s ⁻¹ . m ⁻¹)	R ²
FCCEC	1,130 ± 0,317 ^a	0,961
FCCER	0,926 ± 0,284 ^a	0,964
FCMAC	0,851 ± 0,414 ^a	0,984
FCMAR	0,884 ± 0,588 ^a	0,993
FCMIC	1,083 ± 0,005 ^a	0,993
FCMIR	2,080 ± 0,225 ^a	0,994

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey, $p \leq 0,05$). FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Os valores encontrados para a PVA dos filmes produzidos neste trabalho, estão em concordância com os valores obtidos para a cinética e isoterma de sorção de umidade devido a higroscopicidade, assim como também pode ser associada a porosidade do material.

5.2.9 Solubilidade em água (%) dos filmes produzidos por casting

Após o período da análise da solubilidade dos filmes produzidos, 24 horas, não foram observadas a separação dos componentes dos filmes individualmente e nem sua descamação. Os filmes FCCEC e FCMAC (Tabela 16) foram os que apresentaram menores médias significativas (Teste Tukey, $p \leq 0,05$) de solubilidade. O FCMIR apresentou uma média acima das encontradas para os demais controles deste trabalho, possivelmente devido a influência do teor de amilose e ao processo de reticulação do material.

Tabela 16: Solubilidade em água (%) dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting

Amostra	Solubilidade em água (%)
FCCEC	19,692 ± 2,170 ^c
FCCER	31,894 ± 1,480 ^a
FCMAC	18,706 ± 0,584 ^c
FCMAR	29,435 ± 1,000 ^a
FCMIC	24,343 ± 0,565 ^b
FCMIR	32,407 ± 1,524 ^a

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey, $p \leq 0,05$). FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

Entre as formulações estudadas (Tabela 16), os filmes que tiveram a maior média significativa (Teste Tukey, $p \leq 0,05$) de porcentagem de solubilidade foram os filmes reticulados, estes não apresentaram diferença entre si. Na literatura há relatos de autores que também observaram um aumento da porcentagem de solubilidade ao se reticular filmes amido e glicerol. Como Gutiérrez et al. (2015^a) com o amido de mandioca, o filme controle apresentou 24% e o reticulado 36% de solubilidade. Gutiérrez et al. (2015^b) observaram a solubilidade de 31% e 32% para filmes de amido de milho controle e reticulado respectivamente. Os filmes FCMAC,

FCMAR e FCMIC neste trabalho, apresentaram solubilidade menor do que as verificadas por esses autores, enquanto o FCMIR esteve bem próxima. Segundo os autores citados, um aumento no grau de substituição dos filmes leva a um aumento na solubilidade, por aumentar o caráter hidrofílico destes filmes quando comparados ao controle.

5.2.10 Propriedades mecânicas de tração dos filmes produzidos por casting

As propriedades mecânicas podem ser consideradas as mais restritivas para os filmes de amido, pois, estes materiais devem apresentar resistência à ruptura, à abrasão e devem ser flexíveis para adaptar-se a possíveis deformações sem se romper. Estas propriedades dependem fortemente da formulação e do processo de obtenção. A adição de plastificantes torna os filmes de amido mais flexíveis, pois, reduzem as forças inter-moleculares e aumentam a mobilidade das cadeias de polímero, diminuindo também a temperatura de transição vítrea (T_g). (GALDEANO et al., 2009^a; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Dentre as propriedades de tração mais estudadas estão a resistência máxima à tração, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade ou de Young (MERCÍ et al., 2019).

A resistência ou a tensão a ruptura (MPa) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura; o alongamento (%) é a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova no teste e o seu comprimento inicial, baixos valores de implicam em filmes frágeis; e o módulo de Young (MPa), é uma medida fundamental, é a relação entre a tensão de tração e a deformação elástica, cuja resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e linearmente proporcional à tração imposta, o módulo é um indicativo da rigidez do filme, isto é, a rigidez do filme aumenta quando o módulo de Young também aumenta (GALDEANO et al., 2009^b; MERCÍ, 2013).

Na Tabela 17 encontram-se os valores observados para as propriedades mecânicas dos filmes produzidos por casting. O filme que apresentou a maior resistência máxima a tração (Teste Tukey, $p \leq 0,05$) foi o FCMAC e os filmes

que apresentaram as menores resistências foram o FCCEC e todos os filmes reticulados (FCCER, FCMAR e FCMIR).

Os filmes FCMAR, FCMIC e FCMIR apresentaram maiores valores de alongamento na ruptura (%) enquanto os filmes FCMAC, FCCEC e FCCER apresentaram os menores valores. Com base nestes resultados, os três primeiros se mostraram menos frágeis do que os três últimos citados.

Tabela 17: Propriedades mecânicas dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por casting

Amostra	Resistência máxima a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
FCCEC	3,385 ± 0,197 ^{b, c}	36,670 ± 1,929 ^b	32,841 ± 4,227 ^b
FCCER	3,379 ± 0,614 ^{b, c}	31,003 ± 2,419 ^b	36,779 ± 9,378 ^b
FCMAC	6,585 ± 1,075 ^a	42,893 ± 2,631 ^b	128,884 ± 28,999 ^a
FCMAR	2,077 ± 0,116 ^c	75,642 ± 5,588 ^a	34,501 ± 24,552 ^b
FCMIC	4,640 ± 0,229 ^b	70,365 ± 4,858 ^a	41,958 ± 5,743 ^b
FCMIR	2,527 ± 0,183 ^c	76,865 ± 12,487 ^a	15,394 ± 1,582 ^b

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey, $p \leq 0,05$). FCCEC- Filme por *casting* de amido ceroso controle; FCCER- Filme por *casting* de amido ceroso reticulado; FCMAC- Filme por *casting* de amido de mandioca controle; FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIC- Filme por *casting* de amido de milho controle; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado. Fonte: O próprio autor.

O filme que se apresentou mais rígido (Tabela 17), com base no módulo de Young (Teste Tukey, $p \leq 0,05$) foi o FCMAC e os demais filmes mostraram menores médias não diferindo significativas entre si. A reticulação do filme de amido de mandioca (FCMAR) o tornou mais flexível, indicando que esta modificação melhorou esta propriedade mecânica.

Os filmes produzidos a partir de amido ceroso, tanto FCCEC e quanto o FCCER, mostram todas as propriedades mecânicas aqui estudadas mais precárias do que os preparados com os demais amidos. Este comportamento,

provavelmente, se deve ao amido ceroso ser constituído predominantemente por amilopectina. De acordo com Mali et al. (2005^a) a estrutura ramificada da amilopectina geralmente leva a filmes com propriedades mecânicas precárias.

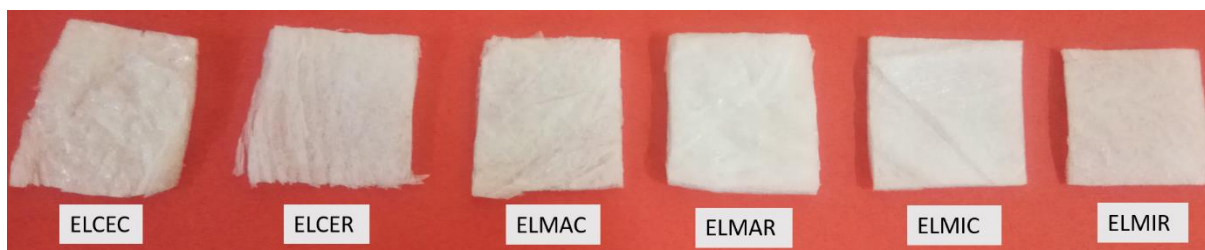
Estes resultados para os filmes de amido ceroso podem ainda estar relacionados as características do amido e do material obtido, como a cristalinidade. Pelos difratogramas (Figura 30: Difratogramas dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por *casting*- Seção 5.2.2) observou-se que esses se apresentaram mais amorfos do que os filmes produzidos com amido de mandioca e de milho.

5.3 Produção das espumas de amido produzidas por liofilização

As formulações das espumas de amido produzidas por liofilização (4.5 Produção das espumas de amido produzidas por liofilização), se processaram homogeneamente na formação do gel para a preparação das espumas. Assim como observado para a produção dos filmes por *casting* (Seção 5.2 Produção dos filmes de amido por *casting*), a solução filmogênica do amido ceroso era menos viscosa quando comparada a do amido de milho, o que está em concordância com a massa molar viscosimétrica (Seção 5.1.2 Massa molar viscosimétrica (\bar{M}_v) dos amidos) e também após a reticulação a solução se tornou mais viscosa.

Em todas as formulações de espumas os materiais produzidos foram homogêneos. As espumas produzidas com o amido ceroso, ELCEC e ELCER, não se apresentaram (Figura 43) de forma contínua em sua extensão. As espumas de amido de milho, ELMIC e ELMIR, foram as mais contínuas, esse fenômeno foi associado a relação amilose/ amilopectina de cada amido (Seção 5.1.1 Teor de amilose), quanto maior o teor de amilose mais contínua foram as espumas produzidas.

Figura 41: Imagem obtida das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização



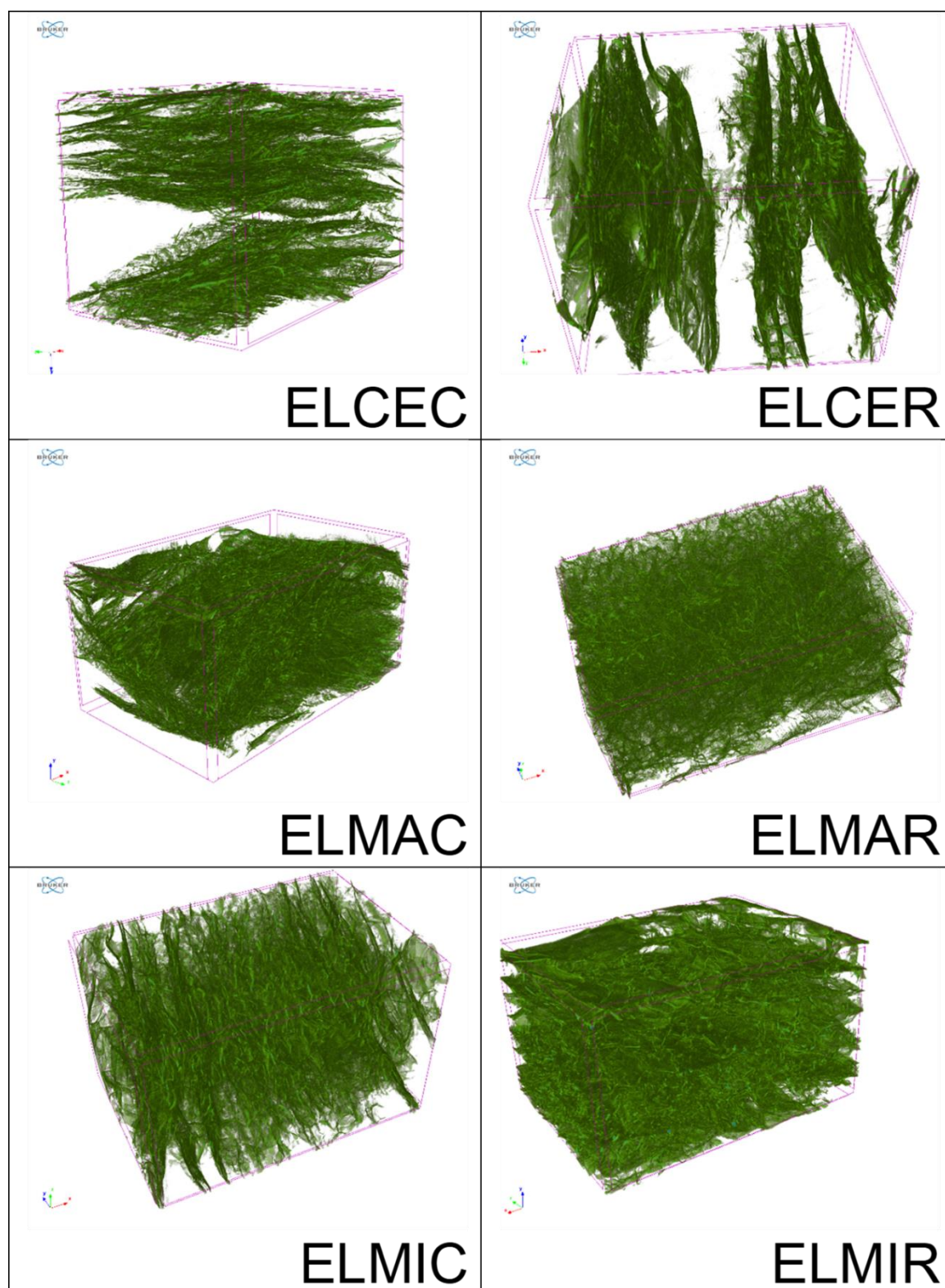
ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

As espessuras das espumas foram variáveis mesmo colocando o mesmo volume de solução filmogênica nas placas de petri. As espessuras, em média, para as ELCEC e ELCER foram de 2,531mm e 1,924mm, respectivamente; para as ELMAC e ELMAR de 1,388mm e 1,355mm, respectivamente; para as ELMIC e ELMIR e 2,458mm e 1,899mm, respectivamente. As espumas produzidas a partir do amido de milho foram as mais espessas. As espumas reticuladas se mostraram menos espessas do que suas respectivas espumas controles.

5.3.1 Microtomografia das espumas de amido liofilizadas

As imagens obtidas pela microtomografia para espumas estão na Figura 44. Todas as formulações de espumas apresentaram aspecto característico para este tipo de material. Para as espumas ELCEC e ELCER observou-se a falta de continuidade da matriz, isto confirma o que se verificou macroscopicamente conforme relatado no item 5.3 (Produção das espumas de amido produzidas por liofilização).

Figura 42: Imagens de microtomografia das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização



ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

As espumas produzidas com os amidos de mandioca e milho apresentaram (Figura 44) matrizes mais contínuas do que as produzidas com o ceroso, conforme já explanado essa característica pode ser justificada devido ao teor de amilose/ amilopectina de cada amido, o alto conteúdo de amilopectina leva a espumas menos contínuas. Essa contribuição insatisfatória também foi observada no item 5.2.2 (Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes produzidos por *casting*) para os filmes de amido ceroso produzidos por *casting*.

Os dados obtidos pela análise de microtomografia para as espumas estão na Tabela 18. Não foi possível estabelecer uma relação da porosidade total das matrizes para o teor de amilose e amilopectina. A reticulação causou uma pequena diminuição na porosidade sobre as amostras ELCER e ELMIR em comparação aos seus respectivos controles.

Tabela 18: Dados obtidos pela análise de microtomografia para as espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização.

Amostra	Volume de poros fechados (mm ³)	Poros fechados (%)	Volume de poros abertos (mm ³)	Poros abertos (%)	Porosidade total (%)
ELCEC	0,00	0,00	10,89	94,35	94,35
ELCER	0,00	0,07	6,45	91,89	91,90
ELMAC	0,00	0,01	18,62	91,60	91,60
ELMAR	0,00	0,00	12,00	92,79	92,79
ELMIC	0,00	0,01	11,94	92,66	92,66
ELMIR	0,01	0,10	54,03	89,40	89,41

ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

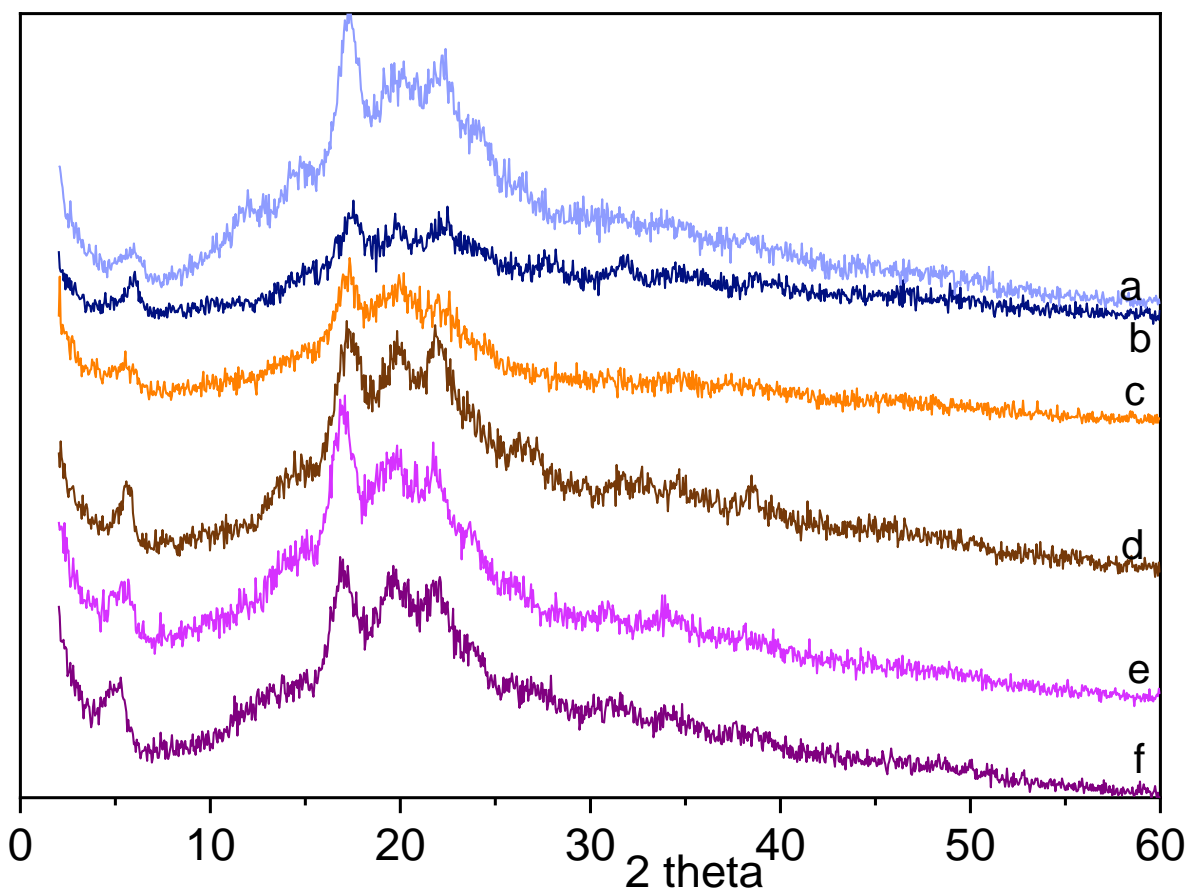
Com base nos dados obtidos pela análise de microtomografia na Tabela 22, observou-se que tanto o volume e a porcentagem de poros fechados foram menores do que para os poros abertos. O processo de produção das espumas

foi satisfatório, pois, gerou espumas com porosidade total acima de 89,41498%. A porosidade obtida neste trabalho para as espumas foi maior do que as observadas por Margarita et al. (2006) para espumas de amido e alginato que foi de 88%.

5.3.2 Difração de raios-X (DRX) das espumas produzidas por liofilização

Para todas as formulações de espumas de amido foram observadas, a partir da comparação entre os difratogramas destas (Figura 45) com as dos amidos nativos (Figura 20 – Seção 5.1.4), redução de cristalinidade pela diminuição da intensidade dos picos cristalinos característicos para os polimorfos de amido, prevalecendo o amorfismo nas amostras, assim como foi verificado para as formulações de filmes produzidos por *casting* (Seção 5.2.2).

Figura 43: Difratomogramas das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização



a: ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; b: ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; c: ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; d: ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; e: ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; f: ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Os três amidos nativos (Figura 20 – Seção 5.1.4) foram classificados como polimorfo do tipo A, entretanto, após o processamento para a obtenção das espumas (Figura 45) em todas as formulações foram verificados os desaparecimentos de alguns picos característicos para este polimorfo, assim como foram observados o mesmo fenômeno para os filmes produzidos por *casting* (Seção 5.2.2) Os picos ausentes foram em $2\theta = 15^\circ$ e o duplo em $2\theta = 17,10^\circ$ e $18,05^\circ$, deste duplo e prevaleceu apenas o pico cristalino em torno de $2\theta = 17,3^\circ$ característico do polimorfo A.

O aparecimento de picos característicos para o polimorfo do tipo B foram notados para todas as formulações de espuma, por volta de $2\theta = 5,5^\circ$ e 22° , indicando que houve a transformação do polimorfo A para o polimorfo do tipo C,

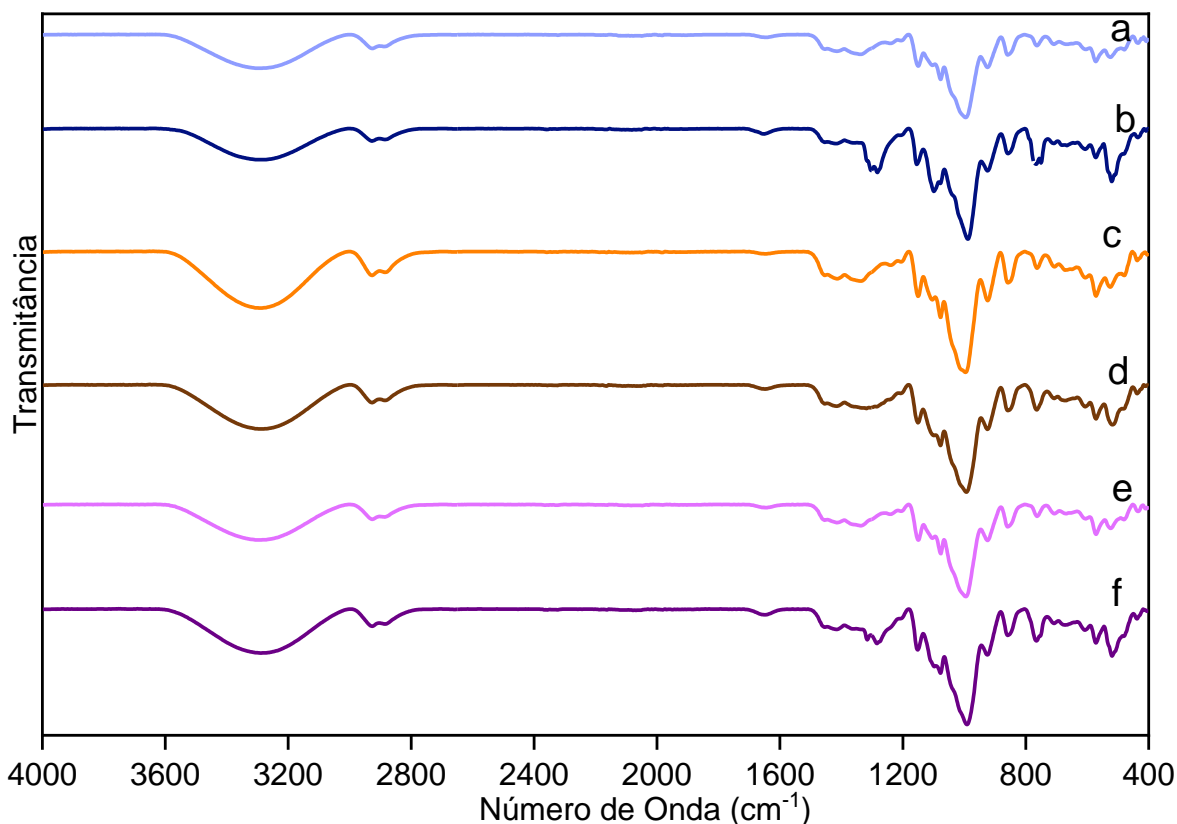
semelhante ao observado para filmes produzidos por *casting* (Seção 5.2.2). Para todas as formulações também foi verificado o pico característico do polimorfo V por volta de $2\theta = 19,8^\circ$ e pequena reflexão em $2\theta = 13^\circ$, exceto para as ELCEC e ELCER produzidas com amido ceroso, devido à ausência de amilose conforme já explanado anteriormente. A formação de cristais do tipo V foi possível nestas espumas devido as condições de gelatinização do amido (BADER; GÖRITZ 1994).

Nos difratogramas das espumas não foram possíveis estabelecer conexões com base na intensidade e formação de novos picos para a reação de reticulação aplicadas nos materiais, isto pode ser associado a baixa concentração de TMPT nas amostras e, ainda, indicio de que o sal possa ter interagido completamente com a matriz polimérica, isto já era esperado, pois, causou a amorfização dos filmes (LI et al. 2009; REN et al., 2017).

5.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR-ATR) das espumas produzidas por liofilização

Para os espectros de FT-IR-ATR das espumas (Figura 46) observou que as bandas são semelhantes às dos amidos nativos (Figura 21– Seção 5.1.5) e para os filmes produzidos por *casting* (Figura 31– Seção 5.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR-ATR) dos filmes produzidos por *casting*). Como já explanado na Seção 5.1.4 a adição de glicerol não altera as bandas características do amido e foram verificadas as seis bandas principais de amido em todas as formulações de espuma.

Figura 44: Espectros de FT-IR-ATR das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização



ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

As bandas em números de onda em 1647 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} (estrutura cristalina) e 1022 cm^{-1} (estrutura amorfa) que são associadas e afetadas pela cristalinidade do amido (CYRAS; ZENKLUSEN; VAZQUEZ, 2006; SOLANO; GANTE, 2014) essas bandas se mostraram de forma mais expressiva (Figura 42) nas espumas reticuladas do que nas espumas controles, isto indica que o reticulante pode ter influenciado na cristalinidade das espumas reticuladas.

As espumas ELCER e ELMIR apresentaram bandas entre $1290\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ mais definidas do que suas respectivas espumas controles, essas bandas são atribuídas a fosfato orgânico (alongamento de $\text{P}=\text{O}$) (COATS, 2006). Essas bandas nestas espumas foram atribuídas ao processo de reticulação com TMPT.

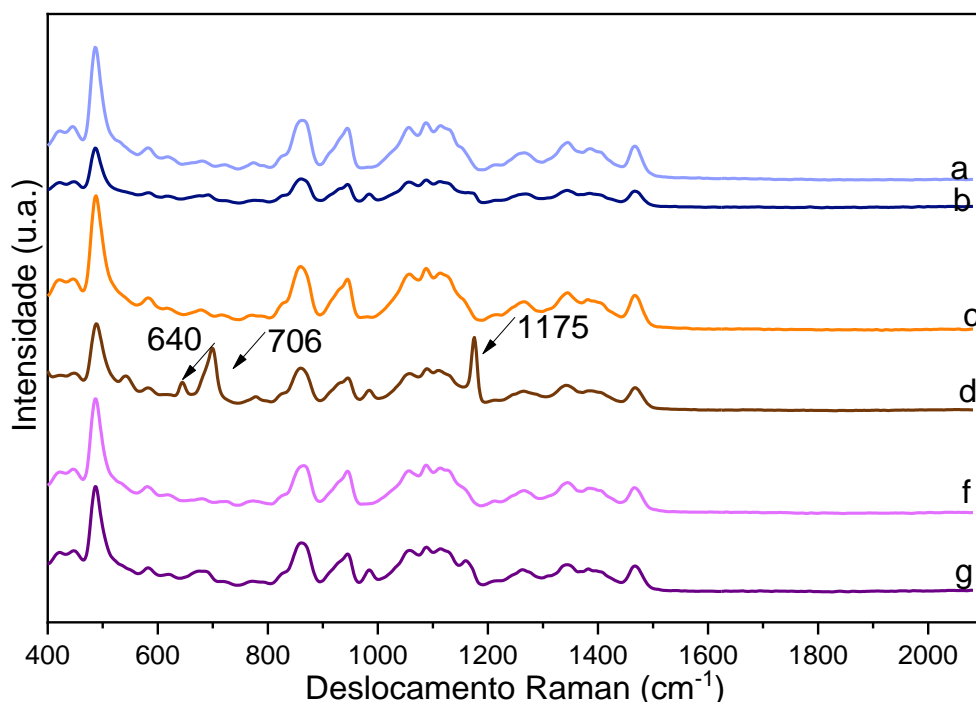
Entretanto, para a ELMAR não foi possível verificar diferenças notórias para essas bandas em comparação ao seu controle.

5.3.4 Espectroscopia Raman das espumas produzidas por liofilização

As bandas características de carboidrato no espectro Raman, como já explanado Seção 5.2.4 (Espectroscopia Raman dos filmes produzidos por *casting*) estão presentes entre 1500-1200 cm^{-1} para as vibrações da deformação de grupos com simetria local, como HCH, e as vibrações do CH, grupo OH. (MATHLOUTHI; KOENIG, 1986).

Para as espumas de amido liofilizadas verificou-se bandas de Raman (Figura 47) fortes próximas a 490 cm^{-1} (modo esquelético do anel de piranose), atribuídas ao grau de polimerização em polissacarídeos (KIZIL; IRUDAYARAJ, 2006; VANDENABEELE et al. 2000). Essa banda foi mais intensa nas espumas controles do que nas reticuladas, o que indica a redução do grau de polimerização após a reticulação. Não foi possível associar o teor de amilose com a intensidade desta banda como foi feita na Seção 5.2.5 (Espectroscopia Raman dos filmes produzidos por *casting*), pois, o processo de obtenção das espumas pode ter interferido de forma notória nas estruturas das cadeias da amilose e da amilopectina.

Figura 45: Espectros de Raman das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização



ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

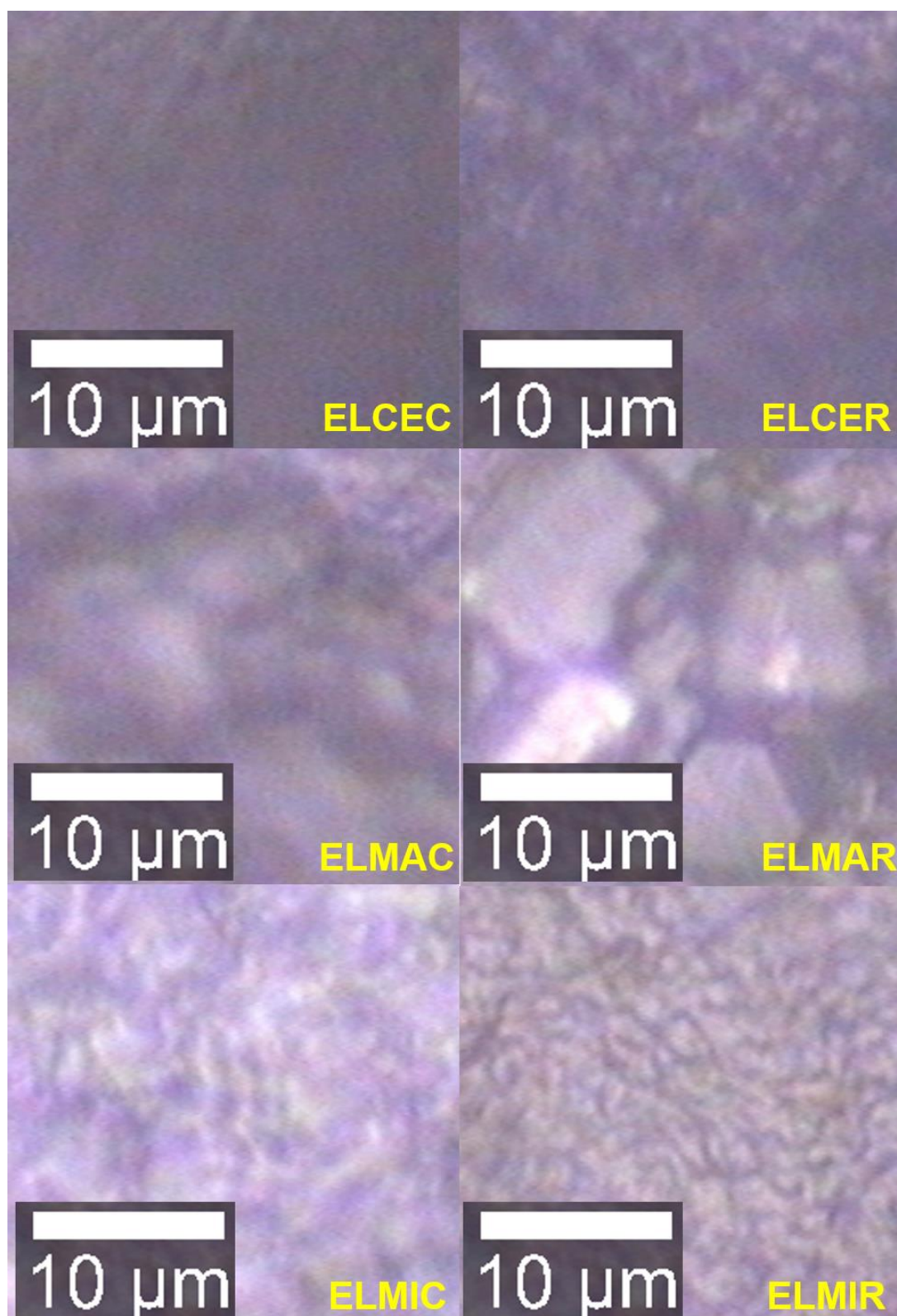
As espumas também apresentaram outras bandas de amido com menor intensidade, sendo elas a próxima a 580 cm^{-1} (modo esquelético do anel de piranose), 858 cm^{-1} (estiramento de C1-H, CH₂), 943 cm^{-1} (modo de vibração esquelético da ligação α -1,4 glicosídica, COC), 1048 cm^{-1} (estiramento de CO) 1081 cm^{-1} (deformação de COH), 1115 cm^{-1} (alongamento de CO e estiramento de COH), 1267 cm^{-1} (Modo relacionado com CH₂OH de cadeia lateral), 1338 cm^{-1} (estiramento de COH e torção de CH₂), 1395 cm^{-1} (deformação de CH₂, CH e COH) e 1466 cm^{-1} (estiramento de CH₂) (CAEL; KOENIG; BLACKWELL, 1973; KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHARAMAN, 2002). A banda em 943 cm^{-1} foi menos intensa na ELCEC do que nas demais e as em 1081 cm^{-1} e 1338 cm^{-1} foram menos intensas em ELCER do que nas demais espumas.

Nas espumas reticuladas foram observadas bandas pouco intensas que associadas ao uso do TMPT, em 982 cm^{-1} (vibração assimétrica de alongamento COP). As bandas características pouco intensas e mais definidas de ligações POP e

OPO vinculadas a um polímero foram notadas em 640 cm^{-1} também foram para as ELMAR e ELMIR e em 706 cm^{-1} e 1175 cm^{-1} foram visíveis apenas na ELMAR (indicadas no texto) (GARCÍA-TEJEDA et al. 2016; GHULE; MURUGAN; CHANG, 2001; NARAYANAN; NAIR; MENON, 2015).

A presença das bandas características do fósforo nas formulações ELCEC e ELMIR é um indicativo de que o TMPT interagiu durante o processamento com a matriz polimérica. A maior intensidade das bandas em 640, 706 e 1175 na espuma ELMAR (Figura 48) está associada à cristais do sal reticulante em sua superfície não processado na amostra.

Figura 46: Imagens obtidas pela espectroscopia Raman das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização

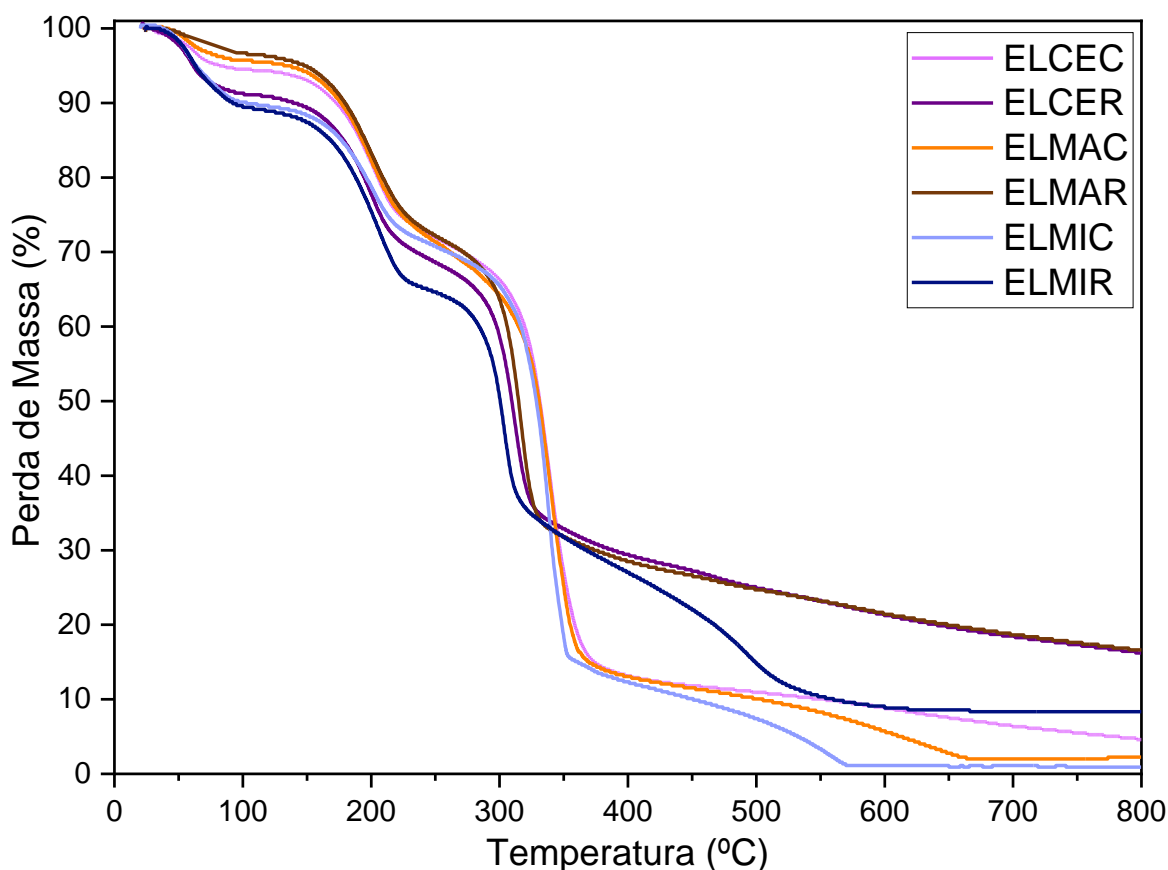


ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

5.3.5 Análise termogravimétrica (TGA) das espumas produzidas por liofilização

Nas figuras 49 e 50 estão as curvas das análises termogravimétricas (TGA) e as curvas das derivadas das análises termogravimétricas (DTGA) para as espumas produzidas por liofilização, respectivamente. O primeiro evento observado para a degradação térmica destes materiais foi a perda de massa em 150 °C que foi entre 5,04 e 12,63% (Tabela 23) onde os filmes reticulados apresentaram maior perda de massa do que seus respectivos controles. Essas perdas de massa são associadas a saída de água e outros compostos voláteis (Seção 5.1.6).

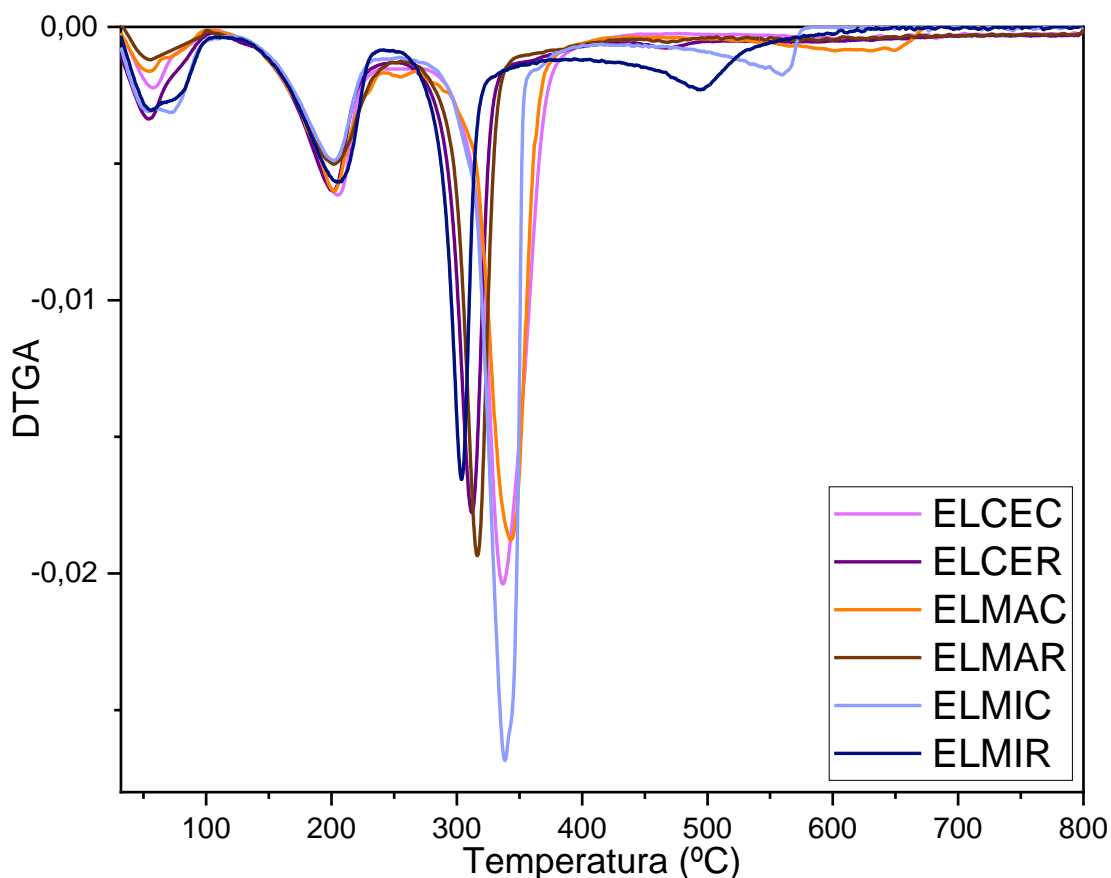
Figura 47: Curvas de TGA das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização



ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Um evento de degradação térmica foi observado (Figuras 49 e 50) entre 160 °C e 230 °C com perda de massa entre 15,05% e 20,46% (Tabela 19), este evento foi associado a degradação térmica da fase rica em glicerol (JARAMILLO et al., 2016; LÓPEZ-RUBIO et al., 2007). Para os filmes produzidos por *casting* (Seção - 5.2.6 Análise termogravimétrica (TGA) dos filmes produzidos por *casting*) não foi verificado este evento de degradação do glicerol devido ao tipo de processamento e a quantidade aplicada de 33% enquanto para as espumas foi de 44% e também por se tratar de espumas possuem características distintas.

Figura 48: Curvas de DTGA das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização



ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

As espumas controles apresentaram maior $T_{m\acute{a}x}$, quando comparados com os respectivos amidos nativos e filmes compactos. O processo de produção destas espumas contribuiu de forma positiva para se aumentar a dificuldade de degradação destes materiais.

Ao se comprar a T90 das espumas controles com suas respectivas reticuladas observou-se uma queda nas temperaturas, que foi associada ao reticulante TMPT, assim como foi observado para os filmes produzidos por *casting* neste trabalho e por outros autores (DAS et al., 2010; GHOSH; DASTIDAR; NETRAVALI, 2013).

Tabela 19: Dados obtidos das curvas de TGA e DTGA para as espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização

Amostra	T90 (°C)	Perda de massa (%) a 150 °C	Perda de massa (%) entre 160- 230 °C	$T_{m\acute{a}x}$	Massa residual (%) a 800 °C
ELCEC	172	7,01	18,16	337	4,59
ELCER	135	10,76	16,86	312	16,21
ELMAC	176	5,78	19,83	346	2,26
ELMAR	180	5,04	19,14	316	16,62
ELMIC	102	11,69	15,05	338	0,89
ELMIR	90	12,63	20,46	304	8,33

ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

O amido ceroso foi o que produziu espumas com menores $T_{m\acute{a}x}$ (Tabela 23) e as com maiores foram as produzidas com o amido de mandioca. Conforme explanado na Seo 5.1.6 este comportamento está associado a composição de amilose e amilopectina em cada amido e em razão de que as interaes de glicerol-amilopectina não são as mesmas que as interaes de glicerol-

amilose, pois, a amilopectina sendo altamente ramificada e não interage tão fortemente com o glicerol como a amilose (GUTIÉRREZ et al., 2015).

Foi verificado que as espumas produzidas com amido ceroso e mandioca apresentaram maior estabilidade térmica do que os filmes produzidos (Tabela 12: Dados obtidos das curvas de TGA e DTGA para as amostras dos filmes FCCEC, FCCER, FCMAC, FCMAR, FCMIC e FCMIR produzidos por *casting* – Seção 5.1.6) tanto para os controles quanto para os reticulados, já os materiais produzidos com amido de milho que obtiveram valores próximos.

Os picos observados nas DTGA (Figura 50) entre 490-650 °C para as amostras de espumas pode ser o indicio de que houve alguma interação mais forte entre os componentes que aumentou a $T_{máx}$ (TEH; WU, JUAN; 2014; ZHANG; CUI; XU, 2015; ZHU et al., 2017).

A massa residual (%) a 800 °C (Tabela 23) foi maior para as espumas reticuladas do que para as espumas controles, isto já esperado devido ao reticulante, conforme já citado, pois, o TMPT não se decompõe completamente nesta temperatura. O amido de milho foi o que gerou espumas com menor massa residual. Ao se comparar os filmes e as espumas, estas apresentaram menor massa residual, isto, pode ser associado a estrutura das espumas por ser mais porosas a queima pode ter sido mais homogênea.

5.3.6 Cinética de sorção de água das espumas produzidas por liofilização

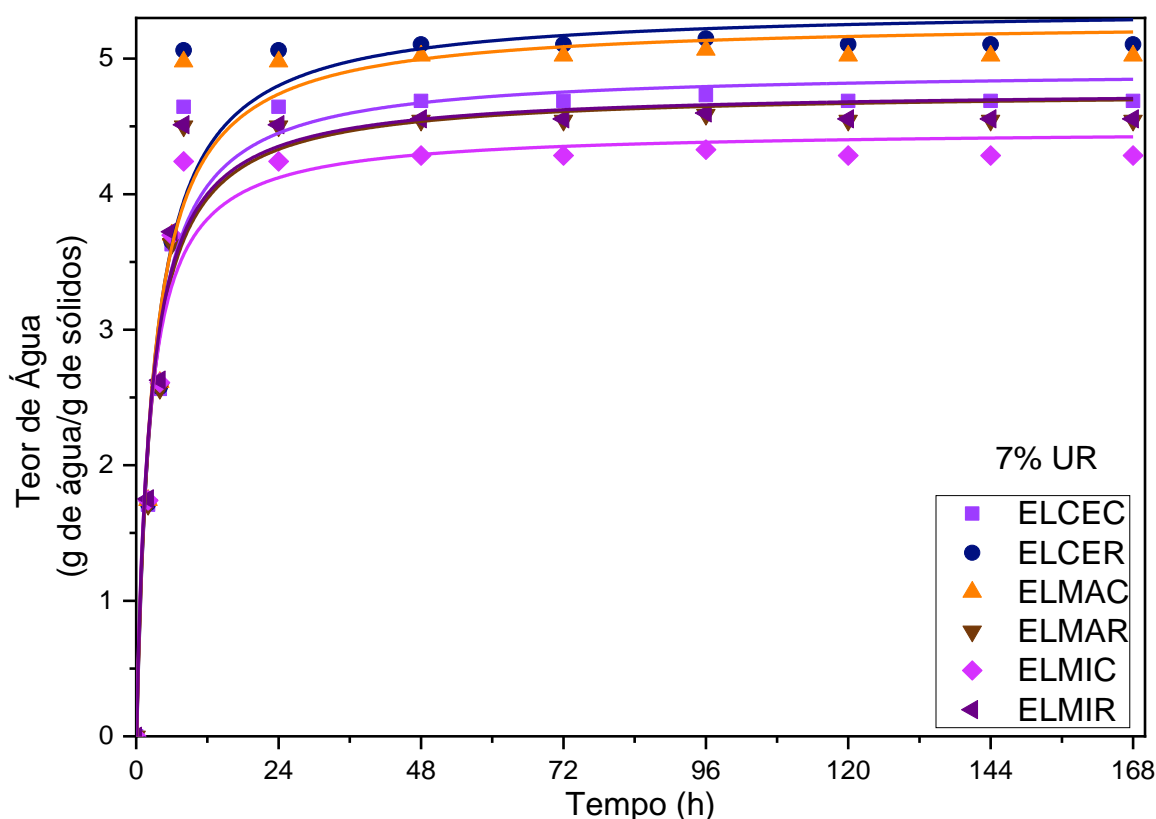
Para os dados obtidos para a cinética de sorção de água das espumas (Figuras 51-56) foram observados um maior ganho de massa para os materiais em 12 horas de ensaio nas UR menores de 7% e 33%, 24 horas para as de 43% e 58% e 72 horas para as maiores de 75% e 83%. Após esses períodos foram verificados o estado de equilíbrio para as amostras.

O comportamento das espumas dentro de cada UR também foi distinto, como observado para os filmes compactos no item 5.2.7 (5.2.7 Cinética de sorção de água dos filmes produzidos por *casting*). Na UR de 7% as espumas ELCER e ELMAC apresentaram maior sorção e a ELMIC apresentou a menor. Já para as URs de maior umidade, 33%, 43%, 58%, 75% e 83%, foram verificadas que

as espumas reticuladas apresentaram maior sorção de água do que seus respectivos controles.

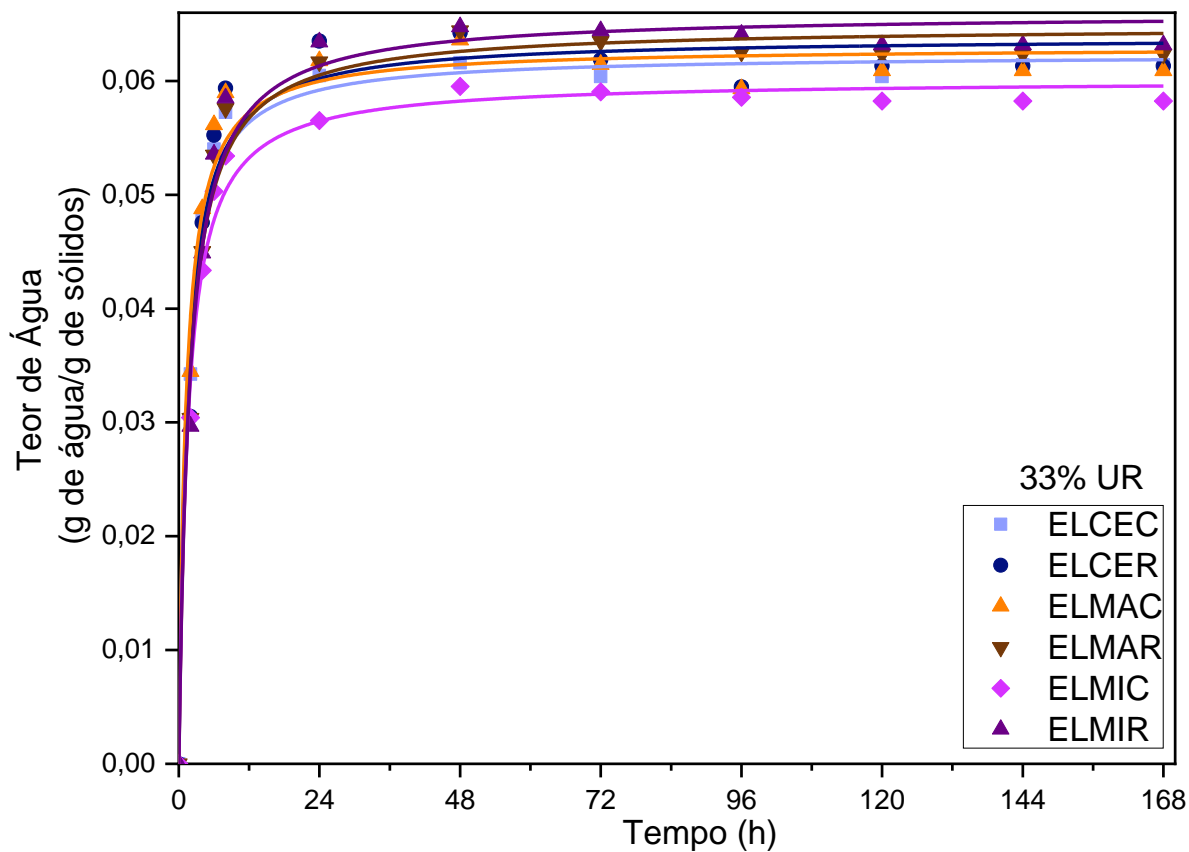
O fenômeno observado de maior sorção para as espumas reticuladas também se deve ao maior número de sítios para interação com a água nestes materiais devido ao processo de reticulação com introdução de grupamento fosfato pelo TMPT, conforme já discutido para os filmes compactos. As espumas apresentaram maior sorção de água do que os filmes produzidos por *casting*, este fenômeno foi possível devido ao método de obtenção das espumas, onde porosidade das espumas proporcionou uma maior superfície de contato no material levando a essa maior sorção.

Figura 49: Cinética de sorção de água na UR de 7% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



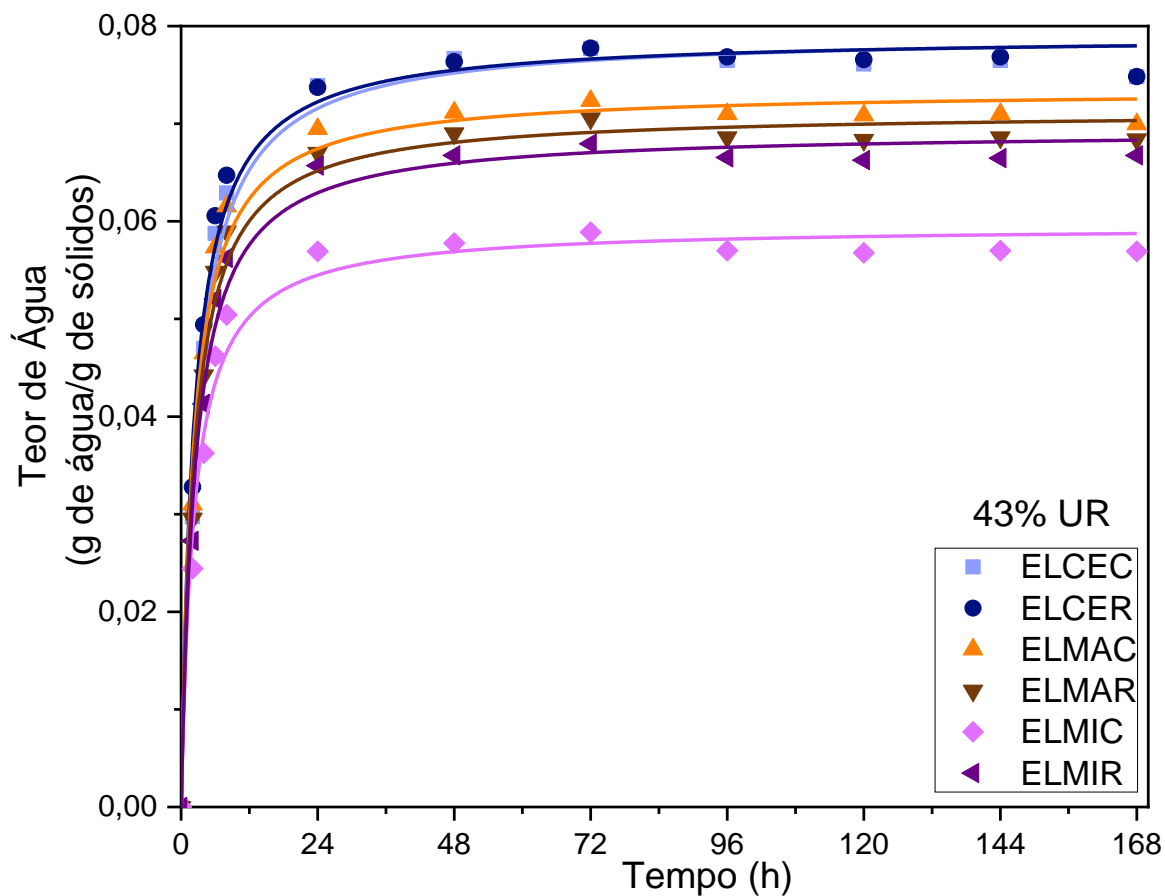
ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Figura 50: Cinética de sorção de água na UR de 33% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



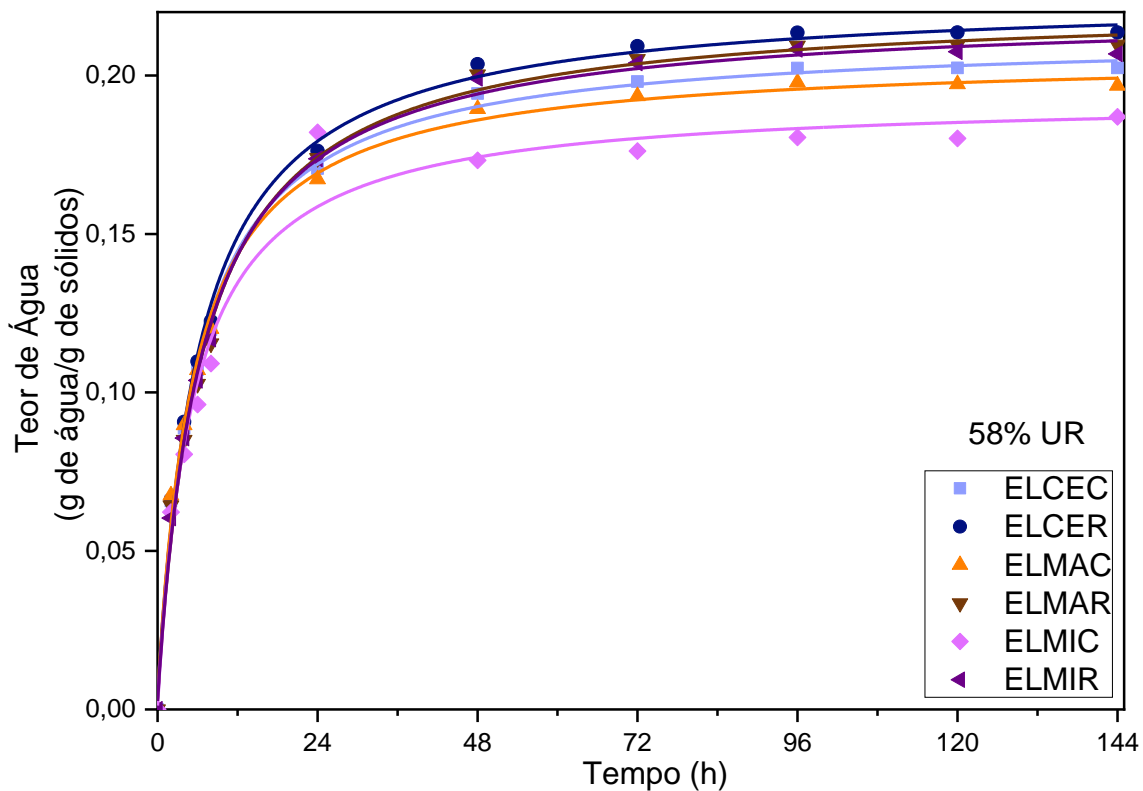
ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Figura 51: Cinética de sorção de água na UR de 43% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



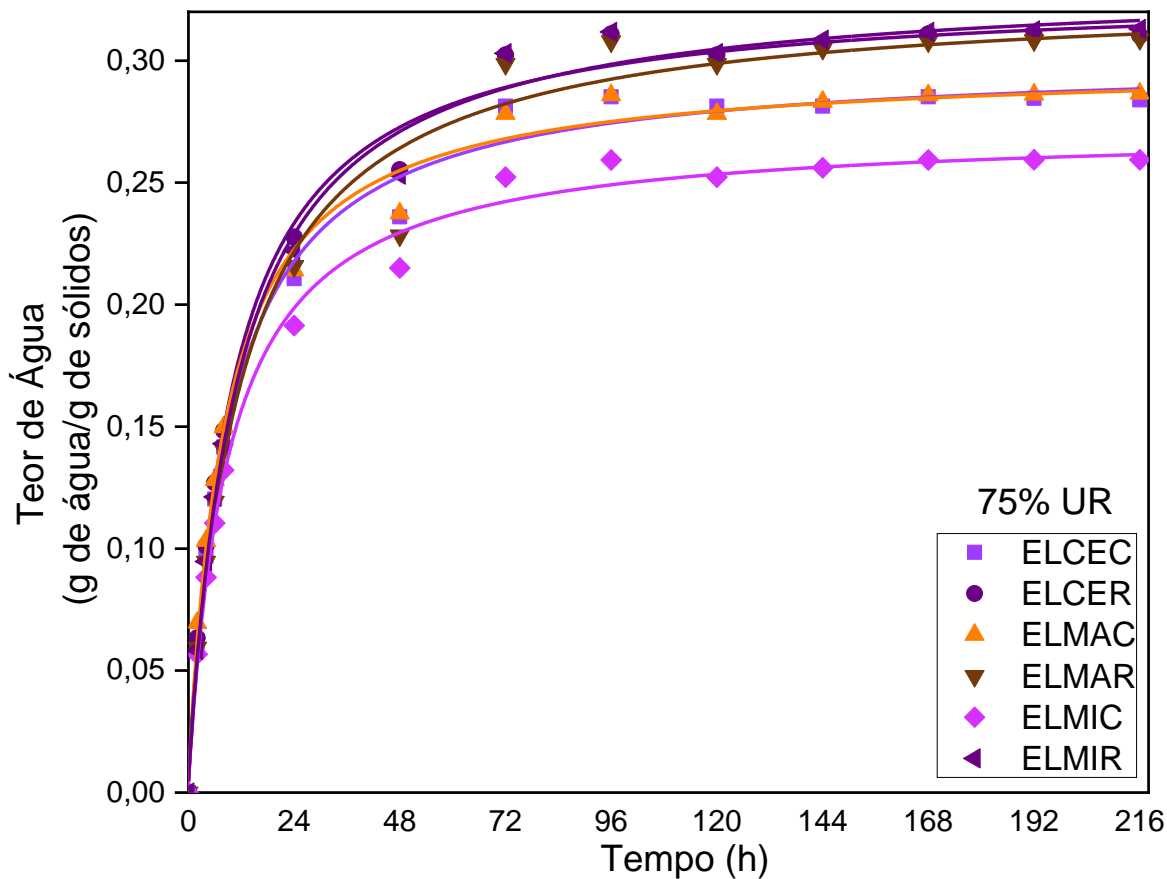
ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Figura 52: Cinética de sorção de água na UR de 58% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



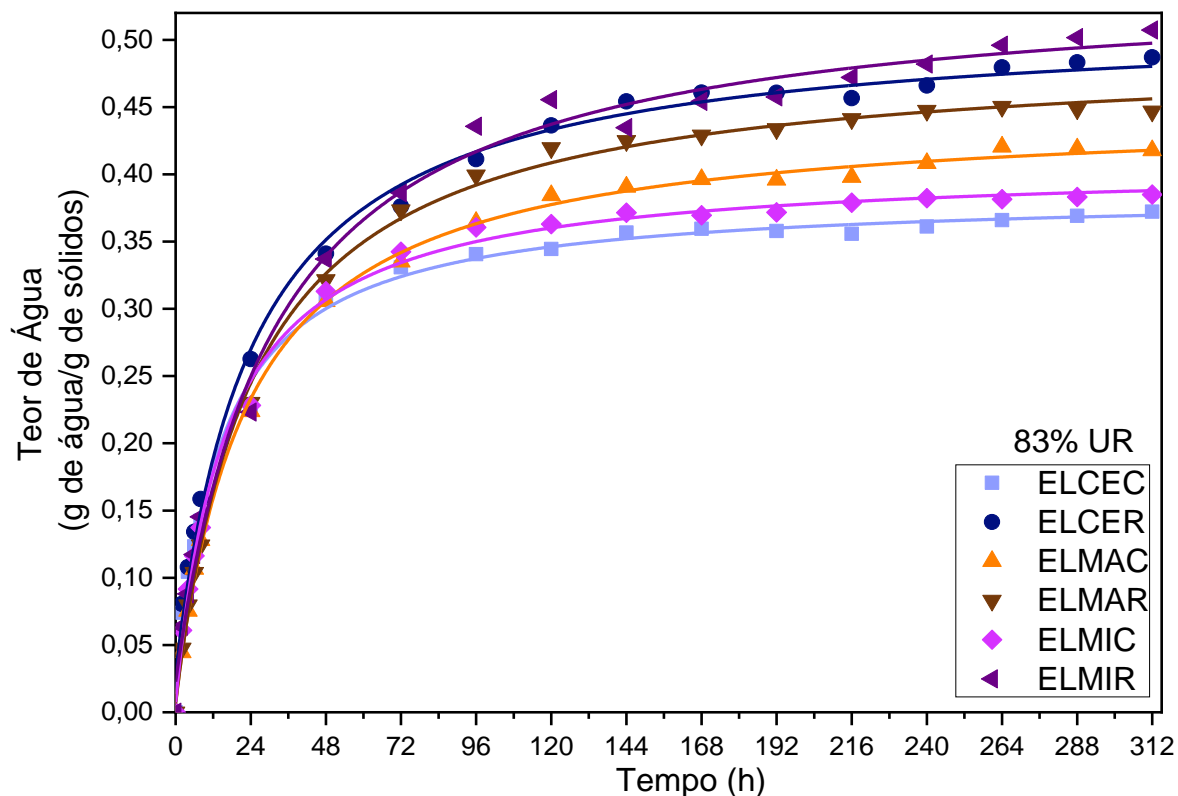
ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Figura 53: Cinética de sorção de água na UR de 75% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Figura 54: Cinética de sorção de água na UR de 83% das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de Peleg



ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Os dados experimentais (Tabelas 24 e 25) se ajustaram bem ao modelo de proposto por Peleg ($R^2 > 0,942$). Para a k_1 nas URs de 7%, 33%, 58% e 83% as espumas controles apresentaram menores valores do que seus respectivos reticulados. Foi verificado um aumento no valor da k_1 conforme aumentou-se as URs para todas as seis formulações de espumas. O que indica que conforme se aumenta a disponibilidade de moléculas de água para a sorção nos sítios ativos da espuma, maior o tempo que a água precisará para migrar dentro da matriz polimérica (CHAUDHARY; ADHIKARI; 2010). Isto confirma o que se observou nas curvas cinéticas (Figuras 46-51), quanto maior a UR mais tempo levou para atingir o equilíbrio nas formulações de espuma.

Tabela 20: Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização para as umidades de 7%, 33%, 58%, respectivamente.

7% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
ELCEC	0,000	0,489	0,198	0,949
ELCER	0,000	0,504	0,181	0,942
ELMAC	0,000	0,492	0,184	0,945
ELMAR	0,000	0,479	0,205	0,951
ELMIC	0,000	0,444	0,219	0,953
ELMIR	0,000	0,460	0,205	0,952
33% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
ELCEC	0,000	20,132	15,941	0,988
ELCER	0,000	22,163	15,470	0,969
ELMAC	0,000	18,843	15,758	0,979
ELMAR	0,000	25,794	15,263	0,985
ELMIC	0,000	25,352	16,512	0,990
ELMIR	0,000	26,680	14,981	0,983
43% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
ELCEC	-0,001	31,356	12,447	0,990
ELCER	0,000	27,896	12,513	0,991
ELMAC	0,000	28,454	13,451	0,989
ELMAR	0,000	30,672	13,867	0,990
ELMIC	0,000	36,168	16,569	0,984
ELMIR	0,000	34,155	14,239	0,989

ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Tabela 21: Parâmetros de ajuste do modelo de Peleg e os coeficientes de correlação das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização para as umidades de 58%, 75% e 83%, respectivamente.

58% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
ELCEC	0,003	27,670	4,774	0,997
ELCER	0,004	28,392	4,516	0,997
ELMAC	0,003	26,587	4,924	0,997
ELMAR	0,004	31,438	4,578	0,996
ELMIC	0,001	27,532	5,206	0,980
ELMIR	0,003	30,277	4,592	0,997
75% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
ELCEC	0,004	31,446	3,372	0,994
ELCER	0,005	30,835	3,088	0,995
ELMAC	0,006	28,729	3,415	0,994
ELMAR	0,008	37,331	3,133	0,987
ELMIC	0,004	33,896	3,726	0,995
ELMIR	0,004	33,803	3,049	0,995
83% de UR				
Amostra	m	k ₁	k ₂	R ²
ELCEC	0,014	38,643	2,686	0,996
ELCER	0,029	50,262	2,053	0,995
ELMAC	0,008	51,970	2,272	0,999
ELMAR	0,007	51,329	2,061	0,998
ELMIC	0,007	40,359	2,499	0,997
ELMIR	0,023	59,810	1,915	0,994

ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

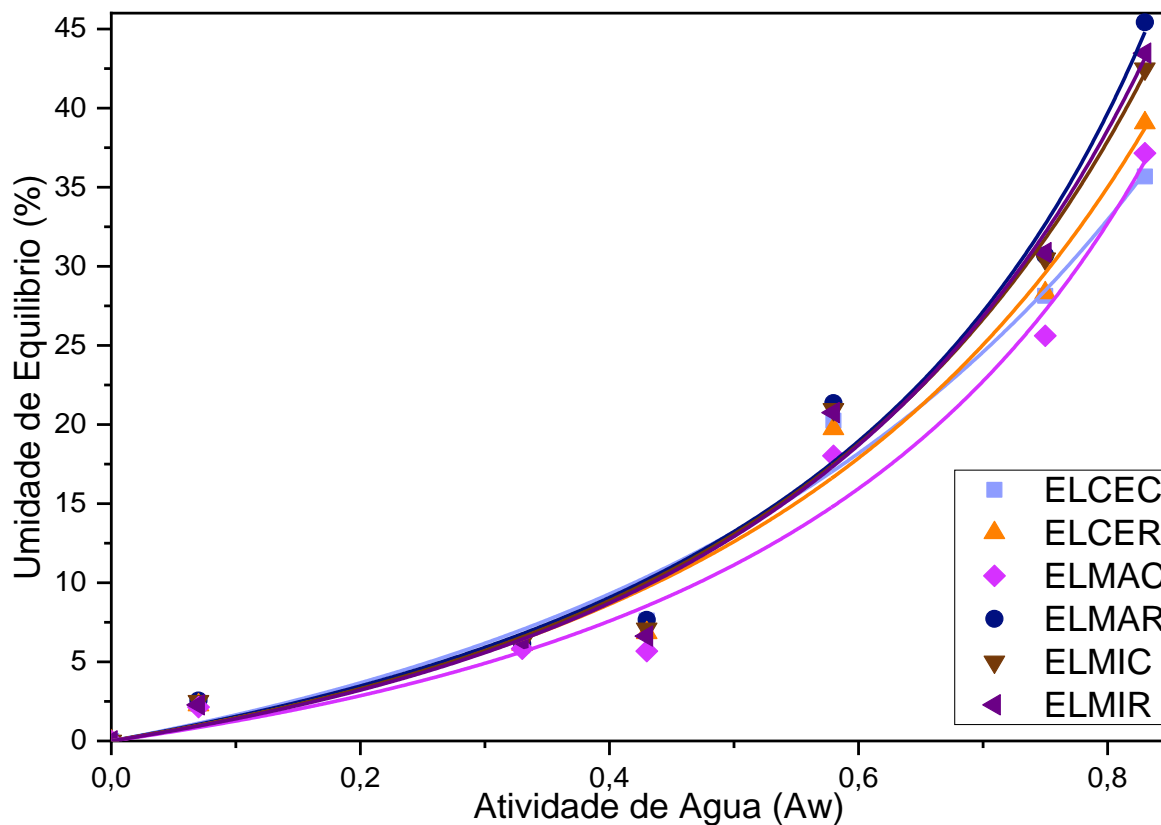
Para a k_2 observou-se que nas URs de 7%, 33%, 58%, 75% e 83% as espumas controles apresentaram maiores valores do que seus respectivos reticulados, apenas em 43% os controles mostraram menores valores, exceto para as espumas de milho nesta UR. Ao se variar as URs de 7% a 83% foi observado em todas as formulações um aumento dos valores dessa constante em 33% e 43% e a partir de 58% uma diminuição. Os valores mais baixos indicam que nessas URs ocorre maior interação molecular e capacidade de sorção do material (CHAUDHARY; ADHIKARI, 2010).

Com base nos valores de k_2 observados em todas as umidades analisadas, verifica-se um indício de que quando há um aumento na UR no ensaio aumenta a capacidade de sorção de água das amostras. Isto já era esperado, tendo em vista o aumento na porosidade do material influenciou na capacidade de sorção dos mesmos. As espumas reticuladas terem apresentado menores valores de k_2 do que seus respectivos controles, sugere que o processo de reticulação aumenta a capacidade sorativa das espumas.

5.3.7 Isotermas de sorção de água das espumas produzidas por liofilização

As curvas das isotermas de sorção de água das espumas produzidas por liofilização estão na Figura 55 e os parâmetros calculados a partir do modelo de GAB e os seus coeficientes de correlação estão na Tabela 22. Nas curvas de isoterma para todas as amostras de espuma, assim como para os filmes produzidos por *casting* (item 5.2.8 Isotermas de sorção de água dos filmes produzidos por *casting*), foi observado um aumento na umidade de equilíbrio (%) conforme aumenta a A_w , e também foi observada a forma sigmoideal nas curvas, conforme já explanado é típico para isoterma do tipo II característica de materiais de amido (MUSCAT et al., 2013; PENG et al., 2007; PERDOMO et al., 2009).

Figura 55: Isoterma de sorção de água das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de GAB.



ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

As amostras de espuma apresentaram (Figura 55) umidades de equilíbrio bem próximas até 33% de UR, a partir de 43% as espumas reticuladas mostraram maior umidade de equilíbrio em comparação as espumas controles. Esse aumento na umidade de equilíbrio (%) conforme aumenta a A_w também foi observado para os filmes compactos.

Para a constante C (Tabela 22) a espuma que apresentou maior valor foi a ELCER e o menor valor foi a ELCEC, para os amidos de mandioca e milho observou-se que após a reticulação do material eles apresentaram menores valores em comparação aos seus respectivos controles, isto indica que a reticulação diminuiu o calor de sorção da primeira camada para esses amidos e o fenômeno inverso foi observado para as espumas produzidas a partir do amido ceroso.

Tabela 22: Parâmetros de ajuste do modelo de GAB e os coeficientes de correlação das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização

Amostra	c	k	m ₀	R ²
ELCEC	0,048	0,510	612,477	0,982
ELCER	0,757	0,832	22,063	0,984
ELMAC	0,061	0,591	358,892	0,984
ELMAR	0,049	0,615	423,273	0,984
ELMIC	0,521	0,765	28,195	0,980
ELMIR	0,051	0,634	381,640	0,984

ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Para o parâmetro K, energia de interação das moléculas adsorvidas nas multicamadas, observou-se após a reticulação das espumas dos amidos ceroso e de mandioca o valor de K aumentou e para a espuma do amido de milho aconteceu o inverso, conforme já explanado estes valores são independentes da composição da amostra (COUPLAND et al., 2000; TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS, 2001). Para as espumas apenas as ELCER e ELMIC (Tabela 22) se aproximaram de 1 sugerindo que a água sorvida está estruturada nas camadas múltiplas das amostras (QUIRIJNS et al., 2005) estes resultados estão em concordância com o que era esperado, tendo em vista a porosidade das espumas.

As espumas controles ELMAC e ELMIC (Tabela 22) mostraram o parâmetro m₀, teor de umidade na monocamada (MCMINN; MAGEE, 1997), menor do que suas respectivas espumas reticuladas, isto é um indicativo de que após a reticulação destes materiais aumentou-se o número de sítios ativos para a ligação com a água. O fenômeno inverso foi visto para as espumas produzidas com amido ceroso, isto é um indicio de que a amilopectina tem influência na formação de sítios ativos e na reticulação.

Assim como foram observados na análise de cinética e isotermas de sorção de água para os filmes produzidos por *casting* (itens 5.2.7 Cinética de sorção de água dos filmes produzidos por *casting* e 5.2.8 Isotermas de sorção de água dos

filmes produzidos por *casting*), sugere que ao se reticular as espumas também se aumenta os sítios ativos para sorção de água.

5.3.8 Solubilidade em água das espumas produzidas por liofilização

Para as espumas ELCEC e ELCER (Tabela 23), ambas produzidas com amido ceroso, observou-se a desintegração após o período da análise, 24 horas. Entretanto, não se verificou a separação dos componentes, que fazem parte dos reagentes das espumas individualmente. Esta última observação também foi averiguada para as outras formulações de espumas.

Tabela 23: Solubilidade em água (%) das espumas ELCEC, ELCER, ELMAC, ELMAR, ELMIC e ELMIR produzidas por liofilização.

Amostra	Solubilidade em água (%)
ELCEC	35,126 ± 0,430 ^{ab}
ELCER	37,189 ± 4,381 ^a
ELMAC	33,285 ± 0,590 ^{ab}
ELMAR	37,086 ± 1,798 ^a
ELMIC	28,753 ± 0,839 ^b
ELMIR	35,968 ± 0,573 ^a

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey, $p \leq 0,05$). ELCEC- Espuma liofilizada de amido ceroso controle; ELCER- Espuma liofilizada de amido ceroso reticulada; ELMAC- Espuma liofilizada de amido de mandioca controle; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIC- Espuma liofilizada de amido de milho controle; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

A espuma ELMIC (Tabela 23) foi a que mostrou a menor média (Teste Tukey, $p \leq 0,05$). As espumas reticuladas foram as que apresentaram maiores médias significativas. Este aumento de solubilidade nos materiais reticulados também foram observados para os filmes produzidos por *casting* (item 5.2.10 Solubilidade em água (%) dos filmes produzidos por *casting*).

Foram também verificadas que a solubilidade das espumas

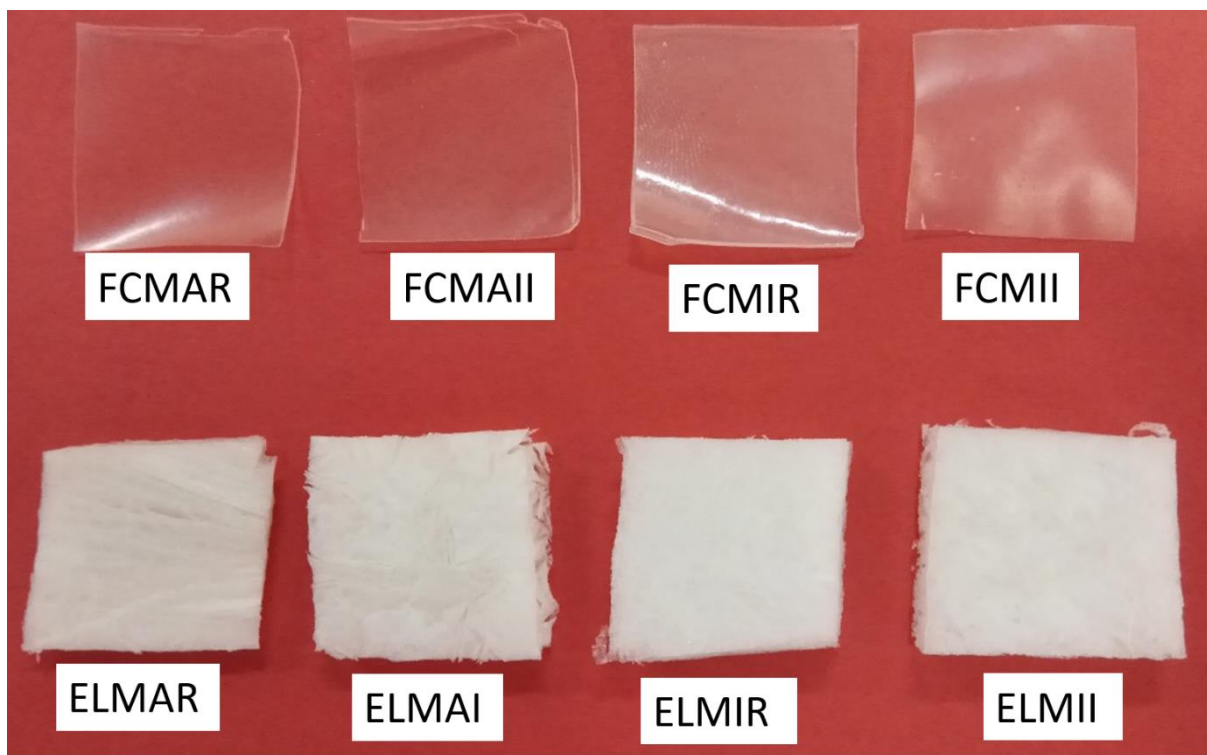
produzidas foram maiores do que as observadas para os filmes produzidos por *casting* (item 5.2.10 Solubilidade em água (%)) dos filmes produzidos por *casting*), isto já era esperado tendo em consideração a característica da porosidade das espumas.

5.4 Produção dos materiais com a incorporação do digluconato de clorexidina

A produção dos materiais incorporados não apresentou diferenças de processabilidade quando comparados aos materiais reticulados não incorporados. Vale ressaltar que os materiais produzidos com o amido ceroso não foram incorporados com digluconato de clorexidina devido a sua morfologia e suas características mecânicas.

A Figura 58 apresenta a imagem obtida dos materiais FCMAR, FCMAI, FCMIR-, FCMII, ELMAR, ELMAI, ELMIR e ELMII que confirma macroscopicamente que os materiais se mostraram homogêneos. Assim, como verificou-se que os materiais se mantiveram íntegros. (Figura 58).

Figura 56: Imagem obtida dos materiais FCMAR, FCMAI, FCMIR-, FCMII, ELMAR, ELMAI, ELMIR e ELMII

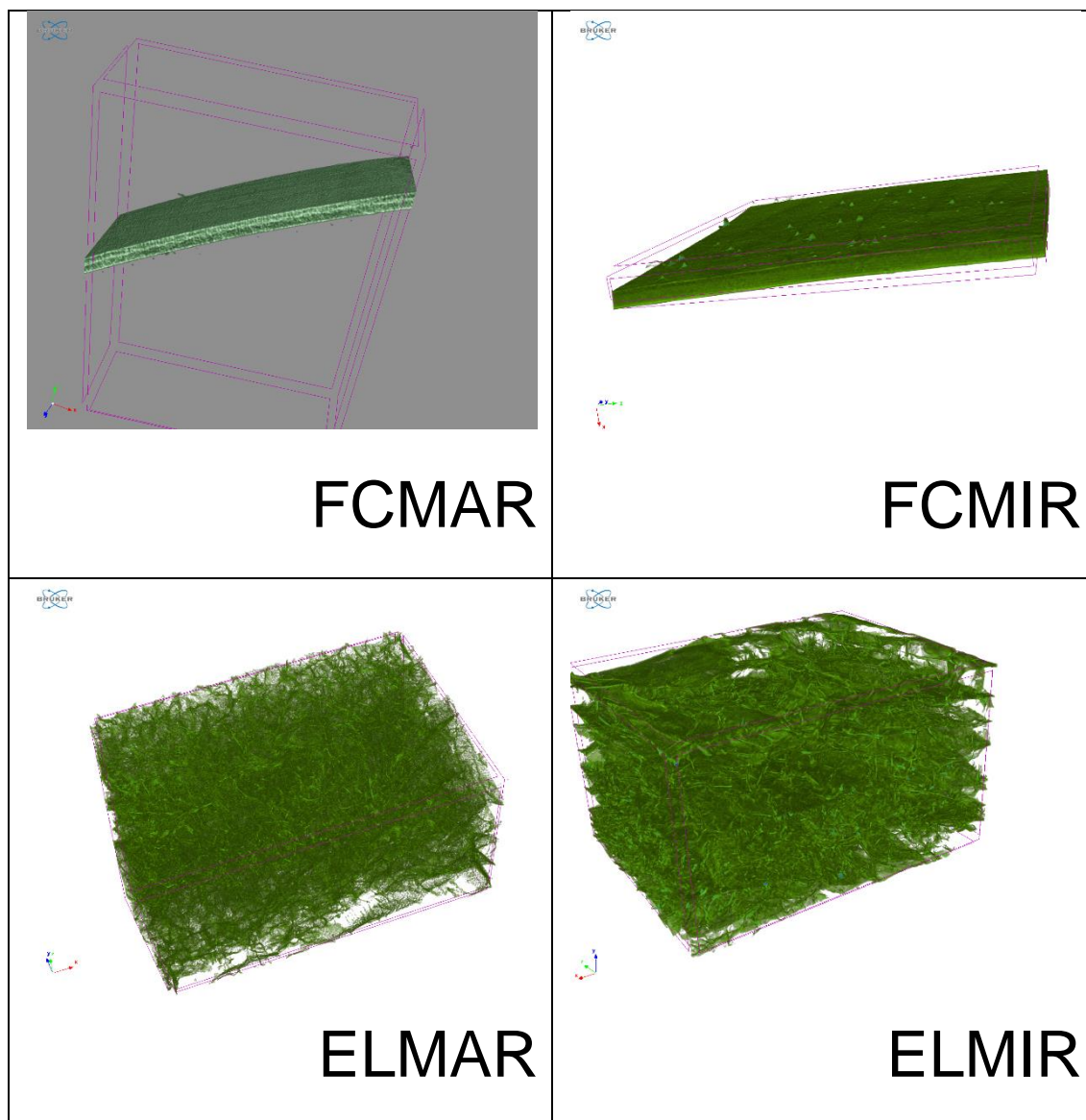


FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMAI- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado; FCMII- Filme por *casting* de amido de milho reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMAI- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada; ELMII- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina. Fonte: O próprio autor.

5.4.1 Microtomografia das espumas de amido liofilizadas

As imagens obtidas pela microtomografia para os filmes e as espumas estão na Figura 59. As formulações ELMAR e ELMIR apresentaram aspecto poroso característico para este tipo de material conforme já explanado no item 5.3.1 (Microtomografia das espumas de amido liofilizadas). Para os filmes FCMAR e FCMIR verificou-se uma estrutura mais compacta do que as observadas para as espumas, isto já era esperado devido a metodologia de produção empregada para cada material (Seção - 4.3 Produção dos filmes de amido por *casting* e Seção 4.5 Produção das espumas de amido produzidas por liofilização).

Figura 57: Imagens de microtomografia para os materiais FCMAR, FCMIR, ELMAR e ELMIR



FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Na Tabela 24 estão os dados obtidos pela análise de microtomografia para os filmes e as espumas. Notou-se que os filmes produzidos com amido de mandioca apresentam maior porosidade aberta quando comparados com aqueles produzidos pelo amido de milho, conseqüentemente os maiores volumes de poros abertos. Já para a porosidade fechada observou-se o inverso, do que o verificado para os poros abertos, as espumas e os filmes de amido de milho apresentaram o maior volume e poros fechados do os produzidos pela mandioca.

Tabela 24: Dados obtidos pela análise de microtomografia para os materiais FCMAR, FCMIR, ELMAR e ELMIR

Amostra	Volume de poros fechados (mm ³)	Poros fechados (%)	Volume de poros abertos (mm ³)	Poros abertos (%)	Porosidade total (%)
FCMAR	0,01	1,47	0,03	5,73	7,12
FCMIR	0,02	1,187	0,02	1,52	2,69
ELMAR	0,00	0,00	12,00	92,79	92,79
ELMIR	0,01	0,10	54,03	89,40	89,41

FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

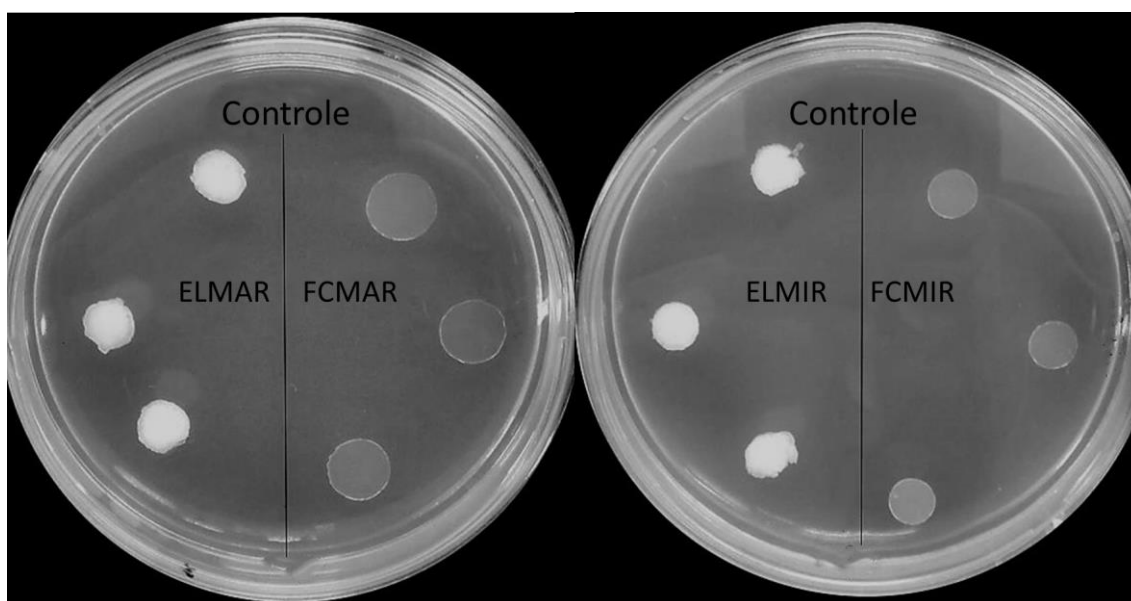
Para porosidade total foi possível verificar que para os filmes FCMAR e FCMIR a porosidade está bem abaixo do que as observadas para as espumas ELMAR e ELMIR. Com base nestes dados conclui-se que a porosidade aberta é a que tem maior influência nos valores de porosidade total dos materiais analisados pela técnica de microtomografia. O material mais poroso seria mais interessante para ser usado como adesivo transdérmico devido a maior superfície de contato entre o material incorporado e a pele do paciente. A porosidade obtida neste trabalho para as espumas foi maior do que as observadas por Margarita et al. (2006) para espumas de amido e alginato que foi de 88%.

5.4.2 Atividade Antibacteriana

Para avaliar a atividade antibacteriana das espumas e filmes incorporados com digluconato de clorexidina foram utilizadas as bactérias *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228 (Gram-Positiva), *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (Gram-Positiva) e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 (Gram-Negativa). Estas três bactérias são responsáveis por infecções cutâneas em queimados (BODEY et al. 1983; LBOUTOUNNE et al., 2002).

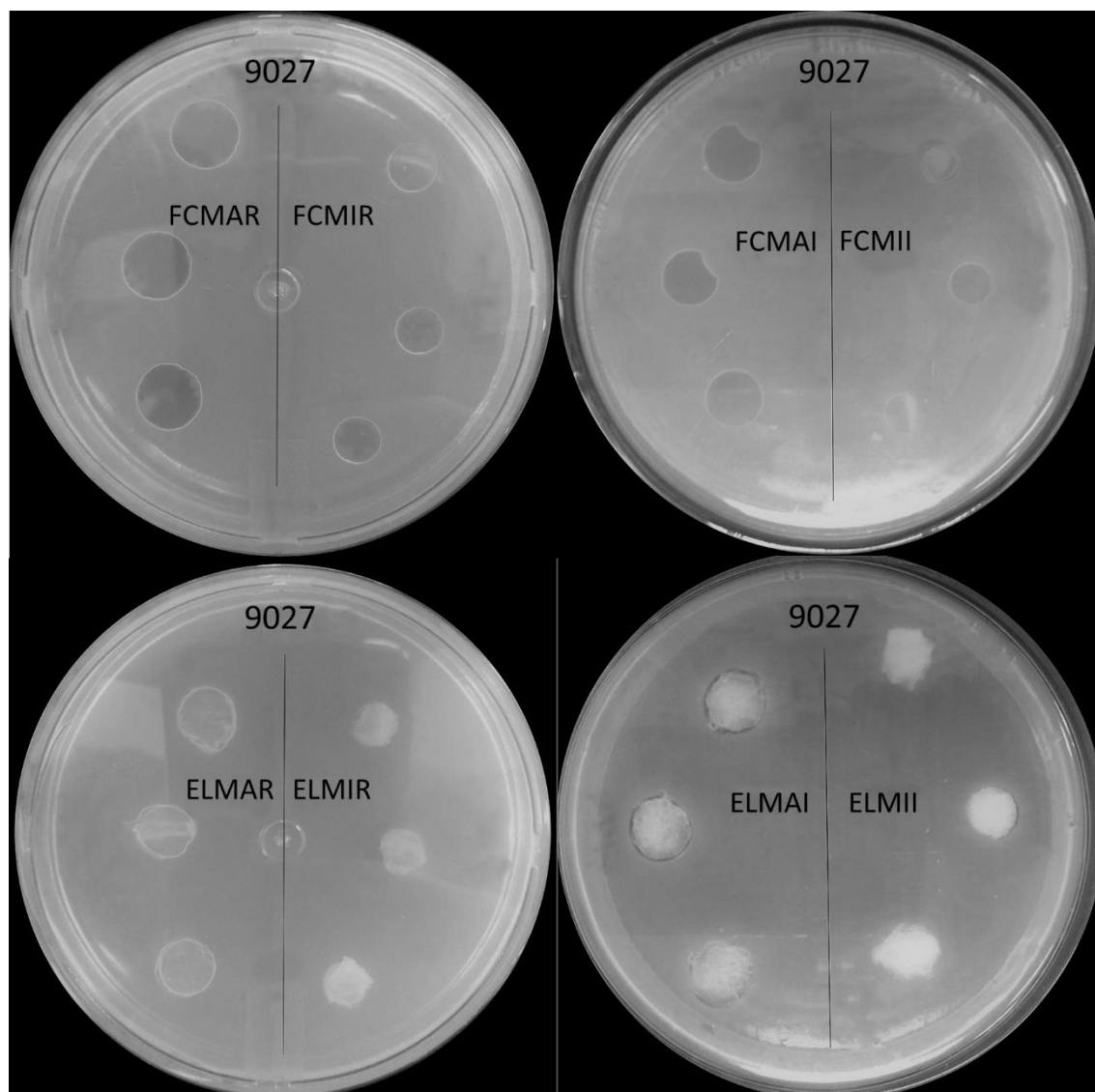
Os dados obtidos pela análise de atividade antibacteriana por inibição de halo para os materiais incorporados com digluconato de clorexidina estão na Tabela 25 e Figuras 58-61. Como pode-se observar na Figura 58 para os materiais inoculados sem microrganismos verificou-se que se obteve a esterilidade necessária para o ensaio sem influência de outros microrganismos que não era o foco da análise.

Figura 58: Imagens obtidas para os materiais em meio sem microrganismos



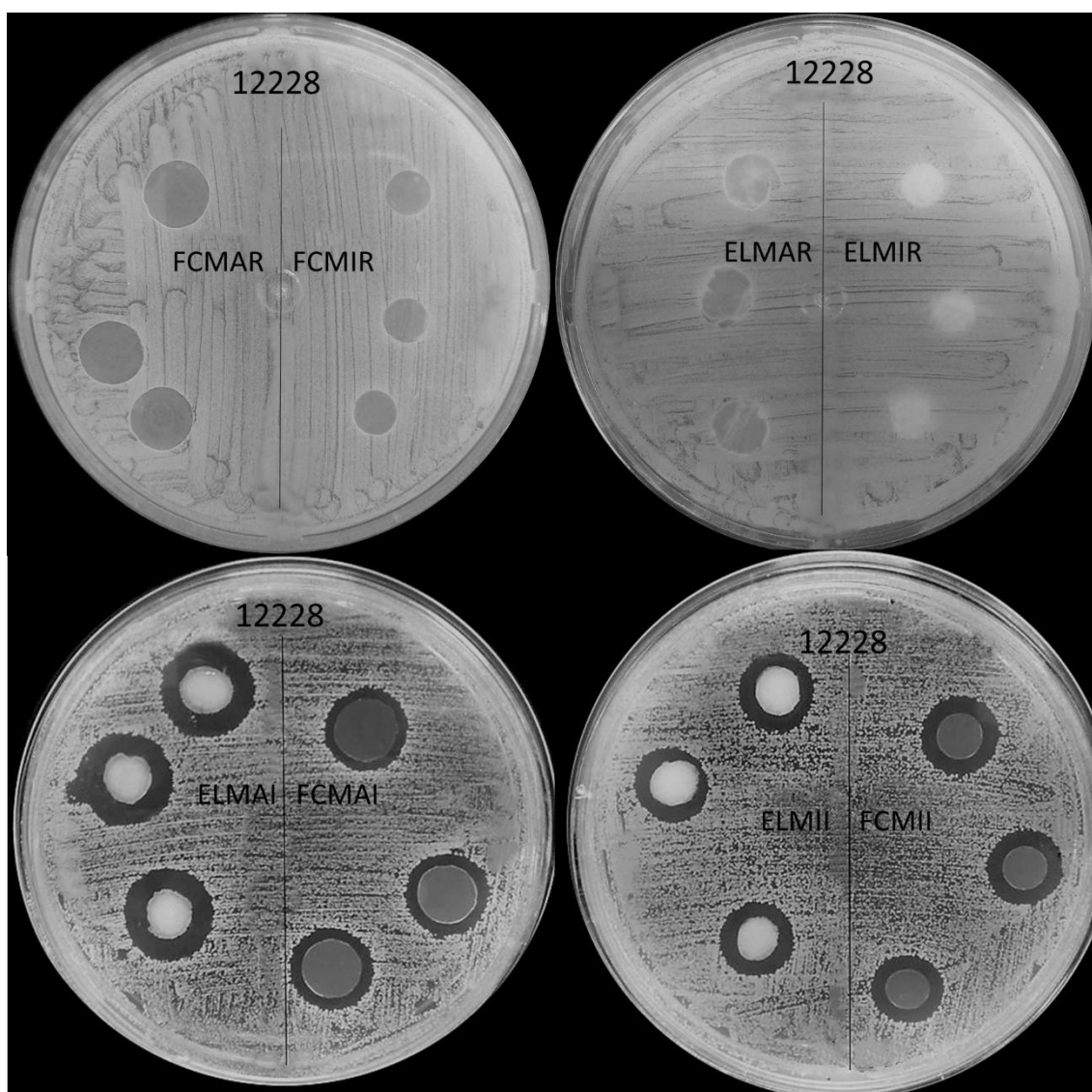
FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada. Fonte: O próprio autor.

Figura 59: Imagens obtidas para o meio de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027

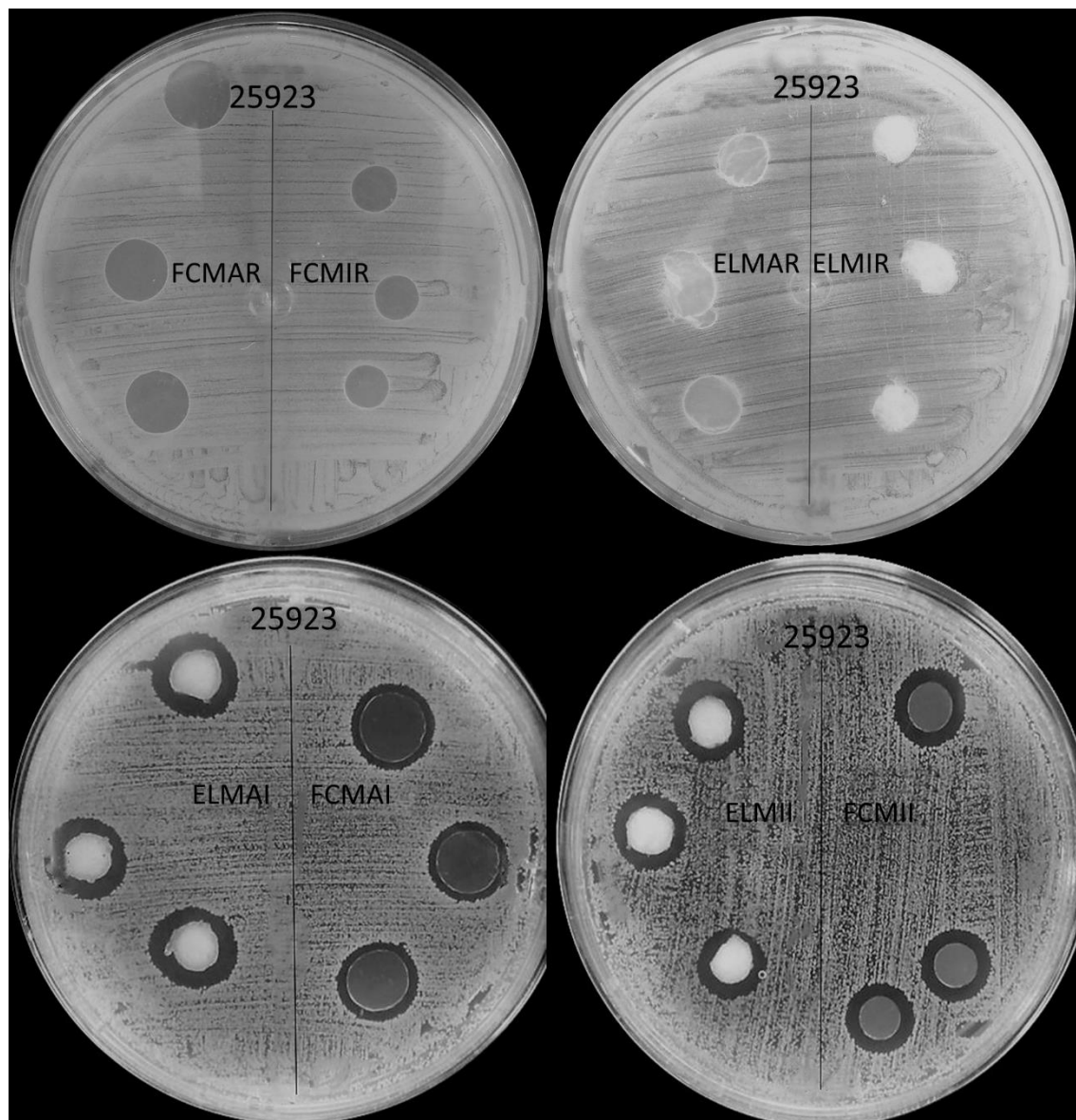


FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada; FCMAI- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; FCMII- Filme por *casting* de amido de milho reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; ELMAI- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina; ELMII- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina. Fonte: O próprio autor.

Figura 60: Imagens obtidas para o meio de *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228



FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada; FCMAI- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; FCMII- Filme por *casting* de amido de milho reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; ELMAI- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina; ELMII- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina Fonte: O próprio autor.

Figura 61: Imagens obtidas para o meio de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923

FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada; FCMAI- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; FCMII- Filme por *casting* de amido de milho reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; ELMAI- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina; ELMII- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina Fonte: O próprio autor.

Tabela 25: Dados obtidos pela análise de atividade antibacteriana por inibição de halo para os materiais FCMAI, FCMII, ELMAI e ELMII

Amostra	Bactéria		
	<i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC 12228	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027
FCMAI	15mm	11mm	Resistente
FCMII	14mm	11mm	Resistente
ELMAI	18mm	19mm	Resistente
ELMII	14mm	10mm	Resistente

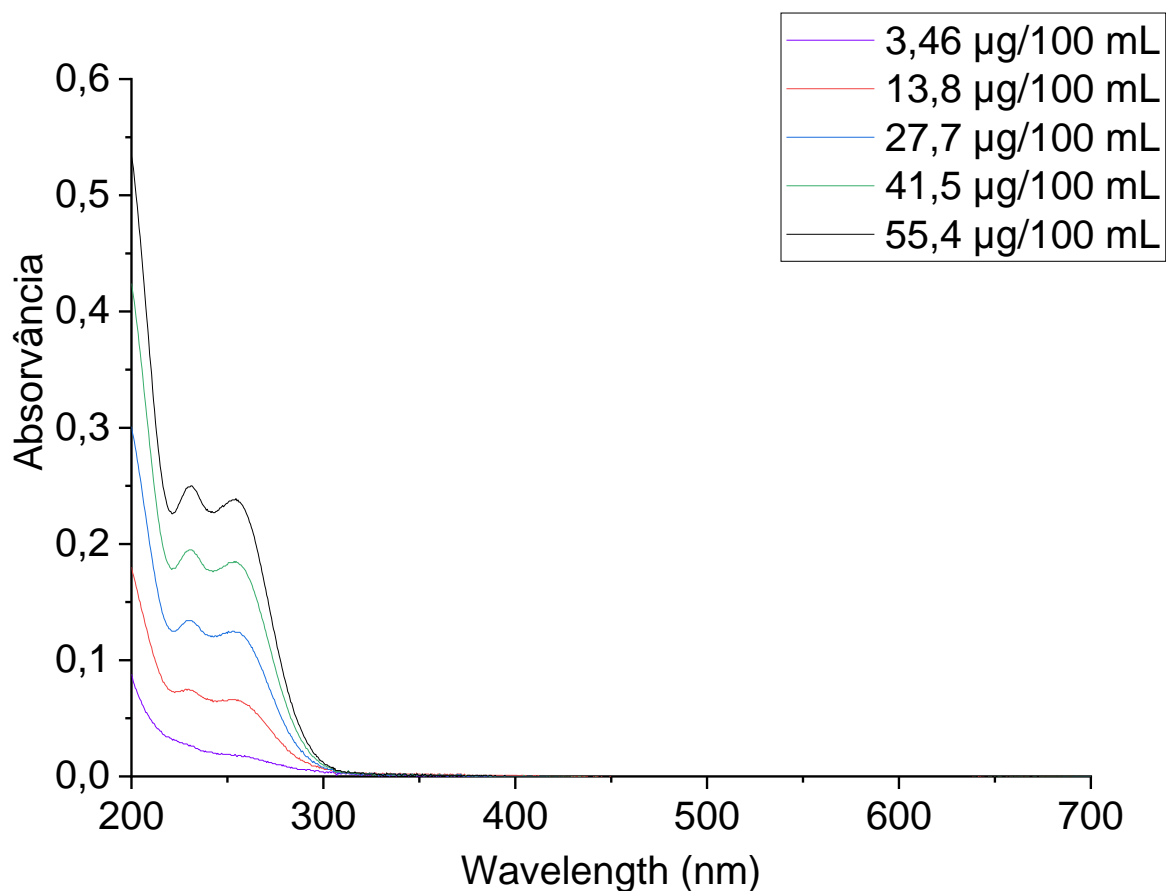
FCMAI- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; FCMII- Filme por *casting* de amido de milho reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; ELMAI- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina; ELMII- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina. Fonte: O próprio autor.

A *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 foi se mostrou resistente para todos os materiais incorporados com clorexidina, indicando que a ação da clorexidina sobre as bactérias Gram-negativas não é efetiva na concentração aplicada nos materiais. Semenoff et al. (2010) verificou a inibição de halo de 13mm do microrganismo com solução de 2% de clorexidina. Para a *Staphylococcus aureus* estes autores observaram a inibição de 15,81mm e neste trabalho para esta bactéria as inibições foram entre 14-18mm mostrando assim, que mesmo a clorexidina sendo incorporada em concentrações mais baixas nos materiais aqui produzidos ela foi efetiva. O ELMAI foi o que apresentou maior inibição à atividade microbiana.

5.4.3 Liberação de clorexidina *in vitro* dos materiais com incorporação do digluconato de clorexidina por ultravioleta na região do visível (UV-vis)

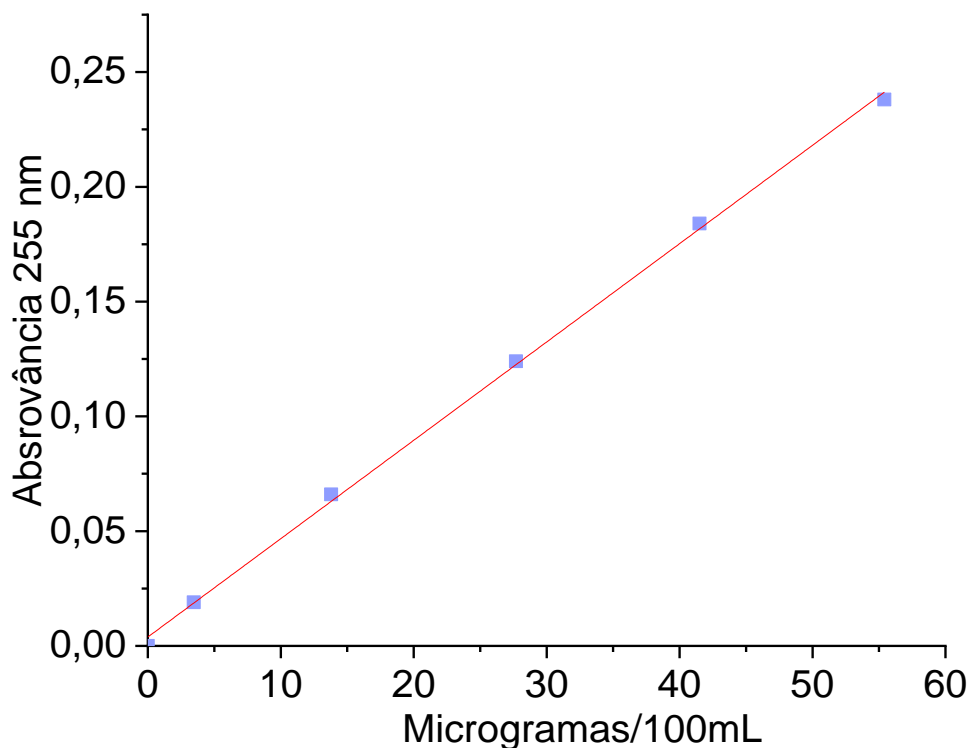
Na Figura 62 encontram-se os espectros obtidos para as soluções de clorexidina de 13,8; 7,7; 41,5; e 55,4 µg em 100 mL de água deionizada.

Figura 62: Espectros obtidos para as soluções de clorexidina de 13,8; 7,7; 41,5; e 55,4 μg em 100 mL de água deionizada



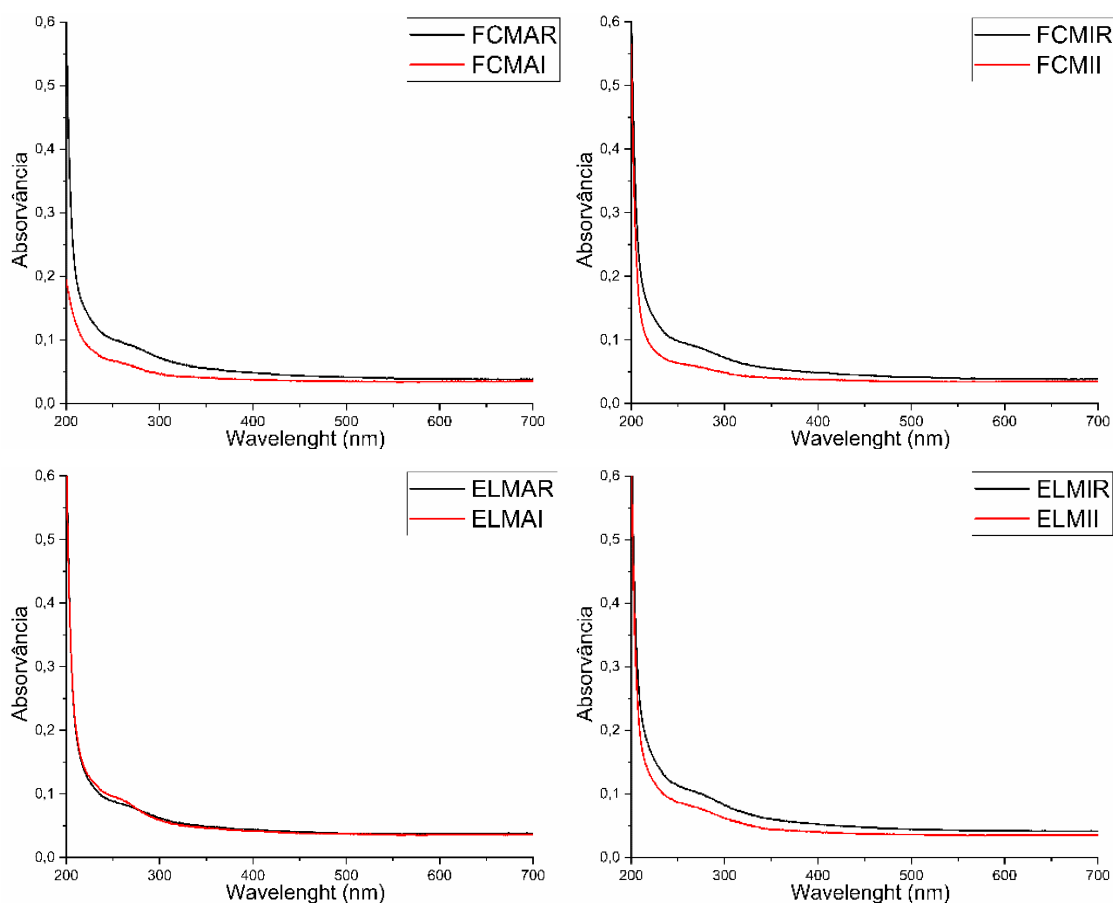
Para a curva analítica foram selecionadas as leituras das soluções no comprimento de onda de 255nm, conhecida para a determinação de concentração de clorexidina (BARBOUR et al., 2007; ANUSAVICE; ZHANG; SHEN, 2011; NICOLAY et al., 2011; ONNAINTY et al. 2016). A curva analítica encontra-se na Figura 63.

Figura 63: Curva analítica obtidas para as soluções de clorexidina de 13,8; 7,7; 41,5; e 55,4 μg em 100 mL de água deionizada

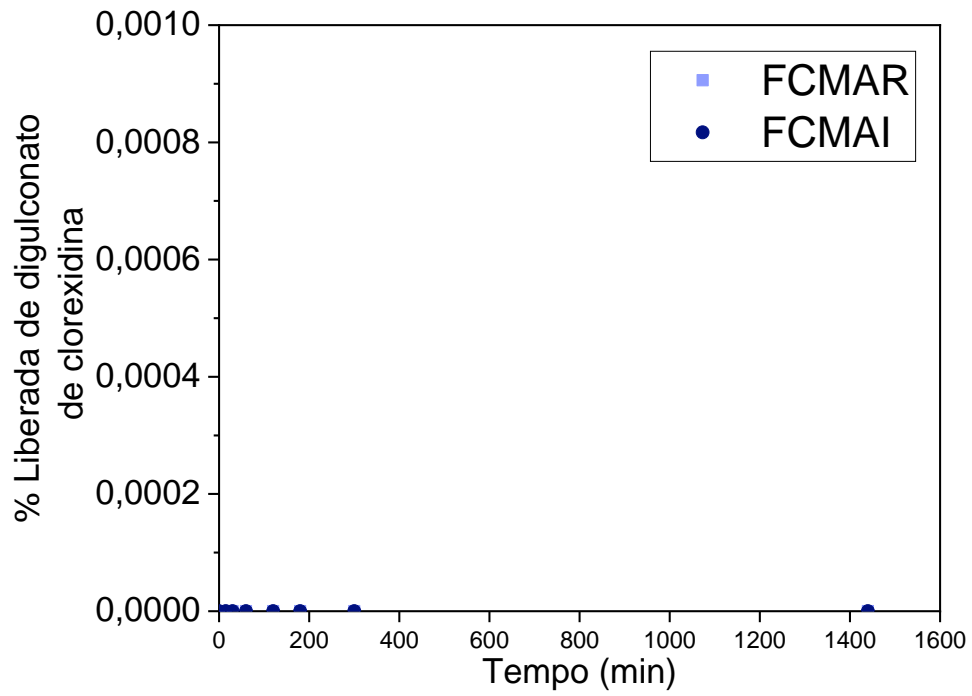


Na Figura 65 estão apresentadas as curvas de UV-vis para a liberação do digluconato de clorexidina em água para o tempo de 1440 horas, o tempo final de ensaio. Foi possível observar que os filmes sem incorporação de fármaco apresentaram absorvância maior do que os filmes incorporados entre 200 e 500 nm. Desta forma não foi possível quantificar a liberação da clorexidina por UV-vis). Para este ensaio os resultados foram inconclusivos devido os materiais sem incorporação de fármaco apresentaram absorvância maior dos que os incorporados. Este fenômeno foi associado a solubilidade do amido, glicerol e TMPT que compõem os materiais e a baixa concentração do fármaco na porção dos materiais usados para o teste.

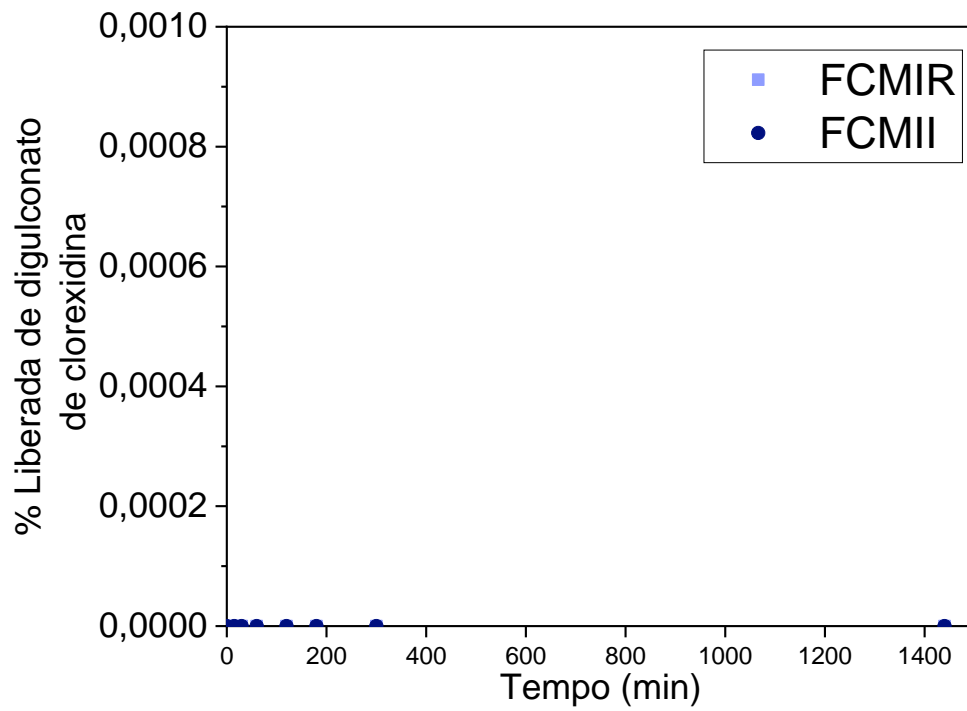
Figura 64: Espectro de Uv-vis da solução da solução dos filmes FCMAR e FCMAI no tempo de 1440 horas

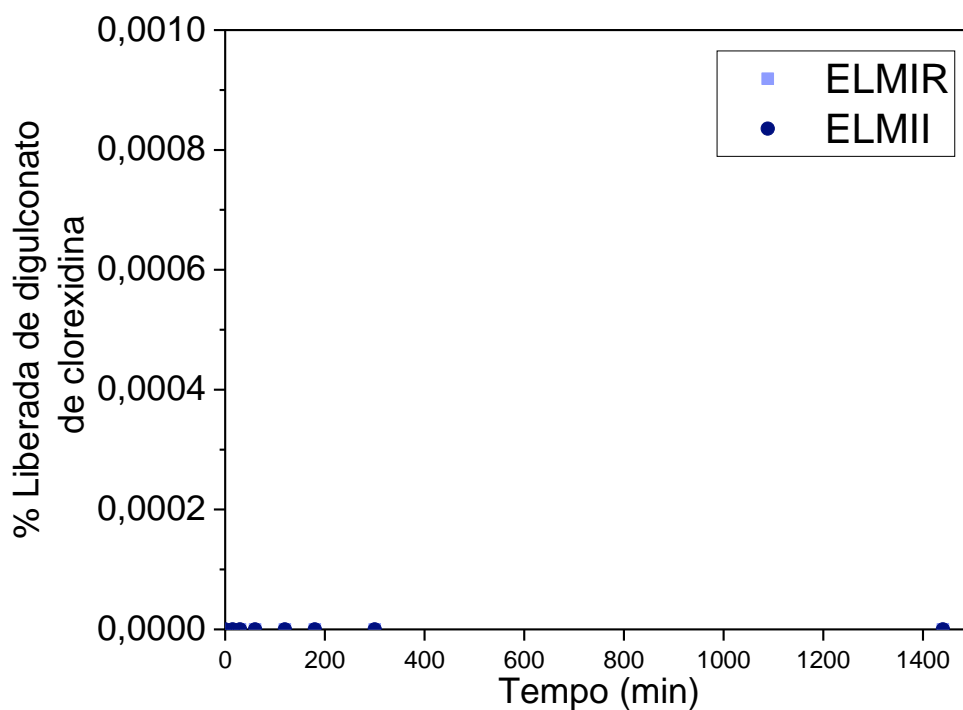
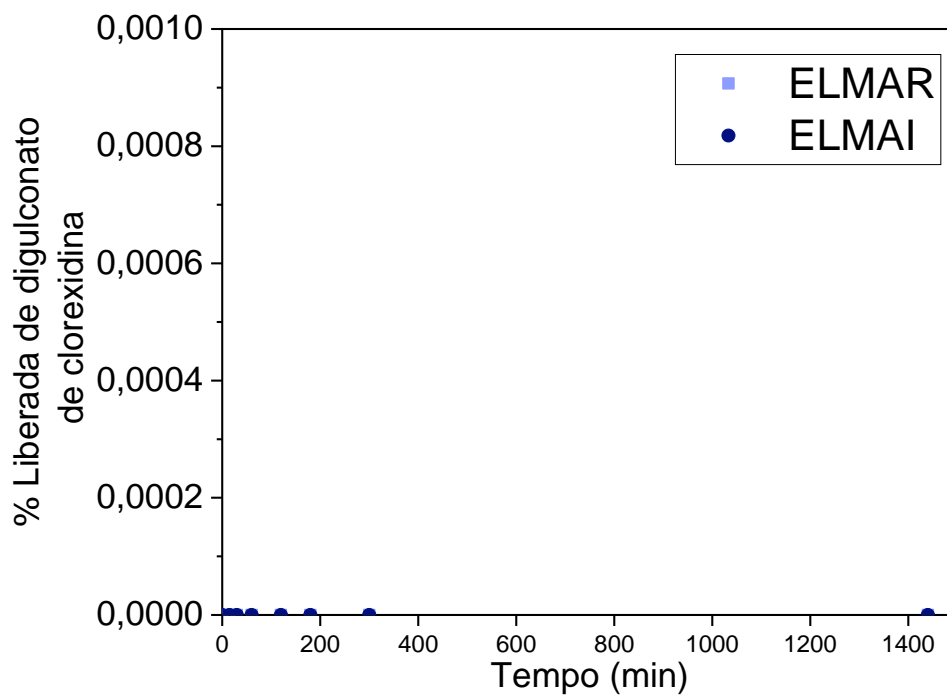


FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMAI- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado; FCMII- Filme por *casting* de amido de milho reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMAI- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada; ELMII- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina. Fonte: O próprio autor.

Figura 65: Curvas cinética de liberação do digluconato de clorexidina (%) por UV-

vis

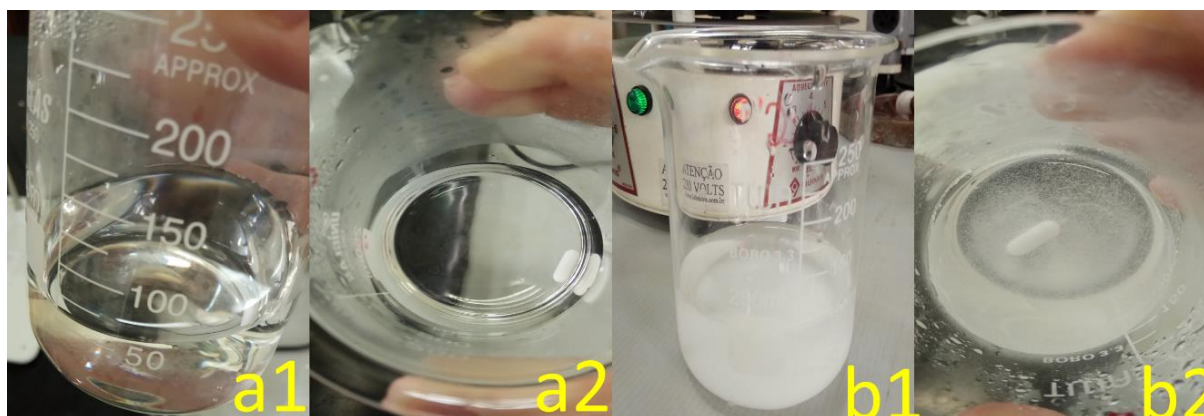




FCMAR- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado; FCMAI- Filme por *casting* de amido de mandioca reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; FCMIR- Filme por *casting* de amido de milho reticulado; FCMII- Filme por *casting* de amido de milho reticulado e incorporado com digluconato de clorexidina; ELMAR- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada; ELMAI- Espuma liofilizada de amido de mandioca reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina; ELMIR- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada; ELMII- Espuma liofilizada de amido de milho reticulada e incorporada com digluconato de clorexidina. Fonte: O próprio autor.

Investigou se houve a degradação da clorexidina nas condições de temperatura, pH e agitação usadas para a produção dos materiais. Na Figura 66 estão as imagens das soluções usadas no teste, visualmente já foi possível verificar que houve a interação do fármaco com os componentes usados na produção destes materiais a partir da precipitação observada, sendo mais perceptível na solução de 2% (Figuras 66 b1 e 66 b2) do que na de concentração 0,12% (Figuras 66 a1 e 66 a2) devido a diferença de quantidade de matéria.

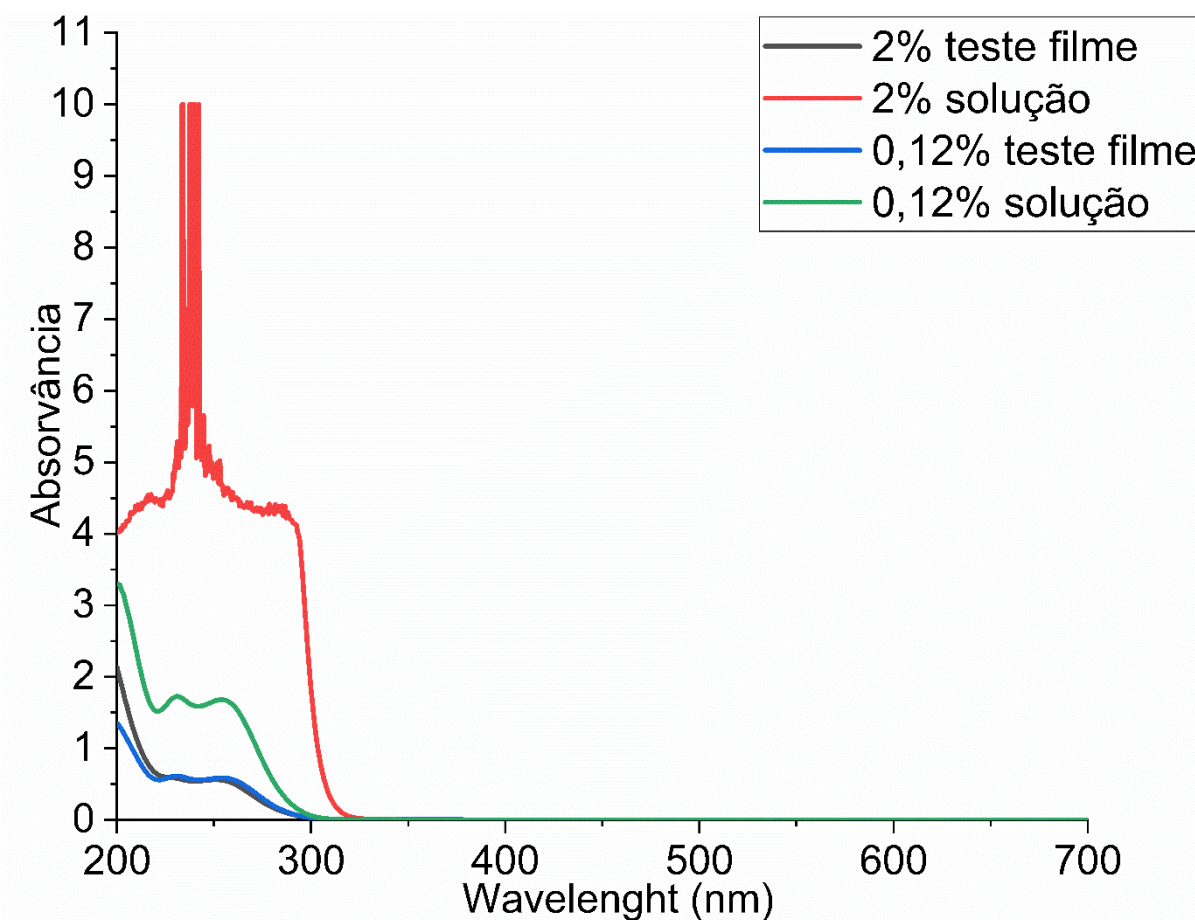
Figura 66: Imagens do teste laboratorial de degradação do digluconato de clorexidina nas condições de produção dos materiais incorporados



a1: Solução de 0,12% testada nas condições do filme vista de perfil. a2: Solução de 0,12% testada nas condições do filme vista superficial. b1: Solução de 2% testada nas condições do filme vista de perfil. b2: Solução de 2% testada nas condições do filme vista superficial. Teste de degradação do digluconato de clorexidina nas condições usadas na produção dos filmes conforme explanado no item 4.6.1- Liberação de clorexidina in vitro dos materiais com incorporação do digluconato de clorexidina por ultravioleta na região do visível (UV-vis). As concentrações do fármaco de 0,01139 g (0,12%) esta é a mesma usada para a produção dos filmes com clorexidina e 0,18983 g (que seria a quantidade de clorexidina se o filme tivesse sido produzido com 2% do fármaco). Soluções feitas com água deionizada. Fonte: O próprio autor.

Na Figura 67 estão os espectros de UV-vis do teste de degradação do digluconato de clorexidina. Com base nos dados obtidos se reforça a conclusão de que as condições de preparo dos materiais degradaram o digluconato de clorexidina, pois, houve uma grande diminuição da absorção, em 255nm nas soluções das amostras testadas em comparação com as amostras controles.

Figura 67: Curvas de varredura por UV-vis do teste de degradação do digluconato de clorexidina



Teste de degradação do digluconato de clorexidina nas condições usadas na produção dos filmes conforme explanado no item 4.6.1- Liberação de clorexidina in vitro dos materiais com incorporação do digluconato de clorexidina por ultravioleta na região do visível (UV-vis). As concentrações do fármaco de 0,01139 g (0,12%) esta é a mesma usada para a produção dos filmes com clorexidina e 0,18983 g (que seria a quantidade de clorexidina se o filme tivesse sido produzido com 2% do fármaco). Soluções feitas com água deionizada. Fonte: O próprio autor.

A justificativa para a degradação da clorexidina nas condições aplicadas neste trabalho é que em pH acima de 8 o fármaco na forma básica é precipitado, produzindo p-cloroanilina. A molécula do fármaco é incompatível com ânions inorgânicos extremamente diluídos (NICOLAY et al., 2011), desta forma, a clorexidina também pode ter reagido com os íons fosfatos e formados sais insolúveis.

O que foi observado neste trabalho para os materiais produzidos é que mesmo não apresentando resultados de liberação de clorexidina por possível degradação do material e a pequena quantidade de antibiótico empregada, houve a inibição do crescimento das bactérias *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228 e para a *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 com resultados satisfatórios. O material

que mais se mostrou promissor para ser usado como adesivo transdérmicos foi o ELMAI. Em trabalhos futuros espera-se estudar outros microrganismos responsáveis pelas infecções cutâneas e outras caracterizações físico-químicas.

6 CONCLUSÕES

Este estudo demonstra a preparação de filmes compactos e porosos de amido de diferentes fontes, reticulados que se torna aniônico capaz de incorporar com clorexidina catiônica, com capacidade bactericida.

Os amidos aqui estudados apresentaram teores de amilose distintos para o amido $19,4\% \pm 0,30\%^b$, $30,2\% \pm 1,4\%^a$ e $0\% \pm 0,0\%^c$ para de mandioca, milho e ceroso respectivamente. O amido de mandioca apresentou morfologia distintas dos amidos de milho e ceroso, o que já era esperado devido a fonte utilizada para a produção de cada um.

O processo de reticulação aumentou a capacidade máxima de sorção (k_2), o teor de umidade da monocamada (m_0) e a solubilidade dos filmes e espumas produzidos. A resistência mecânica e estabilidade térmica dos filmes reticulados foi reduzida e a PVA não se alterou em comparação com os filmes controle. Para as espumas o processo de reticulação não alterou a capacidade máxima de sorção e a porosidade total. Esse fenômeno pode ser associado a baixa reticulação dos filmes e espumas.

A incorporação e o estudo de liberação de digluconato de clorexidina foi realizada para os filmes e espumas de amido de milho e de mandioca reticuladas, pois, os filmes e espumas de amido ceroso se mostraram quebradiços e não homogêneos.

Os materiais incorporados com 0,12% de digluconato de clorexidina apresentaram a inibição de halo para as bactérias da epiderme *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228 (Gram-Positiva), *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (Gram-Positiva), exceto para a *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 (Gram-Negativa). A espuma reticulada produzida com amido de mandioca foi mais efetiva na ação antibacteriana, demonstrando que o tipo de amido e o processo de reticulação interferem nas propriedades finais do material.

Não foi possível estudar a cinética de liberação do digluconato de clorexidina em água para os filmes e espumas por espectroscopia de UV-vis devido as baixas concentrações empregadas e a possível degradação parcial do composto durante o

processamento dos materiais. Entretanto a eficiência dos filmes e espumas em inibir o crescimento dos microrganismos aqui utilizados comprovam que o digluconato de clorexidina foi incorporado com sucesso nestes materiais. O material que mais se mostrou promissor para ser usado como adesivo transdérmicos foi o ELMAI.

REFERÊNCIAS

- ANGELLIER, H.; MOLINA-BOISSEAU, S.; DOLE, P.; DUFRESNE, A. Thermoplastic Starch-Waxy Maize Starch Nanocrystals Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 531-539, 2006.
- AHMAD, F. B.; WILLIAMS, P. A.; DOUBLIER, J. L.; DURAND, S.; BULEON, A. Physico-chemical characterisation of sago starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, n. 4, p. 361-370, 1999.
- AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Food hydrocolloids starch e gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 108-117, 2012.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 2, p. 135-142, 2004.
- ALAVI, S. H. CHEN, K. RIZVI, S. S. Rheological characteristics of intermediate moisture blends of pregelatinized and raw wheat starch. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p. 6740-6745, 2002.
- ALEXANDRINO, C. D. **Utilização dos amidos de milho e de batata na elaboração de tapioca**. 2006. 70 fls. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.
- ALMEIDA, M. R.; ALVES, R. S.; NASCIMBEM, L. B. L. R.; STEPHANI, R.; POPPI, R. J.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Determination of amylose content in starch using Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, n. 7, p. 2693–2701, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). Standard test methods for water vapor transmission of material, E96-95. In **Annual book of ASTM**. Philadelphia (USA), 1996.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-02. **Annual Book of ASTM**. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. (2002).
- AMIR, R. M.; ANJUM, F. M.; KHAN, M. I.; KHAN, M. R.; PASHA, I.; NADEEM, M. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for the identification of

wheat varieties. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 1018-1023, 2013.

ANUSAVICE, K. J.; ZHANG, N. Z.; SHEN, C. Controlled Release of Chlorhexidine from UDMA-TEGDMA Resin. **Journal of Dental Research**, v. 85, n. 10, p. 950–954, 2006.

ARAÚJO, V. Q. **Propriedades funcionais e térmicas do amido de batata-doce (*Ipomoea batatas L.*) nativo e modificado quimicamente**. 2008. 93 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal da Paraíba. Joao Pessoa, 2008.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official **Methods of Analysis of A.O.A.C.** International 18 ed VII, 2003.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; SHOBSNGOB, S.; CHINACHOTI, P.; VARAVINIT, S. A study of some physicochemical properties of high-crystalline tapioca starch. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 577-581, 2001.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Gelatinization transitions of acid-modified tapioca starches by differential scanning. **Starch/Stärke**, v. 54, p. 296-302, 2002.

ATHAWALE, V. D.; LELE, V. Thermal studies on granular maize starch and its graft copolymers with vinyl monomers. **Starch/ Stärke**, v. 52, n. 6-7, p. 205-213, 2000.

BADER, H. G.; GÖRITZ, D. Investigations on High Amylose Corn Starch Films. Part 1: Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS). **Starch/ Stärke**, v. 46, n. 6, p. 229–232, 1994.

BAMBACE, A. M. J.; BARROS, E. J. D. A.; DOS SANTOS, S. S. F.; JORGE, A. O. C. Eficácia de soluções aquosas de clorexidina para desinfecção de superfícies. **Revista biociências**, v. 9, n. 2, p. 73-81, 2003.

BENEKE, C. E.; VILJOEN, A. M.; HAMMAN, J. H. Polymeric plant-derived excipients in drug delivery. **Molecules**, v. 14, p. 2602-2620, 2009.

BARBOUR, M. E.; O'SULLIVAN, D. J.; JAGGER, D. C. Chlorhexidine adsorption to anatase and rutile titanium dioxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 307, n. 1-3, p. 116-120, 2007.

BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; COLONNA, P.; RAFFI, J. Free radical formation in UV- and gamma-irradiated cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, n. 3, p. 269-271, 2001.

BERTUZZI, M. A.; VIDAURRE, E. F. C.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 972-978, 2007.

BICUDO, S. C. W. **Caracterização de amidos nativos de diferentes fontes botânicas através de técnicas termoanalíticas e teor de amilose**. 2008. 116 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2008.

BIZOT, H. **Using the GAB model to construct sorption isotherms**. In R. JOWITT, F. ESCHER, B. HALLISTROM, H. F. T. MEFFERT, W. E. L. SPIESS, G. VOS (Eds.), *Physical Properties of Foods*. London: Applied Science Publishers, 1984. p. 27-41.

BOBBIO, P. A., BOBBIO, E. O. **Química do processamento de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela. 1992. 151p.

BODEY, G. P.; BOLIVAR, R.; FAINSTEIN, V.; JADEJA, L. Infections caused by *Pseudomonas aeruginosa*. **Reviews of Infectious Diseases**, v. 5, n. 2, p. 279–313, 1983.

BONEZ, P. C.; DOS SANTOS, A.C. F.; DALMOLIN, T. V.; AGERTT, V. A.; MIZDAL, C. R.; FLORES, V. D. C.; MARQUES, J. B.; SANTOS, R. C. V.; ANRAKU D. C. M. Chlorhexidine activity against bacterial biofilms. **American Journal of Infection Control**, v. 41, n. 12, p. 119-122, 2013.

BORGES, M. D. F.; FUKUDA, W. M.; ROSSETTI, A. G. Avaliação de variedades de mandioca para consumo humano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 11, p. 1559-1565, 2002.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de Filmes de Amido / Poli(Butileno Adipato Co-Tereftalato) (Pbat) Adicionados de Tween 80 e Óleo de Soja. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 270-275, 2013.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

CAEL, S. J.; KOENIG, J. L.; BLACKWELL, J. Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrates. **Carbohydrate Research**, v. 29, p. 123–134, 1973.

CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CAPPELLANES, T. B. H. **Avaliação da aplicação do laser de baixa potência com ou sem a associação de antimicrobiano em radiomucosite oral**. 2008. 40 fls. Dissertação (Mestrado em Odontologia). Universidade de Taubaté. Taubaté, 2008.

CAPRON, I.; ROBERT, P.; COLONNA, P.; BROGLY, M.; PLANCHOT, V. Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 2, p. 249-259, 2007.

CANISAG, H. **Crosslinking of starch films with oxidized sucrose**. 2014. 73 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências). University of Nebraska. Lincoln, 2014.
(Disponível em:
<http://digitalcommons.unl.edu/textilesdiss%5Cnhttp://digitalcommons.unl.edu/textilesdiss/6>).

CARMONA-GARCIA, R.; SANCHEZ-RIVERA, M. M.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; GARZA-MONTOYA, B.; BELLO-PÉREZ, L. A. Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*). **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 117–122, 2009.

CASTAÑO, J.; BOUZA, R.; RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, S.; CARRASCO, C.; VINICIUS, R. V. B. Processing and characterization of starch-based materials from pehuen seeds (*Araucaria araucana* (Mol) K. Koch). **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 299-307, 2012.

CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch/Staerke**, v. 62, n. 5, p. 236-245, 2010.

CEBALLOS, H.; SNCHEZ, T.; MORANTE, N.; FREGENE, M.; DUFOUR, D.; SMITH, A. M.; DENYER, K.; PREZ, J. C.; CALLE, F.; MESTRES, C. Discovery of an amylose-free starch mutant in cassava (*Manihot esculenta Crantz*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 7469-7476, 2007.

CENI, G.C.; COLET, R.; PERUZZOLO, M.; WITSCHINSKI, F.; TOMICKI, L.; BARRIQUELO, A.L.; VALDUGA, E. Avaliação de componentes nutricionais de cultivares de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*). **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n.1, p. 107-111, 2009.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

CHAUDHARY, D.; ADHIKARI, B. Effect of temperature and plasticizer molecular size on moisture diffusion of plasticized-starch biopolymer. **Starch/Stärke**, v. 62, n. 7, p. 364-372, 2010.

CHANG, P. R.; JIAN, R.; YU, J.; MA, X. Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 2, p. 421-426, 2010.

CHARLES, A. L.; CHANG, Y. H.; KO, W. C.; SRIROTH, K.; HUANG, T. C. Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 7, p. 2717-2725, 2005.

CHATAKANONDA, P.; CHINACHOTI, P.; SRIROTH, K.; PIYACHOMKWAN, K.; CHOTINEERANAT, S.; TANG, H. R.; HILLS, B. The influence of time and conditions of harvest on the functional behaviour of cassava starch - A proton NMR relaxation study. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 3, p. 233-240, 2003.

CHEN, L.; BROMBERG, L.; HATTON, A.; RUTLEDGE, G. C. Electrospun cellulose acetate fibers containing chlorhexidine as a bactericide. **Polymer**, v. 49, p. 1266-1275, 2008.

CHIEN, Y. W. **Novel drug delivery systems**. 50 ed. New York: Marcel Dekkar, p. 797, 1992.

CHLEBICKI, M. P.; SAFDAR, N.; O'HORO, J. C.; MAKI, D. G.; Preoperative chlorhexidine shower or bath for prevention of surgical site infection: A meta-analysis. **American Journal of Infection Control**, v. 31, n. 2, p. 167-173, 2013.

CLASEN, S. H. **Preparação e caracterização de blendas de amido termoplástico com poli(ácido láctico) enxertado com anidrido maleico**. 2014. 75 fls. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute): **Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically**. Approved Standard, M100-S25. 25th edition. Wayne, PA, USA: CLSI; 2015

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: LTD, J. W. & S. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. p. 1–23.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; EL HALAL, S. L. M.; VANIER, N. L.; VILLANOVA, F. A.; MARQUES E SILVA, R.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; DIAS, A. R. G. Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 405-413, 2014.

Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos**. Quarto levantamento, jan. 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_01_12_14_17_16_boletim_graos_janeiro_2016.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2016.

CORDEIRO, E. M. S. **Biocompósitos poliméricos obtidos a partir da fração lignocelulósica e amilácea do caroço de manga (*Mangifera Indica*), tommy atkins**. 2013. 136 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. D. M. AGNELLI, J. A. M. MATTOSO, L. H. C. **Amido Termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007, p. 9-14.

COULTATE, T.P. **Alimentos: a química de seus componentes**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 368p.

COUPLAND, J. N.; SHAW, N. B.; MONAHAN, F. J.; DOLORES O'RIORDAN, E.; O'SULLIVAN, M. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 43, n. 1, p. 25-30, 2000.

CRUZ, J. C.; KARAM, D.; MONTEIRO, M. A. R.; MAGALHÃES, P. C.; **A Cultura do milho**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2008. 517p.

CYRAS, V. P.; ZENKLUSEN, M. C. T.; VAZQUEZ, A. Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 4313–4319, 2006.

DA COSTA, D. L. M. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adpato co-tereftalato) (PBAT)**. 2008. 92 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

DA FEIRA, J. M. C. **Obtenção de polieletrólito polimérico a partir da modificação química de amido de mandioca**. 2010. 94 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre, 2010.

DA MATTA JÚNIOR, M. D. **Características estruturais, físico-químicas e funcionais dos amidos de mandioca e de milho com diferentes teores de amilose oxidados por ozônio**. 2015. 123 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2015.

DA SILVA, D. A. R.; DA COSTA, M. M.; DE VARGAS, A. C.; ALIEVI, M. M.; SCHOSSLER, J. E. W.; DA SILVA, T. R. O gluconato de clorexidina ou o álcool-iodo-álcool na anti-sepsia de campos operatórios em cães. **Ciência Rural**, v. 30, n. 3, p. 431-437, 2000.

DA SILVA, J. B. a; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, p. 14-19, 2012.

DA SILVA, M. C. G. **Morfologia e biodegradação de compósitos de poli(ϵ -caprolactona) com fibra de coco verde**. 2009. 111 fls. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

DAMATO, J. R. G. **Avaliação da eficácia antibacteriana de sabonetes contendo: óleo essencial de *melaleuca alternifolia* versus *triclosan* versus *clorexidina* e o impacto na adesão à higienização das mãos pelo efeito aromaterápico**. 2015. 225 fls. Teses (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays L.*)**. 2006. 133 fls. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2006.

DAS, K.; RAY, D.; BANDYOPADHYAY, N. R.; GUPTA, A.; SENGUPTA, S.; SAHOO, S.; MOHANTY, A.; MISRA, M. Preparation and characterization of cross-linked starch/poly (vinyl alcohol) green films with low moisture absorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 5, p. 2176-2185, 2010.

DE BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 99 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

DE CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; MATTOSO L. H. C. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de blendas de amido termoplástico (TPS) e policaprolactona (PCL). **Anais do 11º Congresso de Polímeros**, p. 565-570, 2011.

DE GELDER, J.; DE GUSSEM, K.; VANDENABEELE, P.; MOENS, L. Reference database of Raman spectra of biological molecules. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1133–1147, 2007.

DE JESUS, C. G. **Filmes Automontados do Cloreto de 3-npropilpiridínio Silsesquioxano e Ftalocianina de cobre obtidos pela técnica LbL**. 2009. 102 fls. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2009.

DE LIMA, R. M. F.; DA SILVA, E. I.; CRIVELARO, M. A.; DE ALMEIDA, S. A.; DE SOUZA, V. V. Produção de polvilho a partir do amido de mandioca: busca de alternativas para otimização do processo de produção em indústrias polvilheiras do município de Conceição dos Ouros, Minas Gerais, Brasil. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 10, n. 2, p. 178-185, 2012.

DE MATOS, F. C. **Caracterização físico-química de galactomananas de *Adenantha pavonina* (Carolina) e *Delonix regia* (Flambuoyant) reticuladas com trimetafosfato de sódio**. 2008. 103 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Universidade Estadual Paulista "Julio De Mesquita Filho". Araraquara, 2008.

DE MORAIS, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 88 fls. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

DE MORAES, J O.; RESZKA, A.; LAURINDO, J. B. Espalhamento e secagem de filme de amido-glicerol-fibra preparado por “*tape-casting*”. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 49, n. 2, p. 136-143, 2014.

DE MORAIS TEIXEIRA, E.; DA RÓZ, A. L.; DE CARVALHO, A. J. F.; DA SILVA CURVELO, A. A. Preparation and characterisation of thermoplastic starches from cassava starch, cassava root and cassava bagasse. **Macromolecular Symposia**, v. 229, p. 266–275, 2005.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. Chemkeys, 2008. 228p.

DE OLIVEIRA, C.S.; ANDRADE, M. M. P.; COLMAN, T. A. D.; DA COSTA, F. J. O.G.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological behaviour of native and modified waxy corn starch with hydrochloric acid at different temperatures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 13-18, 2014.

DE OLIVEIRA, T. M. **Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão-de-bico (*Cicer arietinum L.*)**. 2007. 122 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

DE SOUZA, W. B. **Estudo da adição de lama de bauxita em polímero de poli (metacrilato de metila) por meio de polimerização em massa e moldagem em *casting***. 2008. 107 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas E Nucleares. São Paulo, 2008.

DIAS, A. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. 2008. 116 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

DIAS, L. T.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca de diferentes localidades do Brasil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n. 4, p. 692-700, 2006.

DOS SANTOS, B. N. **Adesividade e irritação cutânea do filme transparente gel de clorexidina em pacientes submetidos ao transplante de células tronco hematopoiéticas**. 2015. 90 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde). Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2015.

DOU, Y.; HUANG, X.; ZHANG, B.; HE, M.; YIN, G.; CUI, Y. Preparation and characterization of a dialdehyde starch crosslinked feather keratin film for food packaging application. **RSC Advances**, v. 5, n. 34, p. 27168-27174, 2015.

DUARTE, J. D. O.; GARCIA, J. C.; DE MIRANDA, R. A. **Cultivo do milho: Mercado e comercialização**. Embrapa Milho e Sorgo: Sistema de Produção, 1. 7 ed. 2011. Disponível em: <http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milho_7_ed/mercado.htm>. Acesso em: 14 jan. 2016.

EDMISTON, C. E.; BRUDEN, B.; RUCINSKI, M. C.; HENEN, C.; GRAHAM, M. B.; LEWIS, B. L. Reducing the risk of surgical site infections: Does chlorhexidine gluconate provide a risk reduction benefit? **American Journal of Infection Control**, v. 41, p. 549-555, 2013.

FAN, D.; MA, W.; WANG, L.; HUANG, J.; ZHAO, J.; ZHANG, H.; CHEN, W. Determination of structural changes in microwaved rice starch using Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. **Starch - Stärke**, v. 0, p. 1-9, 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/star.201100200>>.

FARDAL, O.; TURNBULL, R. S. A review of the literature on use of chlorhexidine in dentistry. **Journal of the American Dental Association**, v. 112, n. 6, p. 863-869, 1986.

FARHAT, I. A.; BLANSHARD, J. M. V; MITCHELL, J. R. The retrogradation of waxy maize starch extrudates: Effects of storage temperature and water content. **Biopolymers**, v. 53, n. 5, p. 411-422, 2000.

FARKAS, E.; KISS, D.; ZELKÓ, R. Study on the release of chlorhexidine base and salts from different liquid crystalline structures. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 340, p. 71-75, 2007.

FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina**. 2009. 249 fls. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.

FECHNER, P. M.; WARTEWIG, S.; KLEINEBUDDE, P.; NEUBERT, R. H. H. Studies of the retrogradation process for various starch gels using Raman spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 16, p. 2563–2568, 2005.

FERREIRA, E.; LUCAS, R., ROSSI, L. A., ANDRADE, D. Curativo do paciente queimado: Uma revisão de literatura. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, v. 37, n. 1, p. 44-51, 2003.

FIORENTINO, F. A. M. **Desenvolvimento e controle de qualidade de formulação cosmética contendo digluconato de clorexidina**. 2009. 194 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade Estadual Paulista. “Júlio de Mesquita Filho”. Araraquara, 2009.

FLORES-MORALES, A.; JIMÉNEZ-ESTRADA, M.; MORA-ESCOBEDO, R. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS13C NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 61–68, 2012.

FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F.; TAVARES, D. Q. The structure of waxy corn starch: effect of granule size. **Starch - Stärke**, v. 50, n. 5, p. 193-198, 1998.

FRANCO, C. M.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. v.1. Série Cultura de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: Fundação Cargill. 2001, 224p.

FRANCO, C. M. L.; CABRAL, R. A. F.; TAVARES, D. Q. Structural and physicochemical characteristics of lintnerized native and sour cassava starches. **Starch - Stärke**, v. 54, n. 10, p. 469-475, 2002.

a GARCÍA, N. L.; FAMÁ, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GOYANES, S. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 976-982, 2009.

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 4, p. 118-124, 2000.

b GARCÍA, N. L.; RIBBA, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M. I.; GOYANES, S. Physico-mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 3, p. 169-177, 2009.

GARCÍA, N. L.; RIBBA, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GOYANES, S. Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 203-210, 2011.

GARCÍA-TEJEDA, Y. V.; SALINAS-MORENO, Y.; HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, Á. R.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F. Encapsulation of purple maize anthocyanins in phosphorylated starch by spray drying. **Cereal Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 130–137, 2016.

a GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L. A.; GARCIA, M. A.; ZAMUDIO-FLORES, P. B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p. 492-498, 2009.

b GALDEANO, M. C.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; GARCÍA, M. A. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p. 532-538, 2009.

GALDEANO, M. C.; WIHELM, A. E.; GROSSMANN, M. V.; MALI, S. Efeito do processamento e das condições ambientais nas propriedades de materiais biodegradáveis de amido de aveia. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 80-87, 2014.

GERALDI, C. A. Q. **Estudo para a implementação de uma planta de produção de amido de milho**. 2010. 202 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2010.

GHOSH DASTIDAR, T.; NETRAVALI, A. Cross-linked waxy maize starch-based “green” composites. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 12, p. 1537-1544, 2013.

GHULE, A.; MURUGAN, R.; CHANG, H. Thermo-Raman studies on NaH₂PO₄·2H₂O for dehydration, condensation, and phase transformation. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 23, p. 5917–5923, 2001.

GLIKO-KABIR, I.; YAGEN B.; PENHASI A.; RUBINSTEIN, A. Phosphated crosslinked guar for colon-specific drug delivery: I. Preparation and physicochemical characterization. **Journal of Controlled Release**, v. 3, p. 121-129, January 2000.

GOMES, A. M. M.; DA SILVA, C. E. M.; RICARDO, N. M. P. S.; SASAKI, J. M.; GERMANI, R. Impact of Annealing on the Physicochemical Properties of

Unfermented Cassava Starch (“ Polvilho Doce ”). **Starch/Stärke**, v. 56, p. 419-423, 2004.

GOMES, A. M. M. **Preparação, caracterização e avaliação da biodegradabilidade de blendas de amido/quitosana/PVA**. 2008. 176 fls. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2008.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, p.190-195, 1992.

GUI-JIE, M.; PENG, W.; XIANG-SHENG, M.; XING, Z.; TONG, Z. Crosslinking of Corn Starch with Sodium Trimetaphosphate in Solid State by Microwave Irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 5854-5860, 2006.

GUIMARÃES, J. L. **Preparação e caracterização de compósitos de amido plastificado com glicerol e reforçados com fibras naturais vegetais**. 2010. 190 fls. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

a GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; PÉREZ, E.; TAPIA, M. S.; FAMÁ, L. Physico-chemical properties of edible films derived from native and phosphated cush-cush yam and cassava starches. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 3, p. 1-8, 2015.

b GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Corn starch 80:20 “waxy”: regular, “native” and phosphated, as bio-matrixes for edible films. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 304-310, 2015.

HEITMANN, T.; MERSMANN, A. Determination of the Intrinsic Viscosity of Native Potato Starch Solutions. **Starch - Stärke**, v. 47, n. 11, p. 426-429, 1995.

HENAO, J. D.; QUEIROZ, M. R. De; HAJ-ISA, N. M. A. Umidade de equilíbrio de café cereja descascado baseada em métodos estático e dinâmico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 4, p. 470-476, 2009.

HIMMELSBACH, D. S. .; BARTON II, F. E. .; MCCLUNG, A. M. .; CHAMPAGNE, E. T. Protein and apparent amylose contents of milled rice by NIR-FT/Raman spectroscopy. **Cereal Chemistry**, v. 78, n. 4, p. 488–492, 2001.

HOOVER, R.; MANUEL, H. The Effect of Heat – Moisture Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Normal Maize, Waxy Maize , Dull Waxy Maize and Amylomaize V Starches. **Journal of Cereal Science**, v. 23, p. 153–162, 1996.

HOOVER, R.; RATNAYAKE, W. S. Determination of total amylose content. In: **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. [s.l: s.n.]p. E2.3.1-E2.3.5, 2001.

HUANG, Z.; LU, J.; LI, X.; TONG, Z. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 128-135, 2007.

HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H.; VLIEGENTHART, J. F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticized, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, n. 4, p. 351-360, 1999.

IMMICH, A. P. S. **Reticulação de compostos poliméricos para recobrimento de superfícies**. 2009. 149 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

ISPAS-SZABO, P.; RAVENELLE, F.; HASSAN, I.; PREDA, M.; MATEESCU, M. A. Structure-properties relationship in cross-linked high-amylose starch for use in controlled drug release. **Carbohydrate Research**, v. 323, n. 1-4, p. 163-175, 1999.

IURCKEVICZ, G. **Utilização de amido reticulado como matriz para imobilização do fármaco diclofenaco de sódio**. 2014. 73 fls. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

JANE, J.; KASEMSUWAN, T.; LEAS, S.; ZOBEL, H.; ROBYT, J. F. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. **Starch - Stärke**, v. 46, n. 4, p. 121-129, 1994.

JARAMILLO, C. M.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150-159, 2016.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Food Hydrocolloids Effect of re-crystallization on tensile , optical and water vapour barrier properties of corn

starch films containing fatty acids. **Food hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 302-310, 2012.

JIRANUNTAKUL, W.; PUTTANLEK, C.; RUNGSARDTHONG, V.; PUNCHA-ARNON, S. Microstructural and physicochemical properties of heat-moisture treated waxy and normal starches. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 2, p. 246-258, 2011.

KAEWTATIP, K.; THONGMEE, J. The effects of cross-linked starch on the properties of thermoplastic starch. **Materials and Design**, v. 45, p. 586-589, 2013.

KARAM, L. B.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F.; FERRERO, C.; ZARITZKY, N. E. Gel textural characteristics of corn, cassava and yam starch blends: A mixture surface response methodology approach. **Starch/Stärke**, v. 57, n. 2, p. 62–70, 2005.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 9–36, 2000.

KARKI, S.; CHENG, A.C. Impact of non-rinse skin cleansing with chlorhexidine gluconate on prevention of healthcare-associated infections and colonization with multi-resistant organisms: A systematic review. **Journal of Hospital Infection**, v. 82, n. 2, p. 71-74, 2012.

KAWABATA, A.; TAKASE, N.; MIYOSHI, E.; SAWAYAMA, S.; KIMURA, T.; KUDO, K. Microscopic Observation and X-Ray Diffractometry of Heat / Moisture-Treated Starch Granules. **Starch – Stärke**, v. 46, p. 463-469, 1994.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3912–3918, 2002.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J. Discrimination of irradiated starch gels using FT-raman spectroscopy and chemometrics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 13–18, 2006.

KOO, S. H.; LEE, K. Y.; LEE, H. G. Food Hydrocolloids Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. **Food hydrocolloids**, v. 24, n. 6-7, p. 619-625, 2010.

LANGER, R. Biomaterials in drug delivery and tissue engineering: one laboratory's experience. **Accounts of Chemical Research**, v. 2, n. 33, p. 94-101, 2000.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. D. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.

LBOUTOUNNE, H.; CHAULET, J.; PLOTON, C.; FALSON, F.; PIROT, F. Sustained ex vivo skin antiseptic activity of chlorhexidine in poly(ϵ -caprolactone) nanocapsule encapsulated form and as a digluconato. **Journal of Controlled Release**, v. 82, p. 319-334, 2002.

LEACH, H. W. Determination of intrinsic viscosity of starches. **Cereal Chemistry**, v. 40, n. 6, p. 593-600, 1963.

LEE, I.; AGARWAL, R. K.; LEE, B. Y.; FISHMAN, N. O.; UMSCHIED, C. A. Systematic review and cost analysis comparing use of chlorhexidine with use of Iodine for preoperative skin antisepsis to prevent surgical site infection. **Infection control and hospital epidemiology**, v. 31, n. 12, p. 1219-1229, 2010.

LEONEL, M.; JACKEY, S.; CEREDA, M. P. Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce- Um estudo de caso. **Ciência e tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 3, p. 343-345. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010120611998000300016&lng=pt&nrm=iso. Acesso em: 31 mar. 2015.

LI, B.; WANG, L.; DONG, L.; CHIU, Y. L.; ZHANG, Z.; SHI, J.; CHEN, X. D.; MAO, Z. Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 255-260, 2009.

LIN, M.; SHANG, X.; LIU, P.; XIE, F.; CHEN, X.; SUN, Y.; WAN, J. Zinc chloride aqueous solution as a solvent for starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 266-273, 2016.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; TYLER, R. T. Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. **Starch - Stärke**, v. 56, n. 34, p. 88-89, 2004.

LIU, H.; CHAUDHARY, D.; YUSA, S. I.; TADÉ, M. O. Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1591-1597, 2011.

LIU, T.; MA, Y.; XUE, S.; SHI, J. Modifications of structure and physicochemical properties of maize starch by γ -irradiation treatments. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 156-163, 2012.

LIU, X.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.; LI, L. Thermal decomposition of corn starch with different Amylose/Amylopectin ratios in open and sealed systems. **Cereal Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 383–385, 2009.

LOPES FILHO, J. F. Moagem úmida do milho para produção de amido e subprodutos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 1, p. 42-47, 1997.

LÓPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M.; ANKERFORS, M.; LINDSTRÖM, T.; NORDQVIST, D.; MATTOZZI, A.; HEDENQVIST, M. S. Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 4, p. 718–727, 2007.

a LOPEZ-RUBIO, A.; FLANAGAN, B. M.; SHRESTHA, A. K.; GIDLEY, M. J.; GILBERT, E. P. Molecular rearrangement of starch during in vitro digestion: Toward a better understanding of enzyme resistant starch formation in processed starches. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 7, p. 1951-1958, 2008.

b LOPEZ-RUBIO, A.; FLANAGAN, B. M.; GILBERT, E. P.; GIDLEY, M. J. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation. **Biopolymers**, v. 89, n. 9, p. 761-768, 2008.

LOSS, F. R. **Protocolo para estabelecimento de ferida cutânea crônica experimental em ratos Wistar (*Rattus norvegicus*)**. 2013. 74 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências Veterinárias). Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre, 2013.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros - Determinação de peso molecular e análise térmica**. 1. ed. E-papers Serviços Editoriais: Rio de Janeiro, 2001.

MACHADO, B. A. S. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Flexíveis de Amido de Mandioca com Nanocelulose de Coco**. 2011. 163 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

MACIAS, J. H.; ARREGUIN, V.; MUNOZ, J. M.; ALVAREZ, J. A.; MOSQUEDA, J. L.; MACIAS, A. E. Control Chlorhexidine is a better antiseptic than povidone iodine and sodium hypochlorite because of its substantive effect. **American Journal of Infection**, v. 41, n. 7, p. 634-637, 2013.

MAJZOBI, M.; SEIFZADEH, N.; FARAHNAKY, A.; MESBAHI, G. Effects of sonication on physical properties of native and cross-linked wheat starches. **Journal of Texture Studies**, v. 46, n. 2, p. 105-112, 2015.

MAKI, D. G.; RINGER, M.; ALVARADO, C. J. Prospective randomized trial of povidone-iodine, alcohol, and chlorhexidine for prevention of infection associated with central venous and arterial catheters. **The Lancet**, v. 338, p. 339-343, 1991.

MATHLOUTHI, M.; KOENIG, J. L. Vibrational spectra of carbohydrates. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**, v. 44, p. 7–89, 1986.

a MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 157-164, 2005.

b MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n.1, p. 283-289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GRACÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75 p. 453-460, 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p.137-156, 2010.

MAKISHI, G. L. D. A. **Desenvolvimento de filmes à base de proteínas extraídas da torta de mamona (*Ricinus communis* L.) reticuladas com glutaraldeído e glicoxal**. 2012. 142 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. Pirassununga, 2012.

MARGARITA, A.; CHARLENE, D.; SANTOS, R.; ARANDA, P.; FIGUEREDO, R.; EDUARDO, G. Bionanocomposite foams based on the assembly of starch and alginate with sepiolite fibrous clay. **Carbohydrate Polymers**, 2016.

MARINHO, P. V. T.; NÓBREGA NETO, P. I.; SILVA, C. M. B. A.; BATISTA, J. A.; GALIZA, G. J. N.; DANTAS, A. F. M.; MINTO, B. W. Uso do adesivo etil-cianoacrilato em dermorráfias de ovinos. **ARS Veterinária**, v. 30, n. 2, p. 63-70, 2014.

MARK, J. E. **Physical properties of polymers handbook**. 2. ed. Springer Science Business Media LLC, 2007. 1039p.

MARQUES, P. T. **Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de filmes de amido de mandioca: efeito da adição de plastificante e de agentes reticulantes**. 2005. 138 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

MARQUES, P. T.; LIMA, A. M. F.; BIANCO, G.; LAURINDO, J. B.; BORSALI, R.; LE MEINS, J. F.; SOLDI, V. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 726-732, 2006.

MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; AMAYA-LLANO, S. L.; CARBAJAL-ARTEAGA J. A.; CHANG, Y. K.; ZAZUETA-MORALES, J. D. J. Physicochemical properties of cassava, potato and jicama starches oxidised with organic acids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 1207-1214, 2007.

MATSUDA, D. K. M.; VERCEHEZE, A. E. S.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705-711, 2013.

MAYHÉ, R. **Estudo *in vitro* do efeito antibacteriano de cimentos de ionômero de vidro incorporados com diacetato de clorexidina**. 2014. 58 fls. Dissertação (Mestrado em Odontologia). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption characteristics of starch materials. **Drying Technology**, v. 15, n. 5, p. 1527-1551, 1997.

MEI, J. Q.; ZHOU, D. N.; JIN, Z. Y.; XU, X. M.; CHEN, H. Q. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 378-384, 2015.

MEIRA, V. C. R. S. **Preparação e caracterização de filmes de amido modificado por reticulação, acetilação e com adição de lipídeos e celulose bacteriana**.

2012. 199 fls. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

MENEGON, R. F. **Estudo biológico e desenvolvimento de formulação do sal tetrapalmitado de clorexidina para uso em doenças bucais**. 2009. 98 fls. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Araraquara, 2009.

MERCI, A. **Produção de Celulose Microcristalina da Casca de Soja via Extrusão Reativa**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

MERCI, A.; MARIM, R. G.; URBANO, A.; MALI, S. Films based on cassava starch reinforced with soybean hulls or microcrystalline cellulose from soybean hulls. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, n. April, p. 100321, 2019.

MIKHALOVSKA, L. I.; GUN'KO, V. M.; RUGAL, A. A.; ORANSKA, O. I.; GORNIKOV, Y. I.; MORVAN, C.; FOLLAIN, N.; DOMAS, C.; PAKHLOV, E. M.; MIKHALOVSKY, S. V.; Cottonised flax fibres vs. cotton fibres: Structural, textural and adsorption characteristics. **RSC Advances**. v. 2, p. 2032-2042, 2012.

MILOJEVIC, S.; NEWTON, J. M.; CUMMINGS, J. H.; GIBSON, G. R.; BOTHAM, R. L.; RING, S. G.; STOCKHAM, M.; ALLWOOD, M. C. Amylose as a coating for drug delivery to the colon: preparation and in vitro evaluation using 5-aminosalicylic acid pellets. **Journal of Controlled Release**. v. 38, p. 75-84, 1996.

MIRANDA, M. A. **Atividade antibacteriana das soluções de Barbatimão, Mamona e Clorexidina utilizadas na Endodontia. Avaliação comparativa *in vitro***. 2010. 81 fls. Dissertação (Mestrado em Odontologia). Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2010.

MOGHIMIPOUR, E.; AGHEL, N.; ADELPOUR, A. formulation and characterization of oral mucoadhesive chlorhexidine tablets using *cordia myxa* mucilage. **Junshapur Journal of Natural Pharmaceutical Products**. v. 7, n. 4, p. 129-133, 2012.

MOHAMMED, R. S.; AKHYARI, S.; NASIROV, F. A. Synthesis and characterization of modified starch/polybutadiene as novel transdermal drug delivery system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 69, p. 442-446, 2014.

MORILLON, V.; DEBEAUFORT, F.; BLOND, G.; VOILLEY, A. Temperature influence on moisture transfer through synthetic films. **Journal of Membrane Science**, v. 168, n. 1-2, p. 223–231, 2000.

MOORTHY, S. N.; ANDERSSON, L.; ELIASSON, A.-C.; SANTACRUZ, S.; RUALES, J. Determination of Amylose Content in Different Starches Using Modulated Differential Scanning Calorimetry. **Starch/Stärke**, v. 58, n. 5, p. 209–214, 2006. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/star.200500438>>.

MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. 2009. 156 fls. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre, 2009.

MUELLER, R. S.; BERGVALL, K.; BENSIGNOR, E.; BOND, R. A review of topical therapy for skin infections with bacteria and yeast. **Veterinary Dermatology**. v. 23, n. 4, p. 330-e62, 2012.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2008, p. 82-87, 2008.

MÜLLER, C. M. O. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328-1333, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 504-510, 2012.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, R.; MCKNIGHT, S.; GUO, Q.; ADHIKARI, B. The physicochemical characteristics and hydrophobicity of high amylose starch-glycerol films in the presence of three natural waxes. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 2, p. 205–219, 2013.

MUSSOLINI, R. C. **Caracterização físico-química e rendimento da moagem úmida de quatro híbridos de milho**. 2009. 60 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São José do Rio Preto, 2009.

MUTUNGI, C.; PASSAUER, L.; ONYANGO, C.; JAROS, D.; ROHM, H. Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy : Correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ^{13}C CP / MAS NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 598-606, 2012.

MUTUNGI, C.; ROST, F.; ONYANGO, C.; JAROS, D.; ROHM, H. Crystallinity, thermal and morphological characteristics of resistant starch type iii produced by hydrothermal treatment of debranched cassava starch. **Starch/Staerke**, v. 61, n. 11, p. 634-645, 2009.

NAVIA, D., AYALA, A., VILLADA, H. Isotermas de adsorción de bioplásticos de harina de yuca moldeados por compresión. **Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial**, v. 9, n. 1, p. 77-87, 2011.

NARAYANAN, D.; NAIR, S.; MENON, D. A systematic evaluation of hydroxyethyl starch as a potential nanocarrier for parenteral drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 575–584, 2015.

NIAZI, M. B. K.; BROEKHUIS, A. A. Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films. **European Polymer Journal**, v. 64, p. 229-243, 2015.

NICOLAY, A.; WOLFF, E.; VERGNES, M.-F.; KALOUSTIAN, J.; PORTUGAL, H. Rapid HPLC Method for Determination of Parachloroaniline in Chlorhexidine Antiseptic Agent in Mouthrinses, Ophthalmic and Skin Solution. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 02, n. 04, p. 422–428, 2011.

NOSSA, T. D. S. **Novas Composições Poliméricas Obtidas a partir da Modificação do Amido via Extrusão Reativa**. 2014. 181 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

OATES, C. G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science and Technology**, v. 8, n. 11, p. 375-382, 1997.

ONNAINTY, R.; ONIDA, B.; PÁEZ, P.; LONGHI, M.; BARRESI, A.; GRANERO, G. Targeted chitosan-based bionanocomposites for controlled oral mucosal delivery of chlorhexidine. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 509, n. 1–2, p. 408–418, 2016.

PAES, M. C. D. Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. **Embrapa Milho e Sorgo**, 6 p., 2006.

PANAITESCU, D. M.; FRONE, A. N.; GHIUREA, M.; CHIULAN, I. Influence of storage conditions on starch/PVA films containing cellulose nanofibers. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 170-177, 2015.

PARK, C. S.; PARK, I. The structural characteristics of amylosucrase-treated waxy corn starch and relationship between its in vitro digestibility. **Food Science and Biotechnology**, v. 26, n. 2, p. 381-387, 2017.

PELEG, M. An empirical model for the description moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216-1217, 1988.

PENG, G.; CHEN, X.; WU, W.; JIANG, X. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 2, p. 562-567, 2007.

PEREIRA, M. J. L.; CAPELLA, M. R.; GOLDBERG, P.; QUARESMA, E.; DE ARAÚJO, E. J.; DE SOUZA, J. A.; AZEVEDO, MARCELO; COLOMBELI, E. M.; FEIJÓ, R. D. S.; SOUZA JUNIOR, V. D. A.; PERDOMO, H. A. R. Uso de matrizes dérmicas no tratamento de queimaduras em crianças: análise de 11 casos. **Arquivos Catarinenses de Medicina**, v. 34, n. 1, p. 39-46, 2005.

PEREIRA, C. G.; COLLA, J. N.; CARMINATTI, L. P.; ZILLI, M. B.; KOENIG, F. Estudo de novos polímeros biodegradáveis para a aplicação no segmento de utilidades domésticas. **I Congresso de Pesquisa e Extensão da Faculdade da Serra Gaúcha**, Caxias do Sul, 2013.

PEREIRA, J. M. **Oxidação do amido de milho com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio**. 2014. 48 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

PEREIRA, L. D. **Caracterização do amido nativo e modificação química do amido da fruta-de-lobo (*Solanum Lycocarpum*) com tripolifosfato de sódio**. 2011. 84 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, 2011.

PÉREZ, E.; SEGOVIA, X.; TAPIA, M. S.; SCHROEDER, M. Native and cross-linked modified *Dioscorea trifida* (cush-cush yam) starches as bio-matrices for edible films. **Journal of Cellular Plastics**, v. 48, n. 6, p. 545–556, 2012.

PRADÁNOS, P. ARRIBAS, J. I. HERNÁNDEZ, A. Retention of proteins in cross-flow UF through asymmetric inorganic membranes. **AIChE Journal**, v. 40, n. 11, p. 1901-1910, 1994.

PU, H.; CHEN, L.; LI, L.; LI, X. Multi-scale structural and digestion resistibility changes of high-amylose corn starch after hydrothermal-pressure treatment at different gelatinizing temperatures. **Food Research International**, v. 53, n. 1, p. 456-463, 2013.

PUAUD, M. **Mechanical properties of biopolymer films**. 2000. 211 fls. Tese (Doutorado em Filosofia). University of Nottingham, Reino Unido, China, Malásia, 2000.

PUKKAHUTA, C.; SUWANNAWAT, B.; SHOBSNGOB, S.; VARAVINIT, S. Comparative study of pasting and thermal transition characteristics of osmotic pressure and heat-moisture treated corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 3, p. 527-536, 2008.

QIN, Y.; ZHANG, S.; YU, J.; YANG, J.; XIONG, L.; SUN, Q. Effects of chitin nano-whiskers on the antibacterial and physicochemical properties of maize starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 372-378, 2016.

QUIRIJNS, E. J.; VAN BOXTEL, A. J.; VAN LOON, W. K.; VAN STRATEN, G. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, n. 11, p. 1805-1814, 2005.

RAMÍREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de Biocompósitos de Amido Termoplástico Reforçados por Fibra de Coco Verde**. 2011. 148 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

RAMÍREZ, M. G. L.; SATYANARAYANA, K. G.; IWAKIRI, S.; DE MUNIZ, G. B.; TANOBE, V.; FLORES-SAHAGUN, T. S. Study of the properties of biocomposites. Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2011, p. 1712-1722, 2011.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702-711, 2010.

REN, J.; ZHANG, W.; YU, Y.; ZHANG, G.; GUO, W. characterization of linear long-chain dextrin obtained from pullulanase debranching of cassava starch. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 9-10, p. 884-891, 2015.

REN, L.; FU, Y.; CHANG, Y.; JIANG, M.; TONG, J.; ZHOU, J. Performance improvement of starch films reinforced with starch nanocrystals (SNCs) modified by cross-linking. **Starch/Staerke**, v. 69, n. 1-2, p. 1-10, 2017.

RIBEIRO, A. E. C. **Fosfatação e caracterização do amido da semente de *Swartzia burchelli***. 2014. 67 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, 2014.

RIBEIRO, A. P. L. **Estudo dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados por via química para utilização na indústria alimentícia**. 2011. 111 fls. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2011.

RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücler, Instituto Mauá de Tecnologia, 2 ed., 2007. 184 p.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 2006. 130 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2006.

ROBERTS, M. S. Targeted drug delivery to the skin and deeper tissues: role of physiology, solute structure and disease. **Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology**, v. 24, p. 874-879, 1997.

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 and 40 °C. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 1375-1376, 1960.

RUELA, A. L. M.; FIGUEIREDO, E. C.; PEREIRA, G. R. Molecularly imprinted polymers as nicotine transdermal delivery systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 1-8, 2014.

SABOKTAKIN, M. R.; AKHYARI, S.; NASIROV, F. a. Synthesis and characterization of modified starch/polybutadiene as novel transdermal drug delivery system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 69, p. 442-446, 2014.

SAHIN, S.; SUMNU, S. G. **Physical Properties of Foods: Food science text series**. New York: Springer, 1 ed., 2006. 257 p.

SAIAH, R.; SREEKUMAR, P. A.; LEBLANC, N.; CASTANDET, M.; SAITER, J. M. Study of wheat-flour-based agropolymers: Influence of plasticizers on structure and aging behavior. **Cereal Chemistry**, v. 84, n. 3, p. 276-281, 2007.

SÁNCHEZ, T.; DUFOUR, D.; MORENO, I. X.; CEBALLOS, H. Comparison of pasting and gel stabilities of waxy and normal starches from potato, maize, and rice with those of a novel waxy cassava starch under thermal, chemical, and mechanical stress. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 5093–5099, 2010.

SANTOS, A. R. D. F. **Estudo de filmes biodegradáveis de amido de milho modificados por plasma de SF₆, HMDSO e acetileno**. 2011. 98 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

SATYAM, G.; SHIVANI, S.; SHIVAM, G.; SHOBHIT, J.; SANJEEV, V.; ARVIND, K. Starch as an material for drug delivery. **International Journal of Biological and Pharmaceutical Research**. v. 1, n. 2, 2010.

SCAPIM, M. R. D. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. 2009. 142 fls. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2009.

SCHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de *tape-casting***. 2012. 154 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

SCHIMIDT, V. C. R. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir de fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose**. 2006. 76 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - SEAB. **Mandiocultura - Análise da Conjuntura Agropecuária**. Novembro, 2013.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - SEAB. **Análise da Conjuntura Agropecuária- Mandioca Safra 2014/2015**. Novembro, 2013.

a SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - SEAB. **Análise da Conjuntura Agropecuária- Milho Safra 2015/2016**. Novembro, 2015.

b SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - SEAB. **Paraná divulga primeira estimativa para safra de grãos de verão 2015/2016**. Disponível em: <
<http://www.agricultura.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=5787>>. Acesso em: 14 jan. 2016.

c SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - SEAB. **Milho - Analise Mensal - Junho-Julho**. Junho, 2019.

d SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - SEAB. **Milho - Analise Mensal - Maio**. Maio, 2019.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - SEAB. **Mandiocultura - Análise da Conjuntura Agropecuária**. Outubro, 2016.

SEMENOFF, T. A. D. V.; SEMENOFF-SEGUNDO, A.; BORGES, A. H.; FABIO, M. L. P.; CAPOROSI, L. S.; ROSA-JÚNIOR, A. activity of 2% chlorhexidine gluconate, 1% sodium hypochlorite and paramonochlorophenol combined with furacin against *S. aureus*, *C. albicans*, *E. faecalis*. **Revista Odonto Ciência**, v. 25, n. 2, p. 174–177, 2010.

SEVENOU, O.; HILL, S. E.; FARHAT, I. A.; MITCHELL, J. R. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, n. 1-3, p. 79-85, 2002.

SHANNON, J. C.; GARWOOD, D. L.; BOYER, C. D. **Genetics and Physiology of Starch Development**. 3^a ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2009.

SHRESTHA, A. K.; NG, C. S.; LOPEZ-RUBIO, A.; BLAZEK, J.; GILBERT, E. P.; GIDLEY, M. J. Enzyme resistance and structural organization in extruded high amylose maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 699-710, 2010.

a SHI, A.; WANG, L.; LIA, D.; ADHIKARIC, B. Characterization of starch films containing starch nanoparticles Part 1: Physical and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, p. 593-601, 2013.

b SHI, A. M.; WANG, L. J.; LI, D.; ADHIKARI, B. Characterization of starch films containing starch nanoparticles. Part 2: Viscoelasticity and creep properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 2, p. 602-610, 2013.

SILVA, I. F. E.; YAMASHITA, F.; MÜLLER, C. M. O.; MALI, S.; OLIVATO, J. B.; BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E. How reactive extrusion with adipic acid improves the mechanical and barrier properties of starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) films. **International Journal of Food Science and Technology**, 2013.

SILVA, M.C.; IBEZIM, E. C.; RIBEIRO, T. A. A.; CARVALHO C. W. P.; ANDRADE, C. T. Efeito do teor de fósforo e da temperatura sobre as propriedades mecânicas de amido processado em câmara de mistura. **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros**. p. 175-176, 2006.

SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; CÉLIA FRANCO, M. L.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, v. 28, n. 1, p. 66-77, 2008.

SILVA, N. H. C. S.; RODRIGUES, A. F.; ALMEIDA, I. F.; COSTA, P. C.; ROSADO, C.; PASCOAL NETO, C.; SILVESTRE, A. J. D.; FREIRE, C. S. R. Bacterial cellulose membranes as transdermal delivery systems for diclofenac: In vitro dissolution and permeation studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 106, p. 264-269, 2014.

SHI, M.; CHEN, Y.; YU, S.; GAO, Q. Preparation and properties of RS III from waxy maize starch with pullulanase. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 1, p. 19-25, 2013.

SHON, K J; LIM, S T; YOO, B. Rheological Properties of Rice Starch Dispersions in Dimethyl Sulfoxide. **Starch/Stärke**, v. 57, n. 8, p. 363-369, 2005.

SHUJUN, W.; JINGLIN, Y.; WENYUAN, G. Use of X-ray diffractometry (XRD) for identification of *fritillaria* according to geographical origin. **American Journal of Biochemistry and Biotechnology**, v. 1, n. 4, p. 199-203, 2005.

SOARES, R. M. D.; SCREMIN, F. F.; SOLDI, V. Thermal stability of biodegradable films based on soy protein and corn starch. **Macromolecular Symposia**, v. 229, p. 258-265, 2005.

SOLANO, A. C. V.; DE GANTE, C. R. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. **Journal of Cereal Science**, v. 60, n. 1, p. 60-66, 2014.

SOLOMON, O. F.; CIUTA, I. Z. Anomalie de la viscosite des solutions de polyisoprene cis-1,4 à de faibles concentrations. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 59-61, 1962.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUTO MAIOR, J. F. A.; **Modificação estrutural e caracterização de polissacarídeo no desenvolvimento de materiais para liberação modificada de fármacos**. 2007. 73 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2007.

SUN, Q.; LI, G.; DAI, L.; JI, N.; XIONG, L. Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation. **Food Chemistry**, v. 162, p. 223–228, 2014.

SUPPAKUL, P.; CHALERNSOOK, B.; RATISUTHAWAT, B.; PRAPASITTHI, S.; MUNCHUKANGWAN, N. Empirical modeling of moisture sorption characteristics and mechanical and barrier properties of cassava flour film and their relation to plasticizing-antiplasticizing effects. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 290-297, 2013.

SPADA; J. C.; DA SILVA, E; M.; TESSARO, I.C. Production and characterization of pinhão starch biofilms. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 365-369, 2014.

SUPERINTENDÊNCIA DA ZONA FRANCA DE MANAUS- SUFRAMA. **Projeto potencialidades regionais estudo de viabilidade econômica: amido de mandioca**. Julho, 2003.

TAKAHASHI, S.; SEIB, P. A. Paste and gel properties of prime corn and wheat starches with and without native lipids. **Cereal Chemistry**, v. 65, n. 6, p. 474–483, 1988.

TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; RODRÍGUEZ, P. E.; GUZMÁN, R.; DUCAMP-COLLIN, M. N.; TRAN, T.; ROLLAND-SABATÉ, A. Some properties of starch and starch edible films from under-utilized roots and tubers from the Venezuelan Amazons. **Journal of Cellular Plastics**, v. 48, n. 6, p. 526-544, 2012.

TEH, C. Y.; WU, T. Y.; JUAN, J. C. Potential use of rice starch in coagulation-flocculation process of agro-industrial wastewater: Treatment performance and flocs characterization. **Ecological Engineering**, v. 71, p. 509-519, 2014.

TEIXEIRA, E. D. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 fls. Tese (Doutorado em Ciência). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

TEIXEIRA, E. M.; DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. The effect of glicerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 619-624, 2007.

TEIXEIRA, P. R. S. **Filmes híbridos nanoestruturados a base de celulose microcristalina fosfatada: síntese e caracterização**. 2013. 85 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2013.

TESTER, R. F.; QI, X.; KARKALAS, J. Hydrolysis of native starches with amylases. **Animal Feed Science and Technology**, v. 130, p. 39-54, 2006.

TETCHI, F. A., ROLLAND-SABATÉ A., AMANI, G. N., COLONNA, P. Molecular and physicochemical characterisation of starches from yam, cocoyam, cassava, sweet potato and ginger produced in the Ivory Coast. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 1906-1916, 2007.

THYGESEN, L. G.; LØKKE, M. M.; MICKLANDER, E.; ENGELSEN, S. B. Vibrational microspectroscopy of food. Raman vs. FT-IR. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, p. 50-57, 2003.

TIMMERMANN, E. O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, v. 48, n. 1, p. 19-31, 2001.

TRIWISES, P.; RUKSAKULPIWAT, Y.; RUKSAKULPIWAT, C. The modification of tapioca starch by esterification technique. **Suranaree Journal Science Technology**, v. 23, n. 2, p. 157-165, 2016.

UTHUMPORN, U.; ZAIDUL, I. S. M.; KARIM, A. A. Hydrolysis of granular starch at sub-gelatinization temperature using a mixture of amylolytic enzymes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 88, n. 2, p. 47-54, 2010.

VALADEZ-GONZÁLEZ, A.; HERRERA-FRANCO, P.; ZULUAGA, F.; DELVASTO, S. Physicochemical characterization of natural and acetylated thermoplastic cassava starch caracterización fisicoquímica de almidón termoplástico de yuca natural y acetilada. **Revista de Ingeniería Dyna**, ano 78, n. 166, p. 166-173, 2011.

VANDENABEELE, P.; WEHLING, B.; MOENS, L.; EDWARDS, H.; DE REU, M.; VAN HOOYDONK, G. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. **Analytica Chimica Acta**, v. 407, n. 1–2, p. 261–274, 2000.

VAN HUNG, P.; LAN PHI, N. T.; VY VY, T. T. Effect of debranching and storage condition on crystallinity and functional properties of cassava and potato starches. **Starch/Starke**, v. 0, p. 1–8, 2012.

VAN SOEST, J. J. G.; TOURNOIS, H.; VLIAGENTHART, J. F. G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR. **Carbohydrate Research**, v. 279, n. C, p. 201-214, 1995.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; DE WIT, D.; VLIAGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11-22, 1996.

VÁZQUEZ-OVANDO, A.; ROSADO-RUBIO, G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR -ANCONA, D. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 168-173, 2009.

VASQUES, C. T. **Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial**. 2007. 143 fls. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

VEMULA, P. K.; LI, J.; JOHN, G. Enzyme catalysis: tool to make and break amygdalin hydrogelators from renewable resource: a delivery model for hydrophobic

drugs. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 27, p. 8932-8938, 2006.

VERSINO, F.; GARCÍA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with natural fibrous filler. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 305-314, 2014.

VERSINO, F.; LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Sustainable use of cassava (*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development. **Industrial Crops & Products**, v. 65, n. 2015, p. 79-89, 2013.

VILLANOVA, J. C. O.; ORÉFICE, R. L.; CUNHA, A. S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 51-64, 2010.

WANG, Y.; TRUONG, V.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 327-333, 2003.

WILHELM, H. M.; SIERAKOWSKI, M. R.; SOUZA, G. P.; WYPYCH, F. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 2, p. 101-110, 2003.

WINSTON; P. W.; BATES, D. H. Saturated solutions for the control of humidity in biological research. **Ecology**, v. 41, n. 1, p. 232-237, 1960.

YU, L.; ROLLINGS, J. E. Low-angle laser light scattering-aqueous size exclusion chromatography of polysaccharides: Molecular weight distribution and polymer branching determination. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 33, n. 6, p. 1909-1921, 1987.

ZAINUDDIN, S. Y. Z.; AHMAD, I.; KARGARZADEH, H.; ABDULLAH, I.; DUFRESNE, A. Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 2299-2305, 2013.

ZENG, J.; GUANGLEI, L.; HAIYAN, G.; ZHENGANG, R. Comparison of A and B starch granules from three wheat varieties. **Molecules**, v. 16, p. 10570-10591, 2011.

ZHANG, Y. N.; CUI, J. Y.; XU, S. A. Effects of chain structures of corn starches on starch-based superabsorbent polymers. **Starch - Stärke**, v. 67, n. 11-12, p. 949-957, 2015.

ZHONG, H.; XIN AN, Z.; BEN SHAN, Z.; SHU JUAN, Y. Effects of pulsed electric fields (PEF) treatment on the properties of corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 3, p. 318-323, 2009.

ZHU, J.; ZHANG, S.; ZHANG, B.; QIAO, D.; PU, H.; LIU, S.; LI, L. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylose/amylopectin ratio. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 123-130, 2017.

a ZOBEL, H. F. Starch crystal transformations and their industrial importance. **Starch/ Stärke**, v. 40, n. 1, p. 1-7, 1988.

b ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/ Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988.