



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE AMIDO DE
INHAME MODIFICADO COM QUITOSANA E PVA**

Paloma Lima da Silva

Orientadora: Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo

Co-orientadora: Anida Maria Moraes Gomes

FORTALEZA-CE
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE AMIDO DE
INHAME MODIFICADO COM QUITOSANA E PVA**

Paloma Lima da Silva

*Dissertação apresentada junto à
Coordenação do Curso de Pós-
Graduação em Química, como pré-
requisito para obtenção do grau de
Mestre em Química pela Universidade
Federal do Ceará.*

FORTALEZA-CE
2010

S582d Silva, Paloma Lima da

Desenvolvimento de blendas de amido de inhame modificado com quitosana e PVA / Paloma Lima da Silva. -- Fortaleza, 2010.
119 f. ; il. color. enc.

Orientadora: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
Área de concentração: Química Inorgânica
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2010.

1. Amido oxidado. 2. Amido fosforilado. I. Silva, Paloma Lima da (Orient.). II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 547

Esta Dissertação foi submetida à coordenação do Curso de Pós-graduação em Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

Dissertação aprovada em 15 de outubro de 2010

Paloma Lima da Silva

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
Orientadora

Dra. Anida Maria Moraes Gomes
Co-orientadora

Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari
Departamento de Química da UFS

Prof^a. Dra. Marjory Lima Holanda
Departamento de Bioquímica da UFC

Ao Deus todo poderoso digno de honra e glória eternamente, “porque dele, por ele, e para ele são todas as coisas” Rm 11: 36

AGRADECIMENTOS

À Deus, onipotente, onipresente e onisciente que me deu força, graça e sabedoria para que eu pudesse concluir este trabalho. Que seu nome seja louvado!!!

Aos meus pais, Egídio e Lourdes, pelo exemplo de vida sempre buscando superar as dificuldades e desafios e por me incentivar em todos os momentos.

Aos meus irmãos Tatiana, Pamela e Júnior e aos meus sobrinhos Kaio, Bruna, Clara e Maria pelos momentos de alegria e apoio em meio às lutas que me fizeram perceber a importância e o valor de cada um em minha vida.

À professora Nágila Maria Pontes Silva Ricardo, pela orientação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Anida Maria Moraes Gomes, co-orientadora, amiga, irmã em Cristo e exemplo de pesquisadora que me fez crescer e aprender sobre o valor de um trabalho científico. Que o Senhor a recompense grandemente. Muito obrigada!

Ao professor Cláudio Ernani Mendes da Silva, do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFC, por permitir a realização de grande parte dos experimentos no Laboratório de Cereais.

Ao Professor José Marcos Sasaki e sua aluna Joseane, do Laboratório de raios-x, do Departamento da Física, pela agilidade e competência nas análises de difração de raios-x.

Ao Laboratório de Microbiologia do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFC, pela ajuda na realização do teste antimicrobiano.

Ao Yuri e Cristiane do laboratório LACAM do Departamento de Engenharia Mecânica da UFC, pelas ajudas nas análises de INSTRON.

Ao Laboratório de Microscopia do Departamento da Física, pela ajuda nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À Coordenação de Química Inorgânica, ao Prof. Luiz de França Lopes e ao secretário Orlando, pela atenção e boa vontade.

Ao Laboratório de termoanálises do Departamento da Física pelas análises de DSC e TG.

À Francisca Maria Martins Pereira, amiga e irmã em Cristo que sempre esteve presente e pronta para ajudar em todos os momentos da minha vida. Muito obrigada!

À Rejane Albuquerque do Laboratório de Cereais pela amizade e ajuda nas análises.

Às amigas Maria Elenir e Caroline do Laboratório de Polímeros, pela amizade e pelos momentos de descontração.

À Tatiana de Oliveira Lemos e Germânia Bezerra, pela amizade e disponibilidade em ajudar.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigada !!!

“Bem sei eu que o Senhor tudo pode, e nenhum dos seus pensamentos pode ser impedido” Jó 42: 2

LISTA DE TABELAS

		p.
TABELA 1	Composição das blendas de amido não modificado, fosforilado e oxidado com quitosana e PVA.....	49
TABELA 2	Composição dos amidos ANM, AOX e AF.....	54
TABELA 3	Propriedades de pasta dos amidos de inhame ANM, AF e AOX obtidas no RVA ¹	55
TABELA 4	Parâmetros de TG dos amidos ANM, AF e AOX.....	57
TABELA 5	Parâmetros de DTA dos amidos ANM, AF e AOX.....	59

LISTA DE FIGURAS

		p.
FIGURA 1	Estrutura da amilose.....	20
FIGURA 2	Estrutura da amilopectina.....	21
FIGURA 3	Esquema representando a estrutura do grânulo de amido (JENKINS e col., 1995): (a) Um grânulo simples com camadas semicristalinas e amorfas alternadas, representando anéis de crescimento; (b) visão ampliada da camada semicristalina de um anel de crescimento, formado de lamela cristalina e amorfa; (c) a estrutura em cachos da amilopectina dentro da camada semicristalina.....	22
FIGURA 4	Formação de amido oxidado.....	26
FIGURA 5	Reação de oxidação com periodato de sódio (NaIO ₄).....	27
FIGURA 6	Reação de fosforilação do amido monossubstituído.....	29
FIGURA 7	Representação da possível formação de ligações de hidrogênio entre o amido e o PVA nas blendas (SIDDARAMAIAH e SOMASHEKAR, 2004).....	32
FIGURA 8	Estrutura da quitosana.....	32
FIGURA 9	Parâmetros observados nos gráficos obtidos no visco-analizador rápido (RVA).....	47
FIGURA 10	Representação do sistema utilizado na determinação de permeabilidade ao vapor d'água.....	51
FIGURA 11	Curvas viscoamilográficas dos amidos de inhame ANM, AF e AOX.....	55
FIGURA 12	Microscopia eletrônica dos amidos ANM (a), AF (b) e AOX (c).....	56
FIGURA 13	Termogramas TG (a) e DTG (b) dos amidos ANM, AOX e AF.....	58
FIGURA 14	Termogramas DTA dos amidos ANM, AOX e AF.....	59
FIGURA 15	Difratogramas de raios-x dos amidos ANM, AF e AOX.....	60
FIGURA 16	Espectros de infravermelho dos amidos ANM, AF e AOX.....	62
FIGURA 17	Solubilidade dos filmes ANM, AF e AOX em tampão fosfato (a) e em água destilada (b).....	64
FIGURA 18	Intumescimento dos filmes ANM em tampão fosfato (a) e em água destilada (b).....	65
FIGURA 19	Intumescimento dos filmes AF em tampão fosfato (a) e em água destilada (b).....	66
FIGURA 20	Intumescimento dos filmes AOX em água destilada.....	68
FIGURA 21	Permeabilidade ao vapor d'água dos filmes ANM, AF e AOX.....	70
FIGURA 22	Espectros de infravermelho dos filmes de PVA e quitosana na região de	

	1800-600 cm ⁻¹	71
FIGURA 23	Espectros de infravermelho dos filmes de ANM/PVA/quitosana na região de 1800-600 cm ⁻¹	73
FIGURA 24	Espectros de infravermelho dos filmes de AF/PVA/quitosana na região de 1800-600 cm ⁻¹	74
FIGURA 25	Espectros de infravermelho dos filmes de AOX/PVA/quitosana na região de 1800-600 cm ⁻¹	75
FIGURA 26	Termogramas das blendas ANM/PVA/quitosana.....	76
FIGURA 27	Termogramas das blendas AF/PVA/quitosana.....	77
FIGURA 28	Termogramas das blendas AOX/PVA/quitosana.....	78
FIGURA 29	Difratogramas de raios-x das blendas ANM/PVA/quitosana.....	79
FIGURA 30	Difratogramas de raios-x das blendas AF/PVA/quitosana.....	80
FIGURA 31	Difratogramas de raios-x das blendas AOX/PVA/quitosana.....	80
FIGURA 32	Tensão (a) e extensão na quebra (b) das blendas ANM, AF e AOX.....	82
FIGURA 33	Teste antimicrobiano das blendas AF/CH/PVA contra <i>S. aureus</i>	84
FIGURA 34	Teste antimicrobiano das blendas AF/CH/PVA contra <i>P. aeruginosa</i>	84
FIGURA 35	Teste antimicrobiano das blendas de AOX/CH/PVA contra <i>S. aureus</i>	85
FIGURA 36	Teste antimicrobiano das blendas de AOX/CH/PVA contra <i>P. aeruginosa</i>	85

SUMÁRIO

	p.
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Amido.....	19
2.1.1 <i>Estrutura do grânulo de amido.....</i>	19
2.1.2 <i>Amido de inhame (Dioscorea spp.).....</i>	22
2.1.3 <i>Aplicações industriais do amido.....</i>	24
2.2 Modificação Química dos Amidos.....	25
2.2.1 <i>Oxidação.....</i>	25
2.2.1.1 <i>Amido dialdeído.....</i>	27
2.2.2 <i>Fosforilação.....</i>	28
2.3 Blendas de amido modificado.....	30
2.3.1 <i>Componentes utilizados nas blendas de amido.....</i>	30
2.3.1.1 <i>Poli (álcool vinílico) (PVA).....</i>	31
2.3.1.2 <i>Quitossana.....</i>	32
2.3.2 <i>Filmes de amido.....</i>	33
2.3.2.1 <i>Embalagens biodegradáveis.....</i>	34
2.3.2.2 <i>Mulchings.....</i>	36
2.3.2.3 <i>Curativos.....</i>	37
2.3.2.4 <i>Outras aplicações.....</i>	39
2.3.2.5 <i>Hidrogéis.....</i>	41
3 OBJETIVOS.....	43
3.1 <i>Gerais.....</i>	43
3.2 <i>Específicos.....</i>	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 <i>Matéria-prima.....</i>	44
4.2 <i>Reagentes e soluções.....</i>	44
4.3 <i>Isolamento do amido de inhame.....</i>	44
4.4 <i>Modificação química dos amidos.....</i>	44
4.4.1 <i>Oxidação com Periodato de Sódio.....</i>	44
4.4.2 <i>Fosforilação com tripolifosfato de sódio (Na₅P₃O₁₀).....</i>	45
4.4.2.1 <i>Determinação do teor de fósforo.....</i>	45

4.5	<i>Caracterização Físico-Química dos amidos de inhame não modificado, fosforilado e oxidado</i>	46
4.5.1	<i>Composição centesimal dos amidos ANM, AF e AOX</i>	46
4.5.1.1	Umidade.....	46
4.5.1.2	Cinzas.....	46
4.5.1.3	Lipídios.....	46
4.5.1.4	Proteínas.....	46
4.5.1.5	Teor de amilose.....	47
4.5.2	<i>Características de Pasta (Viscosidade Aparente)</i>	47
4.5.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	48
4.5.4	<i>Análise térmica dos amidos</i>	48
4.5.5	<i>Difração de raios-X</i>	48
4.5.6	<i>Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR)</i>	48
4.6	<i>Elaboração dos Filmes (Blendas)</i>	49
4.6.1	<i>Preparo da solução de quitosana (CH) 1% (m/v)</i>	49
4.6.2	<i>Preparo da solução de PVA</i>	49
4.6.3	<i>Preparo das blendas</i>	49
4.6.3.1	<i>Notação das Blendas de amido modificado/quitosana/PVA</i>	49
4.7	<i>Caracterização físico-química dos filmes (Blendas)</i>	50
4.7.1	<i>Espessura dos filmes</i>	50
4.7.2	<i>Solubilidade dos filmes</i>	50
4.7.3	<i>Intumescimento dos filmes</i>	50
4.7.4	<i>Permeabilidade ao vapor d água (Pva)</i>	51
4.7.5	<i>Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR)</i>	52
4.7.6	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	52
4.7.7	<i>Difração de raios-x</i>	52
4.7.8	<i>Teste de tração</i>	52
4.7.9	<i>Teste antimicrobiano</i>	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Caracterização físico-química dos amidos não modificado e modificados	53
5.1.1	<i>Composição centesimal dos amidos de inhame não modificado, fosforilado e oxidado</i>	53
5.1.2	<i>Propriedades de pasta dos amidos de inhame não modificado, fosforilado e oxidado</i>	54
5.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	56
5.1.4	<i>Análise térmica dos amidos</i>	57

5.1.5	<i>Difração de Raios-x.....</i>	60
5.1.6	<i>Espectroscopia no infravermelho.....</i>	61
5.2	<i>Caracterização físico-química dos filmes de amido de inhame não modificado e modificado.....</i>	63
5.2.1	<i>Espessura dos filmes.....</i>	63
5.2.2	<i>Solubilidade dos filmes de amido não modificado, fosforilado e oxidado em tampão fosfato e em água destilada.....</i>	63
5.2.3	<i>Intumescimento dos filmes em tampão fosfato e em água.....</i>	64
5.2.4	<i>Permeabilidade ao vapor d'água (Pva) dos filmes.....</i>	68
5.2.5	<i>Espectroscopia no infravermelho.....</i>	70
5.2.6	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	76
5.2.7	<i>Difração de raios-x.....</i>	78
5.2.8	<i>Teste de tração.....</i>	81
5.2.9	<i>Teste antimicrobiano.....</i>	83
6	CONCLUSÕES.....	87
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
	ANEXOS.....	110

RESUMO

*Os objetivos deste trabalho foram: modificar quimicamente o amido de inhame (*Dioscorea esculenta* L.) por oxidação e fosforilação, elaborar blendas com quitosana (CH) e poli (álcool vinílico) (PVA) e avaliar suas características físico-químicas e funcionais. O amido oxidado (AOX) obtido com um alto grau de substituição (GS= 1,86) promoveu grandes modificações na estrutura do grânulo do amido, que apresentou características de um material amorfo, enquanto a fosforilação foi bem sutil, (GS= 0,002) conservando a estrutura e padrão cristalino tipo B do amido de inhame não modificado. O amido fosforilado (AF) apresentou aumento na estabilidade de pasta e baixa tendência à retrogradação, ao contrário do amido oxidado que não apresentou perfil de pasta devido à despolimerização decorrente da reação. As blendas de AF/CH/PVA apresentaram boas características de permeabilidade ao vapor d'água, baixas solubilidades em tampão fosfato e água destilada em comparação com o amido não modificado. As blendas AF mostraram significativo intumescimento em tampão devido à reticulação entre os grupos fosfatos da solução e do filme, o que é desejável para uma provável aplicação desses filmes como curativos. As modificações nas intensidades e formas das bandas nos espectros de infravermelho, assim como variações nas temperaturas de gelatinização confirmaram a interação do PVA e quitosana com as cadeias de amido nos filmes. A adição de PVA melhorou as propriedades mecânicas dos filmes proporcionando maior flexibilidade. As blendas AF não apresentaram atividade na inibição de *S. aureus* e *P. aeruginosa*, porém as blendas AOX, apesar de não serem efetivas na inibição de *P. aeruginosa*, apresentaram atividade contra cepas de *S. aureus*, principalmente as blendas AOX 50 e AOX70, o que poderá favorecer sua utilização como inibidores da proliferação desse microorganismo em infecções.*

Palavras-chave: amido oxidado; amido fosforilado; blendas; atividade antimicrobiana

SUMMARY

*The aim of this study were to modify chemically the yam starch (Dioscorea esculenta L.) by oxidation and phosphorylation reactions, produce blends with chitosan (CH) and poly (vinyl alcohol) (PVA) and evaluate their physico-chemical and functional properties. The oxidized starch (AOX) had a high degree of substitution (DS=1.86) which promoted major changes in the granular structure showing characteristics of an amorphous material, whereas the phosphorylation was very subtle (GS=0.002), remaining its granular structure and crystalline pattern B-type of native yam starch. The phosphorylated starch (AF) showed improvement in paste stability and low tendency to retrogradation, unlike the AOX which showed no viscosity profile due to depolymerization caused by the reaction. The AF/CH/PVA blends showed good characteristics of water vapor permeability, low solubility in phosphate buffer and distilled water as compared to native starch. The blends AF showed significant swelling in buffer due to crosslinking between the phosphate groups of the solution and the film, which is desirable for a possible application of such films as dressings. The changes in intensities and shapes of the FTIR bands as well as variations in temperatures of gelatinization confirmed the interaction of PVA and chitosan with the starch chains in the films. The addition of PVA improved the characteristics of the films offering high flexibility. The AF blends showed no activity in the inhibition of *S. aureus* and *P. aeruginosa*, but the AOX blends, although not showing effectiveness in inhibition of *P. aeruginosa*, showed activity against strains of *S. aureus*, especially AOX50 and AOX70 blends, which may favor their use as inhibitors against proliferation of these microorganisms in infections.*

Keywords: oxidized starch; phosphorylated starch; blends; antimicrobial activity

1 INTRODUÇÃO

O amido é um dos biopolímeros mais utilizados para a produção de materiais biodegradáveis por seu baixo custo e disponibilidade na natureza. Além de ser um componente alimentício, é bastante utilizado na indústria de papel e têxtil, como absorventes, adesivos, encapsuladores (PETERSEN e col., 1999) e curativos (PAL e col., 2006). No entanto, o amido não modificado possui características, como fragilidade mecânica e natureza hidrofílica, que limitam sua utilização em aplicações específicas. Várias pesquisas vêm sendo realizadas a fim de desenvolver amidos modificados que superem essas deficiências melhorando o processamento e a capacidade de formar filmes com propriedades mecânicas e funcionais adequadas (PASSAUER e col., 2006). Essas modificações podem ser de natureza química, física ou enzimática e promovem mudanças nas propriedades físico-químicas das dispersões e dos filmes obtendo-se produtos específicos para serem utilizados em várias aplicações industriais.

A principal finalidade da modificação química é obter produtos com cadeias menores, ou que tenham suas ramificações alteradas, ou ainda, que sejam reticuladas ou adquiram substituintes volumosos. A oxidação, por exemplo, obtida através da introdução de grupos carbonila e carboxila, retarda a retrogradação e provoca a formação de géis menos viscosos. A formação de ligações intermoleculares torna-o mais resistente ao calor e reduz o tamanho dos grânulos, dificultando a formação de gel (ELIASSON e GUDMUNDSSON, 1996).

Os amidos podem ser oxidados por diversos agentes como hipoclorito de sódio e de cálcio, persulfato de amônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, cloridrato de sódio e os perboratos e ácidos hipoclorídicos sob condições controladas de temperatura e pH (CEREDA e VILPOUX, 2003; CHÁVEZ-MURILLO e col., 2008). Dependendo do agente oxidante e das condições da reação, podem-se introduzir preferencialmente grupos carboxila, aldeído ou cetona. Em condições ótimas de reação, a água de bromo introduz principalmente grupos cetonas (TORNEPORT e col., 1990), o hipoclorito de sódio introduz principalmente grupos carboxila (SANGSEETHONG e col., 2009), enquanto o ácido periódico ou periodatos introduzem exclusivamente grupos aldeídos (WONGSAGON e col., 2005).

Durante a oxidação com ácido periódico ou periodatos, os grupos hidroxilas dos carbonos 2 e 3 da unidade de anidroglicose do amido são especificamente oxidados a grupos carbonila podendo causar a despolimerização pela quebra da ligação α -1,4 (FIEDOROWICZ e PARA, 2006). Por esta razão são também chamados de amidos dialdeídos. A oxidação ocorre principalmente na lamela amorfa dos anéis semicristalinos do grão de amido. Essa região consiste basicamente de amilose rodeada de amilopectina. Diante disso, a amilose é mais susceptível à oxidação devido a essa cadeia ser mais acessível, nas regiões amorfas dos grânulos (WANG e WANG, 2003; KUAKPETOON e WANG, 2006).

As alterações causadas pela oxidação resultam em mudanças na organização da lamela cristalina do grânulo de amido alterando as propriedades de pasta, poder de inchamento e solubilidade e susceptibilidade à hidrólise enzimática (FIEDOROWICZ e PARA, 2006). O amido dialdeído é usado como coberturas de papel (KANTH e col., 2006) e biomateriais (YU e col., 2007). Tang e col. (2003) elaboraram blendas de amido dialdeído e quitosana e avaliaram seus efeitos antimicrobianos onde observaram que os filmes foram efetivos contra bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*E. coli*).

Outra reação bastante utilizada para modificar as propriedades dos amidos é a fosforilação, na qual ocorre a substituição das hidroxilas nas unidades de anidroglicose por grupos fosfatos. Os fosfatos de amido são ésteres derivados do ácido fosfórico (WATTANCHANT e col., 2003). No amido mono-fosfato apenas uma das três funções do ácido fosfórico é esterificada com um grupo hidroxila do amido, predominantemente a hidroxila do carbono 6 e são convencionalmente produzidos por reação direta com sais de orto, meta, piro, ou tripolifosfato de sódio (SWINKELS, 1996).

As ligações cruzadas resultantes da modificação reforçam as ligações de hidrogênio no grânulo por meio de ligações químicas que atuam como ponte entre as moléculas de amido. Dependendo do grau de substituição, amidos contendo ligações cruzadas possuem maior resistência a altas temperaturas, pH baixo e altas taxas de cisalhamento além de apresentarem pastas claras de alta consistência, alta solubilidade e poder de inchamento (LIM e SEIB, 1993; YOOK e col., 1993; WALISZEWSKI e col., 2003). Zhu (2003) avaliou a estabilidade de blendas de amido

mono-fosforilado/PVA e observou que quando o grau de substituição era igual ou superior a 0,049 os géis permaneciam estáveis por 24h.

Além da modificação química o uso de blendas com outros polímeros sintéticos, substâncias hidrofóbicas e/ou componentes antimicrobianos tem sido utilizados para melhorar as propriedades físicas e funcionais de filmes a base de amido (ANKER e col., 2001; FLORES e col., 2007).

A adição de poli (vinil álcool) (PVA) é necessária para modificar propriedades mecânicas dos filmes de amido causadas por suas altas forças intermoleculares. Os plastificantes reduzem essas forças e aumentam a mobilidade das cadeias do polímero proporcionando maior flexibilidade e extensibilidade ao filme (SHIMAZU e col., 2007). Vários trabalhos utilizaram PVA em blendas com quitosana (MANGALA e col., 2003; DON e col., 2006), gelatina (PAL e col., 2007), celulose (NISHIOT e MANLEY, 1988) e amido (FOLLAIN e col., 2005, KHAN e col., 2006; GOMES, 2009).

Outro biopolímero utilizado em biomateriais é a quitosana que é obtida a partir da desacetilação da quitina e tem sido bastante estudada por ser biocompatível, biodegradável e não-tóxica. Dentre as várias aplicações estão sua utilização como agente quelante em tratamentos de águas residuais, purificação de água, clarificação de sucos, formação de filmes biodegradáveis e preservação de alimentos devido a sua atividade antibacteriana e antifúngica (ROLLER, 2003; VÁSCONEZ e col., 2009) além de acelerar a cicatrização de feridas em seres humanos (JAYAKUMARA e col., 2010).

Tanto a fosforilação quanto a oxidação fornecem ao amido um caráter reticulante devido à presença de grupos fosfato e carbonílicos e/ou carboxílicos, respectivamente. Neste contexto, pretendeu-se unir a modificação química com o uso de blendas com outros polímeros (PVA e quitosana) para a obtenção de filmes com propriedades físicas e funcionais melhoradas a fim de utilizá-los em aplicações como embalagens, curativos, entre outras.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Amido

O amido é um polímero semicristalino armazenado em várias partes das plantas (grãos de cereais, raízes, túberos, sementes, fruta e pólen) constituindo, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos. É um polissacarídeo de fundamental importância na indústria alimentícia e como constituinte em vários produtos não alimentícios (ELLIS e col., 1998). O amido apresenta-se na forma de grânulos e as variações de tamanho, forma, associações e composição (glicosídeos, umidade, lipídeos, proteínas e minerais) são dependentes de sua origem botânica (SMITH, 2001; TESTER e KARKALAS, 2001).

As propriedades de amidos de raízes e tubérculos variam entre diferentes cultivares e com o tempo de crescimento. Huang e col. (2006) avaliaram as mudanças nas propriedades físico-químicas de amidos de quatro variedades de inhame em vários estágios de maturidade durante o cultivo. Segundo os autores os amidos apresentaram um estreitamento na faixa de gelatinização durante a maturidade e associaram o alto teor de amilose a uma menor temperatura de pasta e maior viscosidade de pico.

2.1.1 Estrutura do grânulo de amido

Os grânulos de amido contêm dois tipos principais de polissacarídeos: amilose e amilopectina (Figuras 1 e 2). Esses polímeros possuem a mesma unidade monomérica, mas diferem em seus comprimentos e graus de ramificação os quais afetam as propriedades físico-químicas do amido (SLATTERY e col. 2000).

A amilose é uma macromolécula formada por unidades de α -D-glicopiranosose unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$. As cadeias de amilose apresentam grau de polimerização de 324 a 4920 UG (YOSHIMOTO e col., 2000) e massa molecular variando de $1,5 \times 10^5$ a 10^6 Da. É instável em soluções aquosas diluídas formando um retículo através da propriedade de retrogradação. É considerada a fração linear, embora existam evidências de ramificações ou outros tipos de ligações glicosídicas ao longo da cadeia (BILIADERIS, 1991). Embora ilustrada tipicamente por uma estrutura de cadeia linear, a amilose de fato é frequentemente helicoidal. As moléculas de amilose tendem a enrolar-se de forma rígida formando uma única hélice ou ainda podem formar

zonas de junção de duplas hélices paralelas ainda mais rígidas. O interior da hélice contém átomos de hidrogênio sendo, portanto, hidrofóbico e permite que a amilose forme complexos com ácidos graxos livres ou componentes glicéridos dos ácidos graxos, com alguns alcoóis e com iodo (DONALD, 2004).

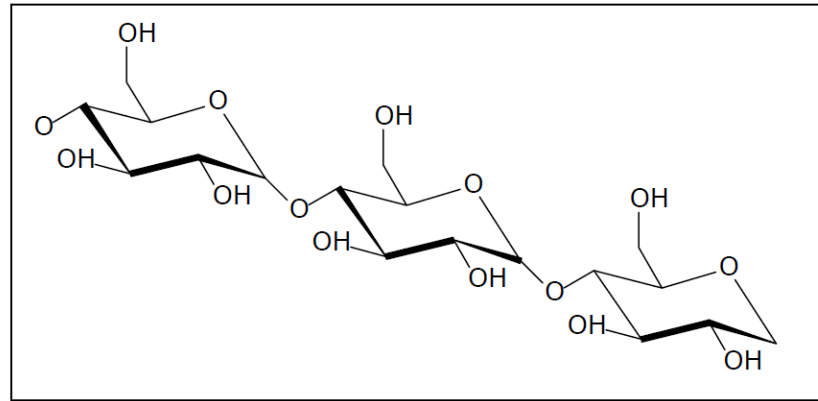


Figura 1: Estrutura da amilose

A amilopectina é constituída de unidades α -D-glicopiranosose também unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$, no entanto essas cadeias estão unidas entre si por ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ responsáveis pela parte ramificada do amido. A sua massa molecular varia de 1×10^7 a 1×10^9 Da e o grau de polimerização encontra-se na faixa de 9.600 a 15.900 UG (BULÉON e col., 1998; TAKEDA e col., 2003), formando uma estrutura bastante compacta. Consiste de grânulos mais cristalinos, mais densos e mais resistentes à penetração da água e a ação enzimática que a amilose (CAMERON e DONALD, 1992). As moléculas estão orientadas de forma radial, podendo, em função disso, formar regiões concêntricas alternando domínios cristalinos e amorfos (VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004).

Os grânulos são compostos de anéis de crescimento, que são camadas esféricas, mais ou menos concêntricas e alternadas nas formas semicristalinas e amorfas (Figura 3). A amilose e a amilopectina são depositadas em camadas sucessivas e se superpõem ao redor de um núcleo chamado hilo (BILIADERIS, 1991). Isto confere ao amido um caráter semicristalino, com regiões mais ordenadas (cristalinas) onde se concentra a amilopectina, e regiões amorfas, nas quais as cadeias poliméricas estão menos ordenadas, que é constituída principalmente pela amilose (ELIASSON, 2004). Em função dessas características, as camadas variam em seus índices de refração, densidades, cristalinidades e resistência à hidrólise ácida e

enzimática. As camadas semicristalinas são mais densas com espessura de 120-400 nm e são formadas por aproximadamente 16 lamelas que se alternam consecutivamente em lamelas cristalinas (5-6 nm) e lamelas amorfas (2-5 nm) (CAMERON e DONALD, 1992).

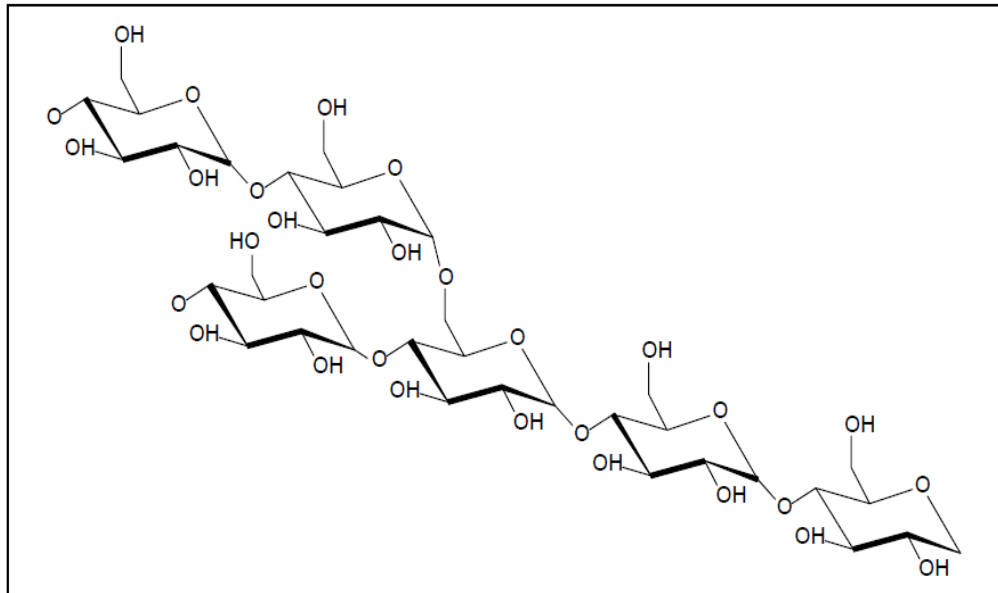


Figura 2: Estrutura da amilopectina

Os grânulos de amido *in natura* possuem três padrões específicos de cristalinidade (A, B e C), enquanto os grânulos gelatinizados que sofreram recristalização, apresentam um padrão B de recristalização. A estrutura V apresenta-se apenas quando os grânulos estão completamente gelatinizados, nos amidos com alto teor de amilose (> 40%) e quando forma complexos com alcoóis e lipídios. A estrutura tipo-A é característica de amidos de cereais como o milho normal, trigo e arroz e o tipo-B de túberos como inhame e batata e amidos com alto teor de amilose (*amylomaize*). O padrão tipo-C, que é uma mistura dos padrões A e B, é característico de amidos de legumes (ervilha e feijão) e alguns túberos como batata doce e mandioca. O amido tipo-A possui uma célula unitária monoclinica com um arranjo bastante compacto, enquanto que o amido do tipo B tem uma célula polimórfica hexagonal, que é relativamente pouco compactada, e possui moléculas de água em sua célula unitária. (IMBERTY e col., 1991).

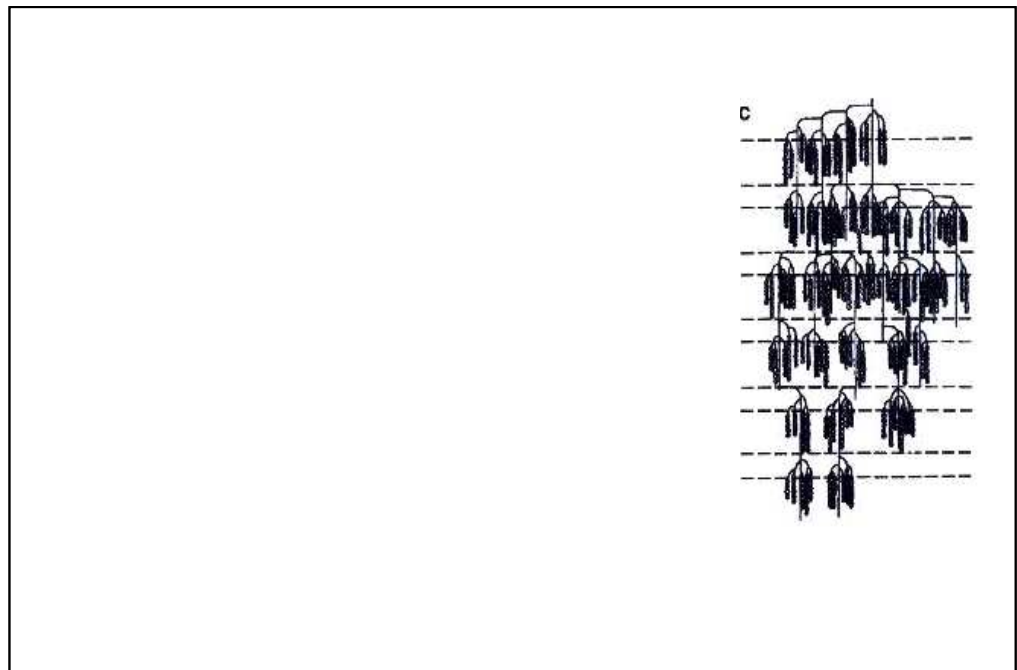


Figura 3: Esquema representando a estrutura do grânulo de amido (JENKINS e col., 1995): (a) Um grânulo simples com camadas semicristalinas e amorfas alternadas, representando anéis de crescimento; (b) visão ampliada da camada semicristalina de um anel de crescimento, formado de lamela cristalina e amorfa; (c) a estrutura em cachos da amilopectina dentro da camada semicristalina

2.1.2 Amido de inhame (*Dioscorea spp.*)

Países tropicais, como o Brasil, apresentam grande variedade de culturas amiláceas. As fontes comerciais de amido mais importantes são os cereais que apresentam de 40 a 90% (p/p) de amido, as leguminosas, com 30 a 70% e as tuberosas, contendo de 65 a 85% (LAJOLO E MENEZES, 2006). Dentre as amiláceas tropicais merecem destaque raízes como a mandioca, a araruta, a mandioquinha salsa, a batata-doce e o inhame (VILPOUX e CEREDA, 1995; BERMUDEZ, 1997; PÉREZ e col., 1997), sago (MUHAMMAD e col., 2000) e novas fontes como jalapa (GOMES e col., 2009), açafão, ahipa e biri (LEONEL e CEREDA, 2002), entre outros.

O inhame (*Dioscorea spp*) é um tubérculo bastante cultivado para o consumo direto, sendo produzido há mais de 2000 anos em regiões de clima tropical e subtropical e conhecido por seu alto teor de carboidrato e valor medicinal (ABRAMO, 1990).

Existe uma grande variedade de espécies de inhame incluindo *D. alata*, *D. abyssinia*, *D. batatas*, *D. cayenensis*, *D. esculenta*, *D. japonica*, *D. rotundata* (HOOVER, 2001), *D. opposita* (WANG e col., 2006). As diferentes espécies de amido de inhame apresentam tamanhos de grânulos entre 1 e 100 μm e teor de amilose entre 10 e 36%. As propriedades de inchamento e solubilidade, parâmetros de gelatinização e comportamento de pasta dependem de cada espécie e cultivo (HOOVER, 2001).

O amido de *D. alata*, devido ao seu alto teor de amilose (23 a 36%), apresenta alta tendência à gelificação (ALVES e col., 1999), característica importante no preparo de pudins instantâneos e sobremesas. Forma géis mais estáveis quando comparado ao amido de mandioca (FREITAS e col., 2004), possui boa estabilidade a altas temperaturas ou a pH baixo (ALVES e col., 1999) e excelente capacidade de formar filmes (MALI e col., 2005).

O amido de inhame tem sido bastante estudado a fim de elucidar sua estrutura e utilizá-los em aplicações específicas. Zuluaga e col. (2007) ao caracterizar amidos de inhame sugeriram que as regiões cristalinas no amido apresentam maior estabilidade térmica e estrutural em comparação com o milho e a batata. Os resultados de microscopia, DSC, reologia e difração de raios-x indicaram o potencial uso do amido de inhame como excipiente comparável ao amido de batata e milho em produtos farmacêuticos. Brunnschweiler e col. (2005) avaliaram as propriedades físico-químicas de amidos de inhame e observaram um alto potencial como espessante e gelificante em alimentos. Gunaratne e Hoover (2002) constataram que o amido de inhame é pouco sensível à amilase pancreática suína, em comparação com outros amidos de tubérculos. Segundo os autores, diferenças no tamanho do grânulo e na presença de pontos de ramificação $\alpha(1\rightarrow6)$ das regiões cristalinas do amido tipo A são responsáveis por este fenômeno.

O amido de inhame devido ao seu bom rendimento, que corresponde a 70 a 80% do peso seco do inhame, e baixas exigências de cultivo tem sido fonte de pesquisas podendo ser considerado uma alternativa interessante para a confecção de filmes e revestimentos biodegradáveis e/ou comestíveis (MALI e GROSSMAN, 2003; GOMES, 2009).

Filmes de amidos de inhame apresentam uma matriz homogênea, com estrutura estável sob condições ambiente e baixa barreira ao vapor de água em

comparação com materiais sintéticos, o que pode ser promissor na conservação pós-colheita de frutas e legumes (MALI e col., 2002). Mali e col. (2003) fizeram um estudo comparativo entre filmes de amidos de inhame e poli (cloreto de vinila) (PVC) comercial e obtiveram resultados satisfatórios que tornam viáveis a utilização de filmes de amido como embalagens alternativas para conservação de morangos.

2.1.3 Aplicações industriais do amido

O amido é uma matéria-prima bastante versátil e por ser obtido de fontes renováveis, biodegradável e atóxico é usado em uma variedade de aplicações industriais. Além de sua aplicação na indústria alimentícia, o amido é utilizado como revestimentos e cola em papel, têxteis e tapetes, como pastas e adesivos, como absorvedores e como encapsuladores (PETERSEN e col., 1999). Constituem uma importante classe de adjuvantes em formulação de comprimidos e cápsulas e é classificado entre os dez primeiros excipientes (SHANGRAW, 1992). O amido pode ser usado como desintegrante ou lubrificante em formulações em pó ou como ligante em pastas. O amido de milho é o mais utilizado em formulações de comprimido, porém estudos anteriores sobre a fruta-pão e amidos taioba têm mostrado resultados promissores (ADEBAYO e ITIOLA, 2003).

O amido também tem sido fonte de pesquisas na área biomédica incluindo sua utilização como suporte para crescimento de células na engenharia de tecidos (SALGADO e col., 2002; SILVA e col., 2004); cimento ósseo para regeneração de ossos (ESPIGARES e col., 2002); hidrogéis para sistemas de liberação controlada de fármacos (ELVIRA e col., 2002); filmes biodegradáveis para utilização em embalagens (GOMES, 2009) ou *mulchings* (BILCK e col., 2010) entre outros.

Apesar de ser uma matéria-prima fundamental em vários setores da indústria, este ainda apresenta algumas limitações em determinadas aplicações, em virtude de suas características hidrofílicas e característica de retrogradação após gelatinização. As principais maneiras de minimizar as deficiências da maioria dos amidos e diversificar sua aplicação industrial são a modificação química e a elaboração de blendas.

2.2 Modificação Química dos Amidos

As propriedades do amido podem ser melhoradas ou adaptadas a necessidades tecnológicas específicas através de modificações físicas (extrusão, pré-gelatinização), químicas (oxidação, esterificação, eterificação, fosforilação etc.) (SITOHY e RAMADAN, 2001; KIM, 2003; STAHL, 2003; SHIRAI e col., 2007; TRAN e col., 2007), enzimáticas (hidrólise) ou genéticas (amido ceroso e amido com alto teor de amilose) (BeMILLER, 1997).

Os amidos modificados quimicamente foram desenvolvidos para suprir uma ou mais ausências e/ou deficiências de suas propriedades e assim utilizá-los em diversos segmentos: alimentício, papelheiro, têxtil, mineração, cosmético, químico entre outros. Uma série de modificações é possível nos amidos devido à disponibilidade de um grande número de radicais hidroxila em suas moléculas, os quais podem reagir de diferentes formas com diferentes reagentes (CEREDA, 2001). A introdução de substituintes químicos na molécula de amido tem sido usada para melhorar propriedades funcionais tais como viscosidade, gelatinização, retrogradação, solubilidade em água, adesão e formação de filmes. Vários estudos sobre modificações como hidrólise ácida, oxidação, eterificação e esterificação em amido têm sido realizados (SINGH e ALI, 2000; WONGSAGON e col., 2005; O'BRIEN e WANG, 2009).

Os produtos obtidos com as modificações químicas possuem cadeias menores, interligadas ou com substituintes volumosos. A oxidação, por exemplo, através da introdução de grupos carboxila, retarda a retrogradação e provoca a formação de géis mais moles. A formação de ligações intermoleculares torna-o mais resistente ao calor e reduz o tamanho dos grânulos, dificultando a formação de gel. As reações de substituição, tais como fosforilação, hidroxialquilação e esterificação, reduzem a temperatura de gelatinização tornando-o mais resistente à retrogradação (ELIASSON e GUDMUNDSSON, 1996).

2.2.1 Oxidação

A oxidação do amido é um processo químico no qual os grupos funcionais carboxila e carbonila podem ser introduzidos nas cadeias de amido (Figura 4). Em temperatura e pH adequados o amido pode reagir com vários reagentes oxidantes para formar o amido oxidado (KUAKPETOON e WANG, 2001). A oxidação pode gerar

diferentes produtos dependendo dos agentes modificadores utilizados (MOORTHY, 1994; CEREDA e VILPOUX, 2003). Os mais utilizados são o hipoclorito de sódio e de cálcio, persulfato de amônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, cloridrato de sódio, periodato de sódio e perboratos e ácidos hipoclorídicos (CEREDA e VILPOUX, 2003; FIEDOROWICZ e PARA, 2006).

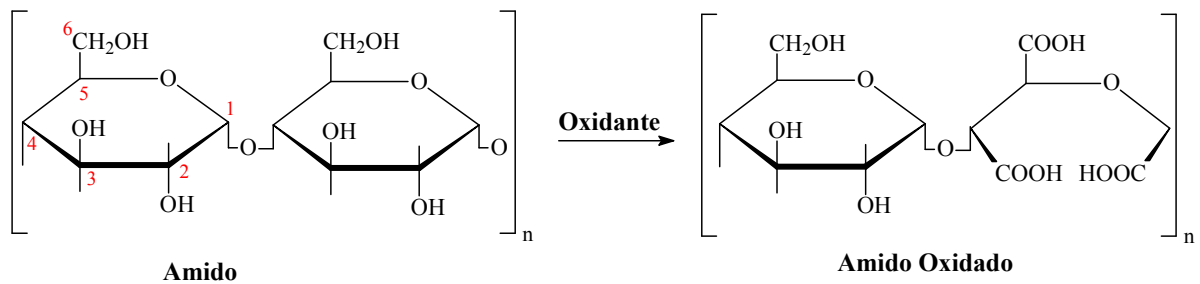


Figura 4: Formação de amido oxidado

A reação de oxidação pode ser altamente específica, dependendo do reagente utilizado. A reação com periodato de sódio forma o chamado dialdeído, enquanto os demais reagentes podem introduzir grupos carbonila e/ou dialdeído. Durante a oxidação ocorre a quebra das ligações D-glicana $\alpha(1-4)$ e $\alpha(1-6)$. Como a ligação $\alpha(1-4)$ é a responsável pela ligação entre monômeros de glicose, a oxidação causa a despolimerização e ao mesmo tempo pode haver inclusão de grupos carboxílicos, que evitam a retrogradação. Os grupos carboxílicos por serem mais volumosos que as hidroxilas aumentam o espaço entre as cadeias de amilose evitando que estas se aproximem o suficiente para retrogradar (DIAS, 2001). O número de grupos carboxilas e carbonilas gerados pela oxidação do amido indicam a intensidade do tratamento através do grau de oxidação. Wurzburg (1986) sugere que primeiramente as hidroxilas dos carbonos C2, C3 e C6 sejam oxidadas. A oxidação ocorre principalmente na lamela amorfa dos anéis semicristalinos do grânulo de amido. Essa região consiste basicamente de amilose rodeada de amilopectina. Por isso, a amilose é mais susceptível à oxidação e por localizar-se nas regiões amorfas dos grânulos essa cadeia torna-se mais acessível (WANG e WANG, 2003; KUAKPETOON e WANG, 2006).

A oxidação do amido origina uma pasta clara, fluída e adesiva, que não forma um gel rígido ao resfriar, mas retém sua natureza adesiva e de fluidez. Os amidos oxidados diferem de seus respectivos amidos nativos pelas características de possuir viscosidade de pasta a quente mais baixa devido à menor massa molecular média;

baixas taxas de retrogradação das pastas, devido aos grupos carboxilas nas moléculas de amilose; baixas temperaturas de pasta, taxas de gelificação mais rápidas; maior claridade das pastas, soluções e filmes; caráter aniônico devido aos grupos carboxílicos (SWINKLES, 1996 apud CEREDA e col., 2003).

2.2.1.1 Amido dialdeído

O amido dialdeído é um aldeído polimérico obtido após clivagem oxidativa das cadeias de amido com ácido periódico ou periodato de sódio (Figura 5). Na reação, são introduzidos dois radicais aldeídos na unidade glicopiranosila, após oxidação específica das hidroxilas dos carbonos C2 e C3 (WURZBURG, 1986), resultando em mudanças na organização da lamela cristalina do grânulo, alterando as propriedades térmicas e de pasta, o poder de inchamento e solubilidade e a susceptibilidade à hidrólise enzimática (FIEDOROWICZ e PARA, 2006). Quando as hidroxilas do anel glicosídico são oxidadas a grupos aldeído, as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido individuais são enfraquecidas resultando em um comportamento termoplástico. A temperatura de decomposição do amido dialdeído torna-se menor após a modificação, devido à menor estabilidade térmica dos grupos carbonila introduzidos (ZHANG e col., 2007).

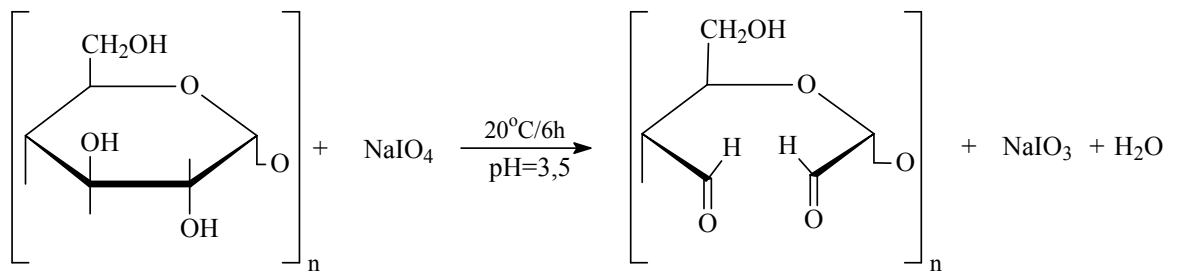


Figura 5: Reação de oxidação com periodato de sódio (NaIO_4)

Os grupos dialdeído altamente reativos podem ser usados como agentes inter cruzantes. Dessa forma, a maioria das aplicações do amido dialdeído baseia-se em reações de inter cruzamento como com a celulose no processo *wet-end* ou acabamento úmido do papel, algodão (em têxtil), proteínas, fármacos e couro (LALEG e PIKULIK, 1993; VEELAERT e col., 1994; JETTEN e col., 2003; KANTH e col., 2006). Na indústria de alimentos, seu uso como componente alimentício é ilegal, por induzir ligações cruzadas com cadeias de polipeptídios e globulinas (SCHWENKE e col., 1976), no entanto, possui grande utilidade como componente de plásticos biodegradáveis em embalagens (TANG e col., 2003; TOMASIK e SCHILLING, 2004).

2.2.2 Fosforilação

Para melhorar a hidrofiliabilidade, o amido pode ser modificado através da fosforilação dos grupos hidroxila reativos, das unidades de anidroglicose do amido. As ligações cruzadas resultantes da modificação reforçam as ligações de hidrogênio no grânulo por meio de ligações que atuam como ponte entre as moléculas de amido. Como resultado, os amidos contendo ligações cruzadas possuem maior resistência a altas temperaturas, pH baixo e altas taxas de cisalhamento, além de apresentarem pastas claras de alta consistência, alta solubilidade e poder de inchamento (LIM e SEIB, 1993; YOOK e col., 1993).

A fosforilação pode ser obtida por reações do amido com ácido fosfórico ou soluções aquosas de sais de ácido orto, piro ou tripolifosfórico em pH e temperatura controlados (Figura 6) (WATTANCHANT e col., 2003).

O pH influencia o tipo e a qualidade do amido fosforilado produzido, pois dependendo do pH da reação, diferentes produtos são formados. Em pH abaixo de 9,0 os grupos fosfato terminais da molécula de tripolifosfato de sódio estão protonados e produzem mono-metafosfatos, que podem reagir rapidamente com os grupos hidroxila do amido produzindo fosfato de amido mono-substituído. Em reação com pH acima de 10, as hidroxilas do amido reagem com o fosfato central do tripolifosfato de sódio, formando pirofosfato de amido, que pode ainda reagir com as hidroxilas do amido para formar fosfato de amido dissustituído (LIM e SEIB, 1993).

O'Brien e Wang (2009) modificaram amidos de várias fontes botânicas com diferentes teores de amilose e observaram que os fosfatos de amido preparados em pH 9 apresentaram maiores teores de fósforo que em pH 11 e a eficiência da fosforilação diminuiu com o aumento do percentual de amilose.

Nos fosfatos de amido mono-substituído apenas uma das três funções do ácido fosfórico é esterificada com um grupo hidroxila do amido, predominantemente o grupo hidroxila do carbono 6 (Figura 6). Nesse processo geralmente obtém-se grau de substituição (GS) entre 0,02 e 0,15 sendo que o produto resultante contém entre 1 e 5% de fósforo (SWINKELS, 1996). Fosfatos de amido mono-substituído apresentam maior viscosidade e capacidade de ligação à água (LANDERITO e WANG, 2005) sendo usados como géis absorventes e na difusão controlada de fármacos.

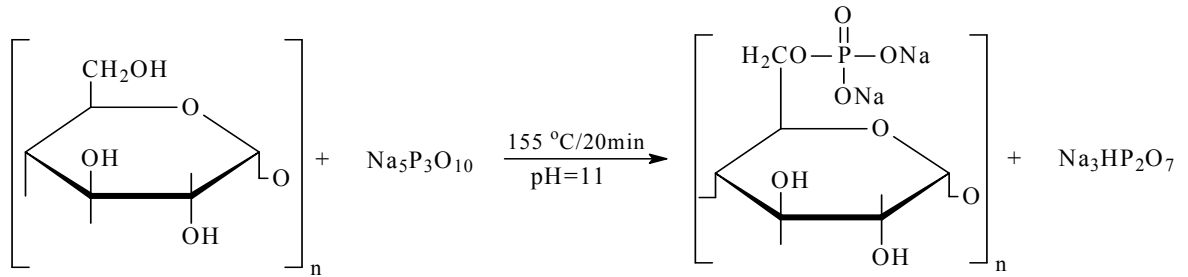


Figura 6: Reação de fosforilação do amido monossustituído

Amidos fosforilados têm propriedades incomuns que os tornam adequados para diversas aplicações industriais. As propriedades dos fosfatos de amido dependem do grau de modificação. A fosforilação pode aumentar o poder de inchamento e a solubilização dos grânulos de amido, reduzir a retrogradação (SIVAK e PREISS, 1998; WALISZEWSKI e col., 2003) e a temperatura de gelatinização e aumentar a claridade da pasta e a viscosidade do gel. Além disso, o amido fosforilado adquire boa estabilidade a ciclos de congelamento/descongelamento, possibilitando seu uso em produtos congelados (SITOHY e col., 2000).

Dependendo do grau de substituição (GS) o amido fosforilado pode ser solúvel em água (Liu e col., 1999) e pode ser convertido em hidrogéis expansíveis em água por reticulação com agentes bifuncionais. Em comparação com o polímero nativo, amidos reticulados e modificados possuem uma maior estabilidade mecânica e persistência à biodegradação, abrindo um amplo campo de aplicações potenciais.

Sitohy e Ramadan (2001) estudaram as propriedades de amidos fosforilados de diferentes fontes botânicas e observaram uma dependência do tamanho do grânulo e grau de modificação nas propriedades do amido. Os autores concluíram que quanto maior o grânulo, maiores são as mudanças provocadas pela fosforilação nas características físico-químicas do amido.

Conforme observado por Murúa-Pagola e col. (2009), o amido de milho ceroso fosforilado por extrusão apresentou boas características como suporte para encapsulação por *spray-drying*.

2.3 *Blendas de amido modificado*

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros (ANDRADE e col., 2001) que podem interagir entre si através de forças secundárias como van der Waals, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, etc. As blendas podem apresentar vantagens em relação aos seus componentes puros como a melhora nas características térmicas e mecânicas, bem como a redução do custo de obtenção de um novo material via síntese química (LAFARGUE e col., 2007).

O amido, por ser altamente hidrofílico, não possui características físicas, mecânicas e propriedades de processamento adequadas para substituir os materiais sintéticos comercialmente utilizados. Para suprir essas deficiências e melhorar suas características, as propriedades do amido podem ser modificadas através da mistura com outros polímeros ou materiais (TUDORACHI e col., 2000; OKADA, 2002; VASQUES, 2007). Essas novas propriedades dependerão da natureza e estado físico do polímero original, da forma de processamento da mistura, da faixa de composição dos componentes misturados e das interações entre estes componentes (VASQUES, 2007). Além da mistura, também a presença de plastificantes pode ser necessária visando melhorar a solubilidade do filme, bem como sua elasticidade. Um requisito básico para o plastificante é que seja miscível com o polímero e possua solubilidade semelhante ao solvente.

2.3.1 *Componentes utilizados nas blendas de amido*

Vários componentes naturais ou sintéticos utilizados nas misturas com o amido têm sido estudados. Alguns exemplos de blendas poliméricas a base de amido descritas na literatura são: amido/poli (álcool vinílico) (TUDORACHI e col., 2000), amido/poli(ácido lático)/poli(álcool vinílico) (KE e SUN, 2003), amido/policaprolactona (MATZINOS e col., 2002; YAVUZ e BABAC, 2003), amido/poli-3-hidroxi-butirato (GODBOLE e col., 2003), amido/quitosana (XU e col., 2005), amido/polietileno (BONA, 2007) entre outros. Dentre os polímeros estudados em combinação com o amido, a quitosana e o poli (álcool vinílico) (PVA) têm sido bastante utilizados devido suas propriedades e por possuir boa compatibilidade entre eles.

A elaboração de blendas com outros biopolímeros é uma das maneiras mais utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes e membranas de

amido (Guan e col., 2004). No entanto, a adição de altas quantidades de amido a uma matriz polimérica diminui suas propriedades físicas e mecânicas, principalmente porque a imiscibilidade do amido hidrofílico e de polímeros hidrofóbicos, a nível molecular leva a uma separação de fases (BHATTACHARYA e col., 1995). Portanto, torna-se importante modificar o amido para aumentar sua miscibilidade.

2.3.1.1 Poli (álcool vinílico) (PVA)

O poli (álcool vinílico) é um polímero sintético semicristalino solúvel em água, biodegradável, inócuo, não carcinogênico, que possui boa biocompatibilidade. É produzido a partir da hidrólise do poli (acetato de vinila) e suas propriedades básicas dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise (MANGALA e col., 2003).

O PVA tem sido amplamente utilizado em fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de colóide (SINHA e col., 2007), como carreador de medicamentos devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxidez (MANGALA e col., 2003). Os filmes de PVA apresentam um interesse crescente por sua solubilidade em água, biodegradabilidade, propriedades de barreira ao oxigênio, resistência a solventes e óleos, inocuidade e não contaminação do meio ambiente (TAKASU e col., 1999; CELANESE, 2002).

Mangala e col. (2003) elaboraram blendas de PVA e quitosana que apresentaram boas propriedades mecânicas e de inchamento adequadas para sua utilização como curativos.

As excelentes propriedades físicas, ópticas e resistência química do PVA justificam sua larga utilização na indústria, sendo freqüentemente combinado com outros polímeros para melhorar suas propriedades de barreira.

Tanto o PVA quanto o amido são polímeros polares, o que favorece a mistura desses componentes em blendas para a produção de materiais com ótimas propriedades de barreira e mecânicas. Isso se deve à presença de grupos hidroxilas em suas estruturas químicas que permitem a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares que ocorrem em altas temperaturas entre o amido gelatinizado e o PVA (Figura 7) (SIDDARAMAIAH e SOMASHEKAR, 2004). Sin e col. (2010) estudaram a interação sinérgica de blendas de amido de mandioca e

PVA através de análises de DSC. Os autores observaram evidências nos picos endotérmicos, que mostraram fortes interações entre esses dois componentes.

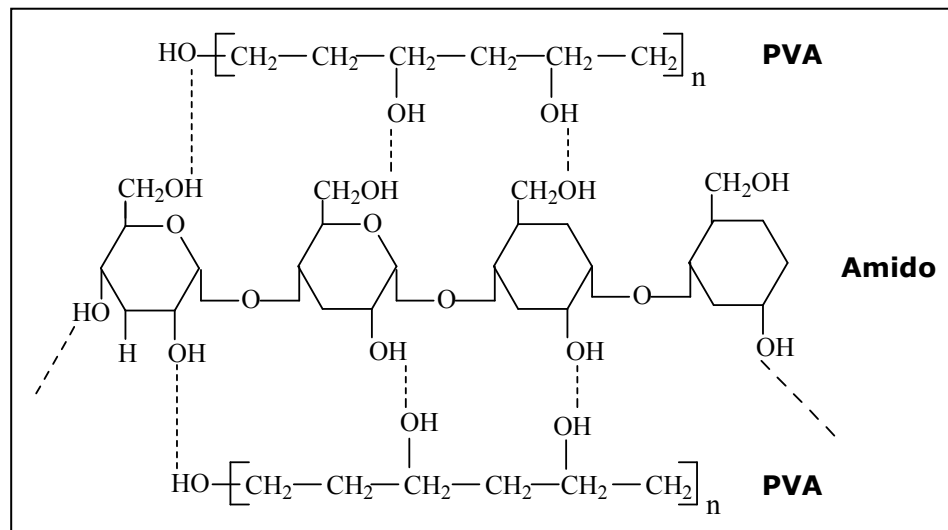


Figura 7: Representação da possível formação de ligações de hidrogênio entre o amido e o PVA nas blendas (SIDDARAMAIAH e SOMASHEKAR., 2004)

2.3.1.2 Quitosana

A quitosana (β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose) (Figura 8) é um polímero natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental, obtido a partir da desacetilação da quitina encontrada em crustáceos. As carapaças de crustáceos são resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira, que em muitos casos as consideram poluentes. Sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais onde é gerado ou estocado.

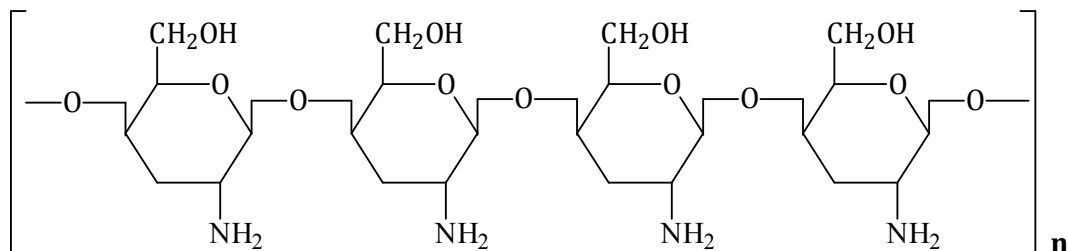


Figura 8: Estrutura da quitosana

A quitosana é solúvel em meio ácido diluído, formando um polímero catiônico com a protonação (adição de prótons) do grupo amino (NH_3^+), o que confere propriedades especiais diferenciadas em relação às fibras vegetais (Li e col., 1997). Possui ainda muitas características importantes como biocompatibilidade,

biodegradabilidade e atoxicidade. Além disso, vários estudos mostraram sua ação bacteriostática, fungistática (CHEN e col., 1996; COMA e col., 2002) e anticoagulante, sendo por isso utilizada na elaboração de curativos e osso artificial, imobilização de enzimas e sistemas de liberação de drogas (RAO e SHARMA, 1997; LOPEZ e col., 1998).

García e col. (2006) elaboraram biofilmes de quitosana e amido de milho com uma matriz homogênea de estrutura estável e boas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor d'água. Xu e col. (2005) prepararam e caracterizaram filmes de amido de milho e quitosana e observaram a interação entre esses componentes por difração de raios-x e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

Han e col. (1999) estudaram os efeitos da quitosana sobre a atividade da lipase pancreática *in vitro* e sobre o grau de armazenamento de gorduras induzido em ratos pela administração oral de uma dieta rica em gorduras por nove semanas. Como resultado, eles observaram que os animais alimentados com quitosana, tiveram redução no peso corporal, na hiperlipidemia e na gordura hepática.

Khor e Lim (2003) realizaram estudos sobre a aplicação da quitosana em implante ortopédico e odontológico, reconstituição de tecidos e liberação controlada de drogas, uso como cicatrizante e biocompatibilizante entre tecidos onde demonstrou seu uso promissor nas aplicações estudadas.

2.3.2 Filmes de amido

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. Para a obtenção de um material termoplástico a base de amido, sua estrutura granular semicristalina precisa ser destruída (gelatinização) originando uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (LIU, 2005). A transformação da solução filmogênica em filmes é consequência de interações intermoleculares, que se traduzem em forças estruturais (CARVALHO, 1997). A microestrutura e as propriedades dos filmes de amido dependem de inúmeros parâmetros tais como: características e concentração da amilose e demais constituintes (solvente, plastificante, etc.), pH, condições de gelatinização, condições de secagem (natural ou em estufa) e condições ambientais (temperatura e umidade) (CUQ e col., 1995).

Os plastificantes são usados como aditivos e interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos filmes. Como a maioria dos plastificantes empregados em filmes de amido tem caráter hidrofílico, estes aumentam a hidroflicidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Os mais estudados são os polióis, como o glicerol e o sorbitol (MALI e col., 2004).

Dependendo do tipo e do grau de modificação do amido e das características dos outros componentes da blenda, os filmes podem ser usados para uma variedade de aplicações. As principais são como embalagens biodegradáveis, *mulchings* para agricultura, hidrogéis, membranas e curativos.

2.3.2.1 Embalagens biodegradáveis

As principais aplicações dos filmes de amido são como embalagens para alimentos, sacolas para lixo e compostagem e revestimentos comestíveis (ISHIHARA, 2002; MARQUES e col., 2002). O aumento no interesse por esse tipo de material originou-se das questões ambientais já que os biofilmes são biodegradáveis. As tendências mais modernas enfatizam também a necessidade de que estes sejam produzidos, preferencialmente, com matérias primas de fontes renováveis. Devido a isso, há grande interesse no desenvolvimento de embalagens obtidas a partir destas fontes e o amido tem se tornado uma boa alternativa (GARCIA e col., 2000).

Alguns filmes biodegradáveis já são comercializados na Europa para produtos alimentícios, como filmes de amido de milho/ácido polilático (90/10 w%) usados como barreira contra gordura em produtos de confeitaria, embalagens de manteiga e margarina, ou ainda, para fins não alimentícios, como sacos de lixo a base de amido de milho e trigo disponíveis nos mercados da Itália, Finlândia e Dinamarca (HAUGAARD, 2001).

Sitohy e Ramadan (2001) elaboraram blendas de amido de milho fosforilado e poliácrlato com altas taxas de desintegração e degradação por α -amilase as quais podem ser utilizadas como plásticos descartáveis e biodegradáveis.

Polímeros sintéticos e amido vêm sido misturados para obtenção de filmes biodegradáveis a fim de diminuir o tempo de permanência no solo dos plásticos comercialmente utilizados. Kim (2003) elaboraram blendas de polietileno e amido de

batata hidroxipropilado e avaliaram sua biodegradabilidade. Os autores observaram que após incubação com *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 13388 por quatro semanas houve uma redução nas propriedades mecânicas e a superfície dos filmes foi destruída, sugerindo que a biodegradabilidade dos filmes de polietileno pode ser acelerada pela adição de amido hidroxipropilado.

A biodegradabilidade dos filmes também é influenciada pela modificação do amido. Du e col. (2008) estudaram a biodegradabilidade de amido dialdeído termoplástico sob condições de compostagem e observaram que a taxa de degradação do filme de amido modificado diminuía à medida que o conteúdo de carbonila aumentou. As ligações inter e intramoleculares no amido dialdeído resultaram em um polímero mais hidrofóbico, causando mudanças conformacionais dentro da molécula de amido reduzindo a degradação microbiana.

Vários estudos têm sido realizados com filmes de amido para aumentar a vida de prateleira de alguns produtos industrializados. Revestimentos à base de amido de mandioca foram utilizados em frutas, hortaliças, flores e raízes na tentativa de promover a conservação pós-colheita (CEREDA e col., 1995; DIB, 2000; FERRAZ, 2000).

Mali e Grossmann (2003) compararam o comportamento de filmes de amido de inhame com filmes de poli (cloreto de vinila) (PVC) e observaram que as bandejas embaladas com PVC apresentaram a formação de gotículas de água ao longo do armazenamento, devido à sua menor permeabilidade ao vapor d'água, ao contrário das bandejas embaladas com filmes de amido, o que representa uma vantagem por não favorecer o crescimento de microorganismos e aumentar a aceitação pelo consumidor.

Tripathi e col. (2009) avaliaram filmes de quitosana e PVA como revestimento alimentício antimicrobiano que mostraram ser uma alternativa viável para o aumento da vida de prateleira de tomate minimamente processado. Segundo os autores, filmes a base de quitosana são materiais com atividade antimicrobiana promissores para embalagens de alimentos.

Guan e Hanna (2004) elaboraram blendas de amidos de milho nativo com acetato de amido visando diminuir a hidroflicidade de espumas de amido os quais mostraram propriedades promissoras como materiais de embalagens.

Henrique e col. (2008) modificaram o amido de mandioca por intercruzamento, carboximetilação com baixa e alta viscosidade e esterificação e elaboraram filmes transparentes, flexíveis e homogêneos que apresentaram maior permeabilidade ao vapor d'água que os filmes comerciais de PVC.

Yu e col. (2010) analisaram as propriedades de amido dialdeído termoplástico e concluíram que este pode ser aplicado em diversas áreas como médica, agricultura, liberação de fármacos, filmes comestíveis, descartáveis ou embalagens de alimentos e compósitos.

2.3.2.2 *Mulchings*

Mulchings são filmes utilizados na agricultura para cobrir culturas rasteiras como morangos, melancia, melão etc. Controlam ou aumentam a temperatura do solo, mantêm a umidade, melhora a absorção de água e fertilizantes, reduzem o crescimento de ervas daninhas e, principalmente, mantêm uma produção de alta qualidade até a colheita, evitando o contato direto dos frutos com o solo (KIJCHAVENGKUL e col., 2008). Os *mulchings* opacos previnem a passagem de radiação fotossinteticamente ativa inibindo, portanto, o crescimento de ervas daninha, enquanto *mulchings* transparentes permitem a passagem da radiação solar (IMMIRZI e col., 2009).

Atualmente, a maioria dos filmes é fabricada a partir de plásticos derivados do petróleo (normalmente de polietileno) que causam consideráveis problemas quanto à eliminação de seus resíduos devido ao alto peso molecular e propriedades hidrofóbicas do polietileno. Isso garante ao filme alta estabilidade química sendo necessário cerca de 100 anos para sua completa decomposição (RUTIAGA e col., 2005). Polímeros biodegradáveis, como o amido, reduzem essa fonte de contaminação no solo já que se degradam completamente no solo podendo, ainda, ser fonte de matéria orgânica.

As tecnologias atuais com o objetivo de substituir os *mulchings* convencionais por materiais biodegradáveis incluem plásticos foto-degradáveis, esteiras de palha, coberturas de papel e plástico biodegradável (HALLEY e col., 2001).

Halley e col. (2001) desenvolveram *mulchings* a base de amido modificado e poliésteres alifáticos com boas propriedades mecânicas, resistência à água e

biodegradabilidade. Bilck e col. (2010) elaboraram blendas escuras e claras de amido de mandioca e poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e avaliaram sua aplicação como *mulchings* na produção de morangos. Segundo os autores, os morangos apresentaram características similares aos cultivados com filmes de polietileno com a vantagem de serem biodegradáveis.

2.3.2.3 Curativos

A escolha de um material para ser usado como biomaterial passa necessariamente pela análise de um conjunto de requisitos que devem ser atendidos. O efeito do ambiente orgânico no material (corrosão e degradação) e o efeito do material no organismo são fenômenos que devem ser estudados com extremo cuidado, pois a biocompatibilidade está associada a eles. Dentre esses dois últimos aspectos, a interação dos tecidos vivos com o biomaterial, associada com o tipo de resposta do organismo à presença do material, é o ponto mais desafiador no desenvolvimento de biomateriais (PEREIRA e col., 1999). Polímeros naturais receberam grande atenção no ramo de biomateriais, pois suas similaridades estruturais com as macromoléculas biológicas os tornam facilmente reconhecidos pelo organismo, além de serem metabolizados a resíduos atóxicos e naturalmente eliminados (YI e col., 2005). Por esta razão, o amido, a quitosana e suas blendas com PVA apresentam um enorme potencial para ser usado na área biomédica como curativos e implantes (substituto de pele).

A quitosana favorece o crescimento celular, pois as células se aderem a ela e proliferam rapidamente (ZHANG, 2003), acelera a cicatrização de feridas em seres humanos, pois confere considerável atividade antifúngica e antibacteriana contra um amplo espectro de microorganismos (LI e col., 2002; LIU e col., 2001) e por isso tem sido utilizada na regeneração da pele, do tecido ósseo e cartilaginosa (MAO e col., 2003; ZHANG e col., 2003).

Tang e col. (2003) elaboraram filmes de quitosana com diferentes proporções de amido dialdeído os quais apresentaram boas propriedades mecânicas e efeito antimicrobiano contra cepas de *S. aureus* e *E. coli* podendo ser utilizados como curativos.

Chuang e col. (1999) reportaram que o uso da blenda CH/PVA inter cruzada foi mais favorável para cultura de células fibroblastos que componentes simples e mais adequadas para curativos.

A utilização de membranas para liberação controlada de fármacos ou antimicrobianos é uma técnica que vem sendo aprimorada ao longo dos anos e vem obtendo resultados promissores devido sua atividade local e sua habilidade em manter a constância nos perfis de liberação controlada de fármacos (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005). Mangala e col. (2003) relataram a utilização de blendas de quitosana/PVA impregnada com gentamicina no tratamento de queimaduras obtendo ótimos resultados. As membranas impregnadas com antimicrobiano, além de absorver de forma controlada os exsudados, evita a infecção bacteriana (LEE e col., 2000; KHAN e col., 2000).

Wittaya-areekul e Prahsarn (2006) estudaram o desenho de filmes de quitosana e avaliaram sua atividade como curativos. Os filmes de quitosana e suas blendas com amido de milho, dextrana e propileno glicol melhoraram a força física dos filmes e demonstraram boas propriedades que os tornam úteis no tratamento de feridas.

Os curativos destinados ao uso em queimaduras possuem características particulares. A queimadura gera descompensações hídricas através da grande perda de líquido tornando o organismo mais vulnerável aos agentes de agressão ambiental, permitindo assim, o estabelecimento e o crescimento de bactérias patogênicas (KHAN e col., 2000). Assim, duas características importantes de um curativo utilizado no tratamento de queimaduras referem-se à redução da perda de fluidos corpóreos pelo paciente e ao controle da infecção. Outras características importantes e que devem ser consideradas são a aderência à ferida, a porosidade, a macroestrutura e as dimensões do curativo, suas propriedades mecânicas, a taxa de biodegradação e a ausência de antigenicidade (RATNER e col., 1996).

Pal e col. (2006) desenvolveram membranas de hidrogéis preparados por inter cruzamento de PVA e amido de milho termicamente tratado. As membranas apresentaram resistência suficiente para ser usada como curativos e foram compatíveis com células fibroblastos L929.

Outra técnica muito utilizada é usar filmes impregnados com antimicrobianos. Os curativos contendo antimicrobianos podem beneficiar pacientes com feridas infectadas, com risco de infecção e pacientes com feridas com mau cheiro. Estes produtos diferem dos antibióticos tópicos em que eles são curativos reais que podem ou não exigir um curativo secundário. As marcas comerciais Iodosorb Gel e Iodoflex Pad, são curativos contendo iodo complexado em um copolímero de amido (iodo cadexomer). Estes produtos contêm iodo de liberação lenta e tem demonstrado diminuir a contagem bacteriana em feridas sem citotoxicidade (DANIELSEN e col., 1997). Essas coberturas são altamente absorventes, cada grama absorve 6 mL de líquido.

Outros curativos antimicrobianos usam a tecnologia da prata para controlar a carga microbiana nas feridas. Esses curativos contem íons prata (Ag⁺) com atividade contra um amplo espectro de microrganismos, incluindo *S. aureus* resistente a meticilina (WRIGHT e col., 1998).

2.3.2.4 Outras aplicações

A engenharia de tecidos também oferece uma abordagem alternativa para a reparação e regeneração de tecidos humanos danificados. Diferentes estratégias estão disponíveis para a regeneração de tecidos, tais como infiltração de células, o cultivo de tecidos em matrizes porosas e *scaffolds* injetáveis (MARQUES e col., 2005).

Os materiais de origem natural têm sido considerados, durante muitos anos uma forma de melhorar, em comparação com polímeros sintéticos, a biofuncionalidade *in vivo* e modular/evitar uma resposta nociva do corpo devido a suas similaridades com as moléculas biológicas. Matrizes (*scaffolds*) à base de amido, processadas utilizando diversas metodologias destinadas a diferentes aplicações da engenharia de tecidos (MARQUES e col., 2005; GOMES e col., 2006, 2008), têm demonstrado um grande potencial na área.

Os *scaffolds* atuam como matrizes para o crescimento de células, sendo degradados (por enzimas ou pelo próprio meio fisiológico) ao longo do processo de cicatrização. O desenvolvimento de *scaffolds* porosos é uma das mais desafiadoras e interessantes técnicas de engenharia de tecidos e por isso tem sido bastante estudado a fim se obter informações quanto sua estrutura e capacidade de regeneração de tecidos danificados (AGRAWAL e RAY, 2001; REIS, 2002).

Outra grande vantagem da utilização dos polímeros naturais é sua biodegradabilidade, pois durante o processo de regeneração, o implante é degradado em produtos que são reabsorvidos, não deixando qualquer resíduo no organismo. Assim, quando um implante de polímero biodegradável é utilizado, não há necessidade de uma cirurgia posterior para sua remoção, como ocorre no caso dos implantes de metal, poupando o paciente deste desconforto e risco (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005).

Para se obter proliferação celular adequada de um tecido em *scaffolds* porosos são necessárias técnicas que permitam o controle dos níveis de porosidade, distribuição, forma e inter-conectividade dos poros (BOCCACCINI e MAQUET, 2003). Gomes e col. (2002) compararam diferentes técnicas de processamento para a produção de *scaffolds* a base de amido de milho termoplástico. Entre as técnicas está a extrusão, com agentes de sopro, moldagem por compressão com lixiviação de partículas, evaporação de solvente com lixiviação de partículas, bem como polimerização *in situ*.

Nakamatsu e col. (2006) prepararam e caracterizaram estruturas porosas de amido, quitosana e suas blendas por diferentes técnicas a fim de obter matrizes com tamanho de poros específicos e avaliaram sua bioatividade e degradação em fluidos corporais simulados. Conforme observado pelos autores, a morfologia dos *scaffolds* de amido é influenciada pela temperatura e taxa de resfriamento e dependem da estrutura dos cristais de gelo formados durante o processamento.

Muitos resultados promissores para a regeneração do tecido ósseo têm sido particularmente obtidos com uma mistura de amido e policaprolactona (PCL) (MARQUES e col., 2005; SALGADO e col., 2007; GOMES e col., 2008). *Scaffolds* (matrizes) de amido/PCL, com propriedades físico-químicas e mecânicas adequadas para o osso (GOMES e col., 2001, GOMES e col., 2008) e adequada taxa de degradação (AZEVEDO e REIS, 2009; MARTINS e col., 2009), têm demonstrado ser excelentes estruturas para células endoteliais (GOMES e col., 2001, SANTOS e col., 2009) e crescimento e diferenciação de células tronco mesenquimais (GOMES e col., 2001; GOMES e HOLTORF, 2006). Conseqüentemente, uma lacuna ainda está presente sobre a reação *in vivo* para *scaffolds* de blendas amido/PCL.

Wang e col. (2007) elaboraram fibras de amido e quitosana e avaliaram suas propriedades como agentes de liberação controlada de fármacos utilizando o ácido salicílico como fármaco modelo em diferentes concentrações. Os autores concluíram que as fibras possuíam características que as tornaram favoráveis para sua utilização em sistemas de liberação de fármacos *in vivo* ou *in vitro*.

2.3.2.5 Hidrogéis

Hidrogéis são materiais que apresentam a característica de inchar na presença de água. Estruturalmente, são constituídos por uma ou mais redes poliméricas tridimensionais, formadas por cadeias macromoleculares interligadas (DISPENSA e col., 2007; GUO e CHU, 2007). Apresentam forte afinidade pela água devido à presença de grupos hidrofílicos, tais como: OH, COOH, CONH₂, SO₃H, entre outros.

Polissacarídeos, como o amido, possuem a capacidade de formar géis sob condições específicas e têm sido propostos para ser usados em alimentos, cosméticos e aplicações biomédicas ou farmacêuticas. Os hidrogéis são materiais bastante utilizados na engenharia de tecidos devido ao seu alto teor de água, próximo à composição natural do tecido. Em particular, hidrogéis de quitosana são usados para mimetizar a estrutura física e química dos tecidos nativos (BERGER e col., 2005). Serrero e col. (2010) caracterizaram géis poliméricos formados por quitosana inter cruzada com amido oxidado em diferentes condições tais como concentração da quitosana, pH, grau de oxidação, razão molar de grupos reativos entre outros. Segundo os autores os sistemas apresentaram características como propriedade adesiva e comportamento reológico que os tornaram úteis na área biomédica devido à boa compatibilidade de seus constituintes.

O emprego de hidrogéis poliméricos tem desempenhado um papel vital no desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de medicamentos, devido as suas propriedades únicas de volume e superfície (JEEVANANDA e SIDDARAMAIAH, 2003). Os medicamentos são armazenados em matrizes baseadas em polímeros biodegradáveis que permitem sua liberação no organismo na concentração ideal, no local desejado e num determinado período (FELT e col., 1998).

O'Brien e Wang (2009) estudaram os efeitos das condições reacionais (pH, cisalhamento) nas propriedades de hidrogéis de amido fosforilado os quais

mostraram resultados satisfatórios na liberação controlada de tartarato de metropolol.

Li e col. (2009) avaliaram as propriedades físico-químicas de microgéis de amido oxidado e sua capacidade de absorção e liberação controlada da proteína globular lisozima. Segundo os autores, a absorção aumentou com o aumento do grau de oxidação e diminuiu com altas taxas de agentes inter cruzantes. Os autores concluíram que microgéis altamente carregados e reticulados com trimetafosfato de sódio (0,15-0,20) apresentaram ótimos resultados para encapsulação da proteína.

3 OBJETIVOS

3.1 Gerais

Preparar e caracterizar blendas de amido de inhame modificado por oxidação e fosforilação contendo quitosana e PVA.

3.2 Específicos

- ✓ Modificar o amido de inhame através das reações de oxidação e fosforilação.
- ✓ Caracterizar físico-química e reologicamente os amidos de inhame *não modificado*, fosforilado e oxidado
- ✓ Preparar blendas de amido de inhame *não modificado* e modificado com quitosana e PVA em várias concentrações;
- ✓ Verificar os efeitos da modificação do amido nas propriedades físico-químicas e funcionais das blendas com quitosana e PVA;
- ✓ Produzir filmes plásticos capazes de serem usados como material de embalagem e em aplicações biomédicas;
- ✓ Testar a atividade antimicrobiana das blendas de amido modificado frente a cepas de bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*P. aeruginosa*).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 *Matéria-prima*

As raízes de inhame (*Dioscorea esculenta L.*) foram obtidas nos supermercados de Fortaleza.

4.2 *Reagentes e soluções*

No preparo das soluções utilizadas na elaboração dos filmes utilizou-se quitosana (CH) em flocos, com grau de desacetilação de 80%, fornecido pelo PADETEC/CE (Parque de Desenvolvimento Tecnológico) e poli (álcool vinílico) (PVA) da Vetec, com grau de hidrólise de 86%. Os reagentes periodato de sódio (NaIO_4) e tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) foram obtidos da Synth e Vetec, respectivamente.

4.3 *Isolamento do amido de inhame*

Foi realizado de acordo com metodologia descrita em Pérez e col. (1993), com algumas modificações. As raízes de inhame foram lavadas, descascadas e trituradas até obtenção de uma massa densa e uniforme, a qual acrescentou-se água suficiente para facilitar a peneiração. Deixou-se a suspensão descansar por 24 horas, até que a água pudesse ser sifonada. Adicionou-se mais água a massa quantas vezes necessárias para a obtenção do amido purificado. O material foi seco em estufa com circulação de ar a 40 °C por 24 horas.

4.4 *Modificação química dos amidos*

4.4.1 *Oxidação com Periodato de Sódio*

O amido de inhame foi modificado pela reação com periodato de sódio (NaIO_4), segundo metodologia descrita por Yin e col. (2008). Cerca 16,2 g de amido em 50 ml de água ($C= 0,324\text{g/mL}$) foram misturados em 100 ml de solução de periodato de sódio 0,3 mol/L. O pH da suspensão foi ajustado para 3,5 pela adição de ácido sulfúrico 0,2 mol/L. A mistura foi mantida sob agitação lenta a 20°C ao abrigo da luz por 6 horas. Após esse tempo, a mistura foi filtrada e lavada três vezes com 3,5 litros de água destilada e seca a 40°C por 24 horas.

O teor de grupos dialdeído foi determinado através de um método titulométrico descrito por Hofreiter e col. (1955). Cerca de 0,2 g de amido oxidado foi pesado e 10 mL de solução padrão de NaOH 0,2 mol/L foi adicionada. A suspensão

ficou em banho sob agitação a 70 °C por 2 min. e foi imediatamente resfriada sob fluxo de água corrente por 10 minutos. Uma alíquota de 10 mL de solução padrão de H₂SO₄ 0,2 mol/L mais 50 mL de água e 1 mL de fenolftaleína neutra a 0,2% foram adicionados. A solução ácida foi titulada com NaOH 0,2 mol/L. A porcentagem de unidades de dialdeído foi determinada pela equação:

$$dd(\%) = \frac{(V_1 C_1 - 2V_2 C_2) \times 100\%}{W/162}$$

Onde % dd é o teor de grupos dialdeído, V₁, V₂ e W representam os volumes (L) de H₂SO₄ total, NaOH total e o peso seco (g) de amido oxidado, respectivamente; C₁, C₂ (mol/L) representam as concentrações de H₂SO₄ e NaOH, respectivamente; 162 é massa molar média da unidade de anidroglicose no amido oxidado.

O grau de substituição (GS) foi calculado de acordo com a equação sugerida por (WURZBURG, 1986):

$$GS = \frac{162 \times \%dd}{100 - \left[\frac{(M_{dd} - 1)}{M_{dd}} \times \%dd \right]}$$

Onde: M_{dd} é o peso molecular do substituinte.

4.4.2 Fosforilação com tripolifosfato de sódio (Na₅P₃O₁₀)

A reação foi desenvolvida conforme metodologia de Paschall (1964) modificada. Cerca de 200g de amido foram adicionados a 334 mL de solução de tripolifosfato de sódio (0,025g/mL) cujo pH foi ajustado para 11 com NaOH 20%. Após 30 minutos sob agitação à temperatura ambiente, a dispersão foi filtrada à vácuo e o resíduo seco em estufa com circulação forçada de ar entre 40-45°C. Após a secagem o sólido foi pulverizado em almofariz e levado a estufa a 65°C por 90 minutos e posteriormente a 155°C por 20 minutos. Após esfriar, a mistura foi dispersa em 600 ml de água e filtrada, repetindo-se esse procedimento 3 vezes até obter pH 6,5-7,0. O amido foi seco em estufa a 40°C.

4.4.2.1 Determinação do teor de fósforo

O teor de Fósforo (P) foi determinado por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo Perkin Elmer 4300 *Duo view*. Aproximadamente 200 mg de amostra foram digeridas com ácido nítrico (65% p/v) e

peróxido de hidrogênio (30% v/v) e posteriormente diluída para 25 mL. O teste foi realizado nas seguintes condições: fluxo de gás (Ar) de 15 L min.⁻¹; velocidade do fluxo de amostra de 1,4 mL min.⁻¹; limite de detecção do P= 0,010 mg L⁻¹ e λ = 213,617 nm.

O grau de substituição (GS) foi calculado em função do teor de fósforo determinado no item 3.4.2.1, através da relação sugerida por Wurzburg (1986):

$$GS = \frac{162 \times \%P}{100 - \left[\frac{(MP - 1)}{MP} \times \%P \right]}$$

Onde: % P é o teor de fósforo e MP é o peso molecular do substituinte.

4.5 Caracterização Físico-Química dos amidos de inhame não modificado, fosforilado e oxidado

4.5.1 Composição centesimal dos amidos ANM, AF e AOX

Para a determinação da composição química dos amidos, foram utilizados os métodos da AOAC.

4.5.1.1 Umidade

Determinado através de secagem em estufa a 105 °C. As amostras foram pesadas a cada duas horas, até que os pesos se tornassem constantes, de acordo com o método nº 930.15 da AOAC (1990).

4.5.1.2 Cinzas

Determinado após calcinação em mufla por 4 horas à 550 °C, de acordo com método nº 942.05 da AOAC (1990).

4.5.1.3 Lipídios

Os lipídios totais foram determinados através de extração em Soxhlet, utilizando-se álcool metílico como solvente, de acordo com método nº 954.02 da AOAC (1990).

4.5.1.4 Proteínas

O nitrogênio total (N) foi determinado em micro Kjeldahl, e o teor de proteínas, calculado utilizando-se o fator de conversão N x 5,75, de acordo com método nº 984.13 da AOAC (1990).

4.5.1.5 Teor de amilose

O teor de amilose dos amidos foi determinado através de análises espectrofotométricas, após medida da cor azul do complexo iodo-amilose, conforme o método 6647 da ISO (1987).

4.5.2 Características de Pasta (Viscosidade Aparente)

Os padrões de formação de pasta de cada amostra foram acompanhados em visco-analizador rápido (RVA), RVA-4 Newport Scientific. Aproximadamente 4,5g de amostra foram pesadas e 25 mL de água adicionada (14% de umidade), para iniciar-se o ciclo de medição. A velocidade das pás giratórias manteve-se em 160 rpm e o perfil de aquecimento foi 1 minuto a 50 °C, sendo progressivamente aumentada até 95 °C (13 °C/min.). Após 3 minutos a 95 °C, a temperatura foi então reduzida para 50 °C (13°C/min.), e mantida por 3 minutos nessa temperatura, finalizando o teste após 13 minutos. Ao final dos testes, obtiveram-se os seguintes parâmetros: temperatura de pasta (A), viscosidade máxima (pico) (B), tempo de viscosidade máxima, quebra ou *breakdown* (diferença entre a viscosidade máxima e da pasta mantida a 95°C por 5 minutos) (C), viscosidade mínima (*hold*) (D), *setback* ou tendência a retrogradação (diferença entre as viscosidades final e da pasta a 95°C por 5 minutos) (E) e viscosidade final (F), conforme Figura 9. As viscosidades foram expressas em centipoise (cP) e todas as curvas de pasta foram obtidas em triplicata.

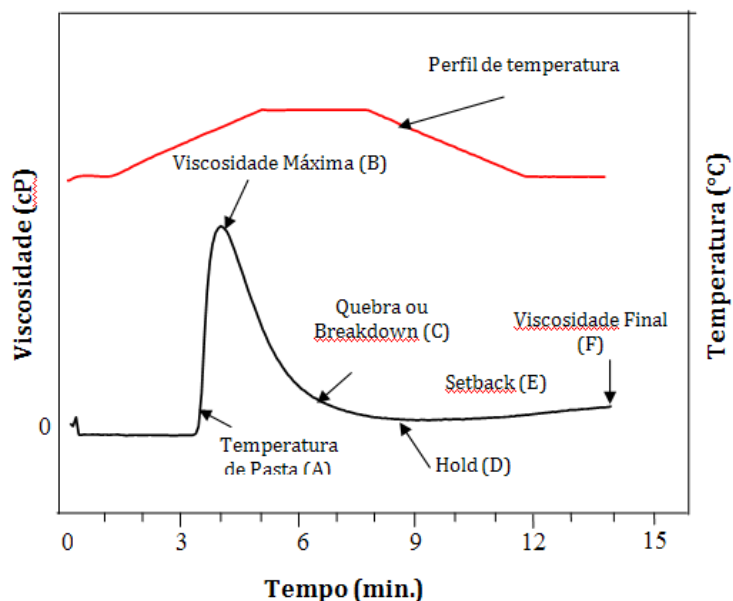


Figura 9: Parâmetros observados nos gráficos obtidos no visco-analizador rápido (RVA)

4.5.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A morfologia dos grânulos foi analisada em microscópio eletrônico de varredura VEGA II XMU da TECSCAN, equipado com acessório de energia dispersiva de raios-X (EDX) do Laboratório de Microscopia do Departamento de Física da UFC. O pó de amido foi depositado sobre fita adesiva condutora dupla face e fixada em suporte metálico. A placa metálica foi recoberta com ouro em *Coating System* MED 020 BAL-TEC, operando a 5 mA e 50 kV, fornecendo uma cobertura de aproximadamente 50 μm .

4.5.4 *Análise térmica dos amidos*

A estabilidade das amostras, a decomposição e o percentual de perda de massa foram avaliados através do equipamento (TG/DTA) STA 409 PC da NETZSCH, acoplado a um FT-IR Tensor 27 da BRUKER. Aproximadamente 9 mg de amostra foram colocadas em cápsulas de alumínio e submetidas a aquecimento de 25-500 $^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio de 20 mL/min. e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.5.5 *Difração de Raios-X*

As amostras secas foram passadas em peneira de 200 *mesh* e compactadas entre duas lâminas de alumínio, para que as leituras fossem realizadas em um difratômetro de raios-x (Rigaku D-Max), com radiação de cobre em linha $k\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm), operando à 40 kV e 25 mA; monocromador de grafite pirolítico curvo, posicionado entre a amostra e o detector de cintilação. A região de varredura do ângulo de difração (2θ) foi de 3-40 $^{\circ}$, em 1/2 $^{\circ}/\text{min}$.

4.5.6 *Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR)*

As análises foram realizadas em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) VERTEX 70 no modo ATR (Reflectância Atenuada Total), com módulo Raman RAMII BRUKER acoplado. Os pós de amido foram colocados diretamente sobre o cristal de ZnSe com índice de refração de 2,4 e ângulo de incidência de 45 $^{\circ}$. Uma média de três espectros foi obtida para cada amostra no modo absorbância na faixa de 4000-600 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.6 *Elaboração dos Filmes (Blendas)*

4.6.1 *Preparo da solução de quitosana (CH) 1% (m/v)*

O pó de quitosana da casca de camarão, com grau de desacetilação de 80%, foi dissolvido em solução de ácido acético glacial a 1% sob agitação magnética, até completa dissolução. A solução dissolvida foi filtrada em peneiras de 500 *mesh*, para total retirada de impurezas, como areia e restos de cascas.

4.6.2 *Preparo da solução de PVA*

Nas blendas de amido oxidado utilizou-se a concentração de 2% (m/v) e para os demais amidos, 1% (m/v). Cerca de 1-2 g de PVA foram dissolvidos em 100 mL de água fervente (95 °C), sob agitação até completa dissolução.

4.6.3 *Preparo das blendas*

As soluções 1,5% dos amidos foram gelatinizadas a 95 °C por 1 hora. Em seguida foram misturadas com as soluções de quitosana 1% e PVA 1% nas concentrações indicadas na Tabela 1 e agitadas por 1 hora. Após esse tempo as amostras foram vertidas sobre placas de acrílico e secas em estufa com circulação forçada de ar a 60 °C por 3 horas ou até secagem da solução filmogênica. Em seguida os filmes foram retirados das placas, etiquetados e armazenados.

4.6.3.1 *Notação das Blendas de amido modificado/quitosana/PVA*

Aos amidos não modificados, fosforilados e oxidados foram designadas as siglas ANM, AF e AOX, respectivamente, e suas blendas foram designadas com base na concentração de amido especificada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição (% p/p) das blendas de amido não modificado, fosforilado e oxidado com quitosana e PVA

<i>Amido não modificado</i>				<i>Amido fosforilado</i>				<i>Amido oxidado</i>			
<i>Filme</i>	<i>ANM (%)</i>	<i>PVA (%)</i>	<i>CH (%)</i>	<i>Filme</i>	<i>AF (%)</i>	<i>PVA (%)</i>	<i>CH (%)</i>	<i>Filme</i>	<i>AOX (%)</i>	<i>PVA (%)</i>	<i>CH (%)</i>
ANM0	0	75	25	AF0	0	75	25	AOX0	0	95	5
ANM20	20	60	20	AF20	20	60	20	AOX10	10	85	5
ANM40	40	45	15	AF40	40	45	15	AOX30	30	65	5
ANM60	60	30	10	AF60	60	30	10	AOX50	50	45	5
ANM80	80	15	5	AF80	80	15	5	AOX70	70	25	5
ANM100	100	0	0	AF100	100	0	0	AOX100	100	0	0

A concentração de quitosana foi a mesma nas blendas de amido fosforilado e não modificado, no entanto, para o amido oxidado o percentual de quitosana foi constante e igual a 5% já que acima deste valor, o filme apresentava-se amarelado.

4.7 Caracterização Físico-Química dos Filmes (Blendas)

4.7.1 Espessura dos filmes

Foi determinada em micrômetro digital Mitutoyo ($\pm 0,001$ mm) em 12 pontos diferentes, considerando-se a espessura do filmes como a média entre todas as leituras.

4.7.2 Solubilidade dos filmes

A solubilidade dos filmes em meio tampão e em água destilada foi determinada segundo método descrito por Gontard e col. (1992) com algumas modificações. Inicialmente, determinou-se através de pesagem a porcentagem de matéria seca dos filmes em estufa a 70°C por 2 horas. Em seguida, os filmes foram cortados em quadrados de 2 x 2 cm, pesados e imersos em 50 ml de solução tampão fosfato (pH 7,0) e em água destilada (pH 5,0) e mantidos sob agitação lenta a 27°C/24h. Após esse período, cada solução foi filtrada e o material retido foi seco em estufa a 70°C/24h e pesado até se obter peso constante determinando-se, dessa forma, a quantidade de matéria seca não solubilizada através da seguinte equação:

$$S(\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

Onde: P_i = peso inicial do material seco; P_f = peso final do material seco não solubilizado

4.7.3 Intumescimento dos filmes

O intumescimento dos filmes em meio tampão e em água destilada foi realizado de acordo com método descrito em Pal e Pal (2006). As membranas (2 x 2 cm) secas e previamente pesadas foram imersas em 50 ml de solução tampão fosfato (pH 7,0) e em água destilada (pH 5,0) em intervalos variados por 3 horas. Após cada intervalo, os filmes foram secos com papel absorvente e pesados, obtendo-se o peso úmido (P_u). O cálculo de intumescimento foi feito em triplicata através da seguinte equação:

$$I(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

Onde P_s é o peso do produto seco.

4.7.4 Permeabilidade ao vapor d'água (Pva)

Foi determinada gravimetricamente segundo teste da ASTM E96-90 (ASTM, 1990). Os filmes foram aplicados em células de permeação (4-4,5cm de diâmetro e 8,5-9,0 cm de altura) utilizando-se um anel de silicone. O interior da célula foi parcialmente preenchido com sílica gel (4 cm de altura aproximadamente) previamente ativada em estufa a 200°C. As células foram colocadas em dessecadores contendo água destilada (UR=100%), onde o vapor de água permeado através do filme foi absorvido pela sílica, conforme mostra a Figura 10.

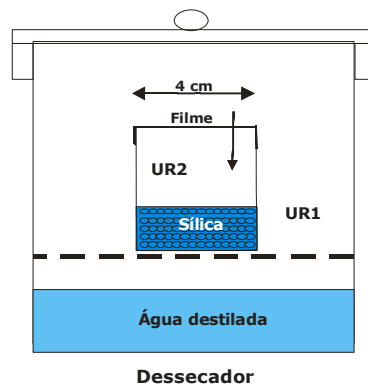


Figura 10: Representação do sistema utilizado na determinação de permeabilidade ao vapor d'água

O peso da célula foi determinado em triplicata a cada meia hora em uma balança analítica perfazendo um total de 12 pesagens. Inicialmente calculou-se a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPva) de acordo com a equação:

$$TPva = \frac{g}{tA},$$

onde, A é a área de permeação (15,89 cm²). O termo g/t foi calculado por regressão linear entre os pontos de ganho de peso e o tempo, no regime constante. Em seguida calculou-se a permeabilidade ao vapor de água (Pva), utilizando-se a equação:

$$Pva = \frac{g}{tA} \frac{X}{\Delta p},$$

onde X é a espessura média dos filmes; Δp é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo sílica gel (zero) e do contendo água pura (3,16746 KPa, 25°C).

4.7.5 *Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR).*

Os filmes foram colocados diretamente sobre o cristal de ZnSe e pressionados de maneira uniforme, de modo que todas as amostras recebessem a mesma pressão, e submetidos a análise no infravermelho conforme descrição no item 3.4.8.

4.7.6 *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

Cerca de 7,0 mg de filmes cortados foram pesados e analisados em calorímetro diferencial de varredura (DSC 204 F1 Phoenix, NETZSCH), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, faixa de temperatura de 25 °C a 350 °C e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Ao final dos testes, obteve-se os seguintes parâmetros de gelatinização: temperatura inicial (T_o), temperatura máxima (T_p), temperatura final (T_c) e entalpia (ΔH).

4.7.7 *Difração de raios-x*

Os filmes foram cortados em quadrados de 2 x 2 cm fixados com silicone em uma placa de alumínio e submetidos à leitura no difratômetro de raios-x, nas mesmas condições descritas no item 3.5.4.

4.7.8 *Teste de tração*

Os testes de tração foram realizados em INSTRON modelo 4443. Os filmes foram cortados em tiras de 15 mm de largura e 100 mm de comprimento, fixados no aparelho e submetidos a teste de tensão e deformação com velocidade de tração de 10 mm/min., baseando-se no método padrão da ASTM D 882-97 (1997). Foram obtidos os parâmetros de tensão ou carga e extensão na quebra em triplicata.

4.7.9 *Teste antimicrobiano*

A atividade antimicrobiana dos filmes de amido foi realizada utilizando-se o Método de Difusão no Agar, de acordo com Chen e col. (1996). Amostras de filmes foram cortadas em discos de aproximadamente 6 mm de diâmetro. Os discos foram esterilizados em câmara UV, onde cada lado do filme ficava em torno de 15 minutos na câmara para completa esterilização. As cepas de *Pseudomonas aeruginosa* (IAL 1026) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) foram inoculadas em placas de petri contendo meio PCA (Agar Padrão para Contagem) de modo que em cada placa tivesse 10^6 UFC/mL. As placas foram incubadas em estufa bacteriológica a 35 ± 2 °C, por 24

horas. A eficiência dos filmes em inibir a atividade antimicrobiana foi expressa em termos da medição do diâmetro do halo formado em torno de cada filme. As medidas dos halos foram feitas em triplicata com um paquímetro e os resultados expressos em milímetros.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química dos amidos *não modificado* e modificados

5.1.1 Composição centesimal dos amidos de inhame não modificado, fosforilado e oxidado

O amido oxidado (AOX) apresentou um percentual de unidades de dialdeído de 65,16% (65,16 unidades dialdeído por 100 unidades de glicose - UG) e grau de substituição (GS) de 1,86. Esse valor está dentro da faixa observada em trabalhos com amidos de outras fontes. Zhang e col. (2007) encontraram teores de dialdeído que variaram de 5-60%, Tang e col. (2003) observaram um valor de 63,5%, enquanto Veelart e col (1997a) verificaram uma faixa de 30-100%. Todos esses autores verificaram que esse nível de modificação provocou a despolimerização das cadeias de amido, o que conseqüentemente afetou suas características físico-químicas.

O baixo teor de amilose (0,43% \pm 0,03) verificado pode ter sido em decorrência desse encurtamento das cadeias, produzidas durante a oxidação, que impediu a formação do complexo com o iodo. De acordo com Bertoft (2005) o complexo amilose-iodo é formado quando o comprimento da cadeia é maior que 100 unidades de glicose.

Durante a modificação, sob fortes condições oxidativas, ocorre a quebra das ligações glicosídicas, principalmente na lamela amorfa dos anéis semicristalinos do grão de amido, onde se concentra basicamente amilose rodeada de amilopectina (BERTOFT, 2005). Provavelmente a oxidação promoveu um alto grau de despolimerização das cadeias de amido, conforme já observado por outros autores (FIEDOROWICZ e PARA, 2006; YU e col., 2010).

O amido AF, cujo GS foi igual a 0,002, apresentou teor de fósforo de 0,03% \pm 0,05. Isso mostrou que o nível de modificação foi baixo e proporcional ao teor de tripolifosfato utilizado (2,5%), mas suficiente para provocar modificações nas propriedades do amido. Nabeshima e Grossman (2001) obtiveram amidos

fosforilados com baixo GS, onde o máximo foi de $1,5 \times 10^{-4}$, porém eles observaram que a modificação diminuiu o índice de solubilidade em água e a coesividade do gel e aumentou a força do gel e a viscosidade de pasta. Martín-Martínez e col. (2004), obtiveram um GS= 0,018 utilizando 4,12% de TPS.

Tabela 2: Composição dos amidos ANM, AOX e AF

Análises	ANM	AF	AOX
Umidade (%)	15,75 ± 1,15	12,97 ± 0,9	13,24 ± 0,02
Proteína (%)	0,30 ± 0,02	0,34 ± 0,02	0,38 ± 0,01
Cinzas (%)	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Lipídios (%)	0,34 ± 0,03	0,26 ± 0,03	0,22 ± 0,02
Amilose (%)	28,47 ± 0,025	32,05 ± 0,02	0,43 ± 0,03

O teor de amilose de $32,05\% \pm 0,02$ foi maior que do amido não modificado ($28,47 \pm 0,025$), provavelmente pelo fato da reação de fosforilação com tripolifosfato de sódio (TPS) ocorrer principalmente no carbono 6 do anel glicosídico, que forma as ligações $\alpha \rightarrow 1,6$ da estrutura ramificada da amilopectina (RUTENBERG e SOLAREK, 1984).

5.1.2 *Propriedades de pasta dos amidos de inhame não modificado, fosforilado e oxidado*

A Figura 11 mostra as curvas viscoamilográficas com os perfis de formação de pasta dos amidos de inhame modificados e não modificado. O amido não modificado (ANM) apresentou maior viscosidade máxima (8386 cP) e maior *setback* (478 cP) indicando maior consistência de pasta quente e maior tendência a retrogradação, respectivamente, quando comparado aos demais amidos.

O amido oxidado (AOX) não apresentou pico de formação de pasta, o que provavelmente ocorreu devido à despolimerização das moléculas de amido. De acordo com Veelart e col. (1997b), os grupos aldeídos presentes no amido oxidado promovem ligações cruzadas intragranular que são responsáveis pela maior rigidez do grânulo. Dessa forma, para atingir o estágio de gelatinização é necessário que se forneça maior energia, o que fez com que ocorresse uma diminuição no inchamento dos grânulos e na viscosidade aparente do AOX (Figura 11).

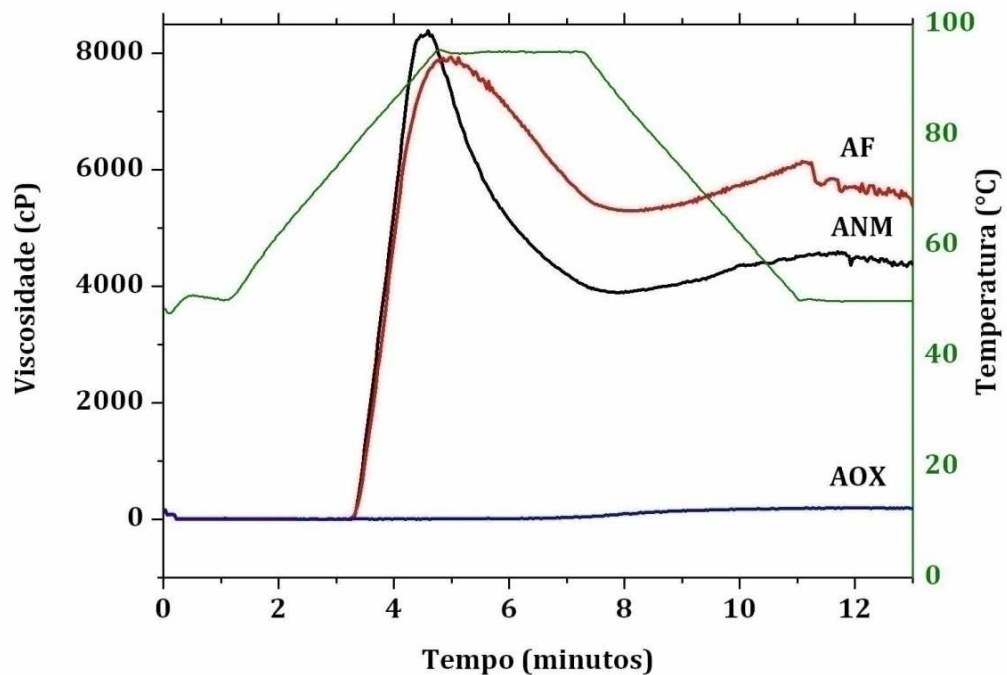


Figura 11: Curvas viscoamilográficas dos amidos de inhame ANM, AF e AOX

Por outro lado, no AF observou-se um maior valor de viscosidade final (Tabela 3) em comparação com o ANM, o que implica em aumento na estabilidade da pasta. Isso ocorre em função da presença de grupos fosfato que formam ligações cruzadas com as moléculas de amido através de ligações de hidrogênio, resultando em maior resistência ao cisalhamento e maior estabilidade (LIM e SEIB, 1993; YOOK e col., 1993).

Tabela 3: Propriedades de pasta dos amidos de inhame ANM, AF e AOX obtidas no RVA¹.

Amido	Visc. máx. (cP ²)	Breakdown (cP ²) ³	Hold (cP ²)	Setback (cP ²) ³	Visc. Final (cP ²)	Temp. pasta (°C)
ANM	8386 ± 11,3	4493,5 ± 31,8	3892,5 ± 20,5	478 ± 7,1	4370,5 ± 45,8	77,85
AF	7983 ± 16,3	2709 ± 19,5	5274,5 ± 7,1	211 ± 22,3	5485,5 ± 14,9	77,85
AOX	35 ± 8,5	25 ± 0,1	10 ± 8,5	180,5 ± 9,2	190,5 ± 0,7	*

¹Média de 3 determinações

²cP = centipoise

³breakdown= visc. máxima-hold; setback= visc. final-hold

Os amidos fosforilados ou fosfatos monoésteres são derivados aniônicos que produzem dispersões com alta viscosidade (quando o GS é alto), alta claridade de pasta e maior estabilidade que o amido não modificado. De acordo com Lin e col. (2009), quanto maior o GS nos amidos fosforilados, maior a viscosidade final em comparação com os não modificados. Devido às suas propriedades iônicas os amidos fosforilados são considerados bons agentes emulsificantes (RUTENBERG e SOLAREK, 1984).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos permitiu analisar a morfologia dos grânulos de amido não modificado, fosforilado e oxidado e observar as alterações, provocadas pelas modificações, em sua estrutura quanto à forma, tamanho e integridade física.

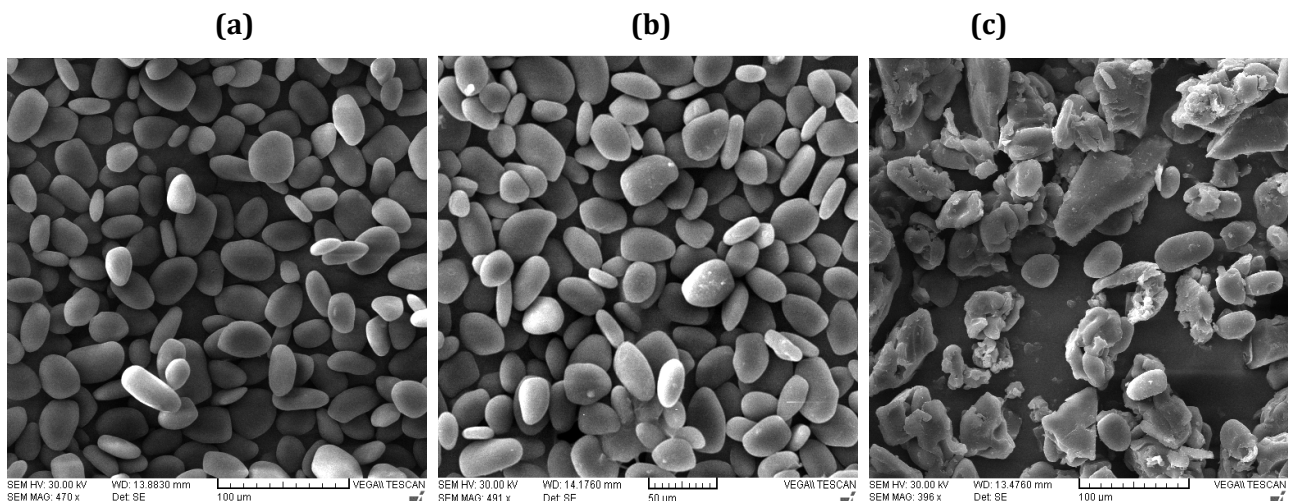


Figura 12: Microscopia eletrônica dos amidos ANM (a), AF (b) e AOX (c)

A micrografia do amido ANM (Figura 12) mostrou grânulos intactos com forma oval, sem evidências de fissuras. Já o AF, apresentou alguns aglomerados e “pontos brancos” que podem ser evidências da fosforilação do amido. Os grânulos de AOX apresentaram diferenças significativas em comparação aos demais, onde se observa que sua morfologia original foi drasticamente modificada, apresentando aglomerados de grânulos disformes e achatados e poucos grânulos intactos, devido ao processo oxidativo.

5.1.4 Análise térmica dos amidos

Nas curvas de TG e DTG observou-se que os amidos apresentaram dois eventos térmicos (Figura 13). O primeiro refere-se à desidratação, enquanto o segundo trata-se da decomposição dos amidos. A termogravimetria (TG) pode fornecer dados sobre as propriedades higroscópicas das amostras. As amostras de amido não modificado, fosforilado e oxidado apresentaram uma quantidade de água retida em seus grânulos iguais a 12,67%, 12,27% e 11,33%, respectivamente (Tabela 4). O menor percentual atribuído ao amido AOX pode ser devido ao menor teor de amilose, pois segundo Wang e Wang (2003), ambas as lamelas amorfas e cristalinas nos grânulos de amido são importantes na absorção e retenção de água.

O AOX apresentou menor percentual de perda de massa (54,7%) durante a decomposição em comparação com os demais amidos (Tabela 4), provavelmente devido à reorganização decorrente das condições reacionais que levaram a uma recristalização.

Tabela 4: Parâmetros de TG dos amidos ANM, AF e AOX

Amostra	Desidratação		Decomposição		Massa residual	
	Δm_1 (%)	T_{p1} (°C)	Δm_2 (%)	T_{p2} (°C)	Δm (%)	T_p (°C)
ANM	12,67	101,1	60,23	306,6	21,57	509,9
AF	12,27	95,5	63,52	311,1	21,21	509,8
AOX	11,33	100,7	54,7	298,5	28,69	510,2

Com o alto grau de oxidação, o amido AOX tornou-se mais instável termicamente, como observado na menor temperatura inicial de decomposição comparada com os demais amidos. Esse comportamento confirmou a perda de sua cristalinidade, conforme observado nas análises de raios-x, já que um alto grau de cristalinidade fornece estabilidade estrutural aos grânulos e maior resistência à gelatinização (MAIA e col., 2000).

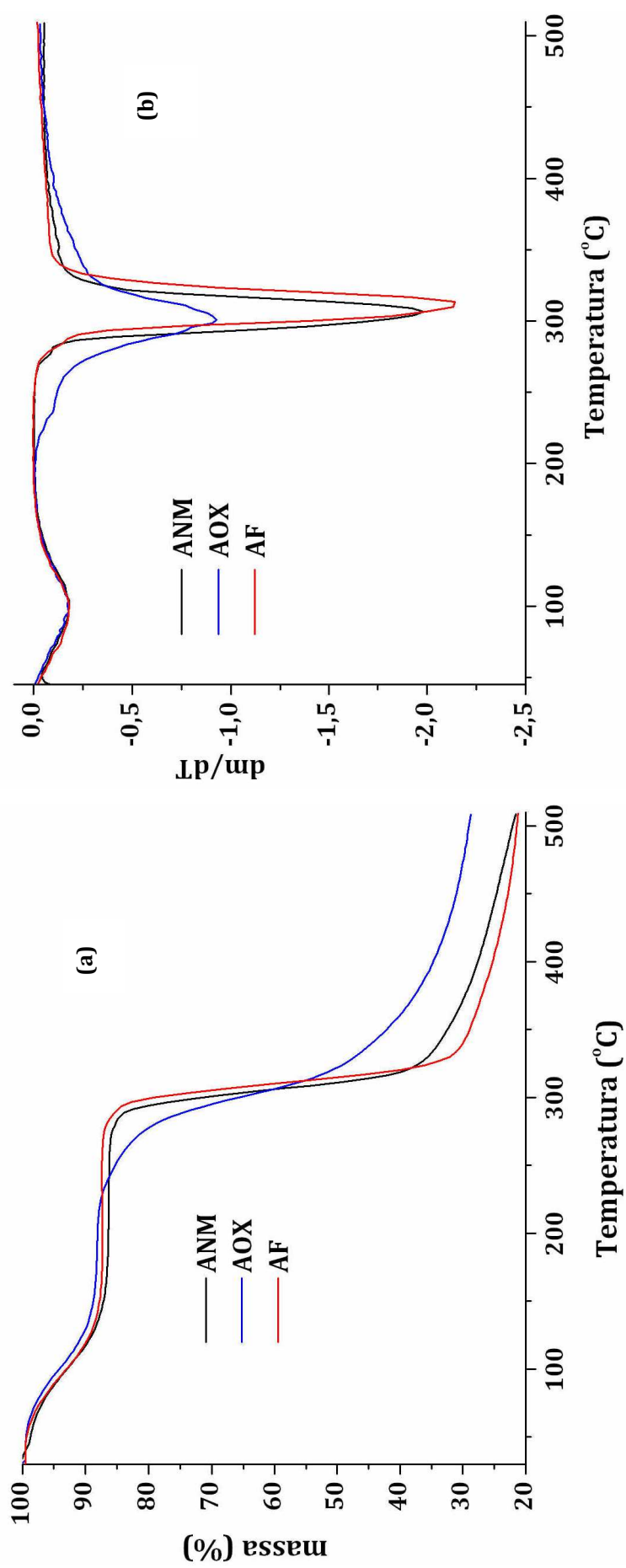


Figura 13: Termogramas TG (a) e DTG (b) dos amidos ANM, AOX e AF

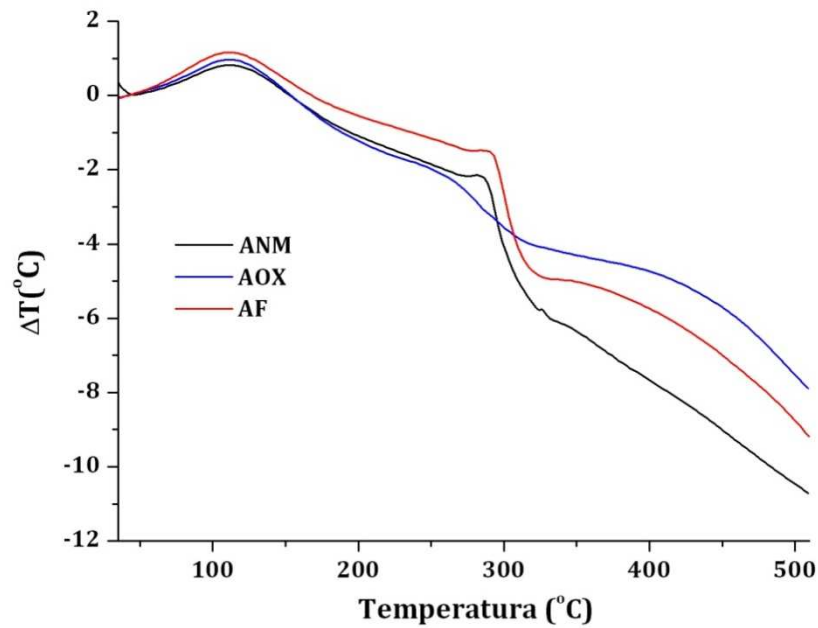


Figura 14: Termogramas DTA dos amidos ANM, AOX e AF

As curvas e parâmetros de DTA mostram que os valores de entalpia do 1° e 2° picos foram maiores para o AOX (Figura 14 e Tabela 5). Segundo Soliman e col. (1997) as mudanças observadas na energia de ativação de amidos oxidados relacionam-se com o conteúdo de grupos carboxila, decorrentes da modificação. O amido oxidado apresentou menor temperatura inicial de decomposição (2° pico) indicando maior sensibilidade à degradação térmica em comparação com o amido não modificado, conforme também observado por Matsuguma e col. (2009).

As menores temperaturas de degradação do amido AOX devem-se provavelmente à despolimerização em função das condições reacionais. Aggarwal e Dollimore (1998) ao estudar amidos parcialmente hidrolizados concluíram que as baixas temperaturas de degradação deviam-se a maior área superficial dos amidos modificados em comparação com os nativos.

Tabela 5: Parâmetros de DTA dos amidos ANM, AF e AOX

Amostra	1° pico				2° pico			
	To (°C)	Tp(°C)	Tc(°C)	ΔH(J/g)	To(°C)	Tp(°C)	Tc(°C)	ΔH(J/g)
ANM	69,5	112,2	174,8	540,8	288,6	281,4	302,4	78,94
AF	54,0	111,1	170,7	717,0	293,6	325,2	309,8	79,78
AOX	67,2	111,7	176,5	812,6	265,3	290,1	311,4	111,5

5.1.5 Difração de Raios-x

O amido ANM apresentou um padrão de raios-x tipo B, com principais picos em 5°, 15°, 17° e pico duplo em 22° e 23°, conforme se observa na Figura 15. A fosforilação pareceu não afetar significativamente a estrutura cristalina do grânulo que conservou o padrão tipo B do amido não modificado, porém observou-se uma diminuição na intensidade dos picos. Xie e Shao (2009) observaram o mesmo comportamento ao compararem os difratogramas de raios-x de amido de milho não modificado e fosforilado.

A cristalinidade pode ser definida como a medida do grau de organização das moléculas de um polímero (MAIA e col., 2000). A cristalinidade dos grânulos de amido é o fator básico que influencia as propriedades funcionais. O rompimento da ordem cristalina do amido causa mudanças nas suas propriedades tais como inchamento, perda de birrefringência óptica e dissociação da dupla hélice e solubilidade do amido (SINGH e col., 2003).

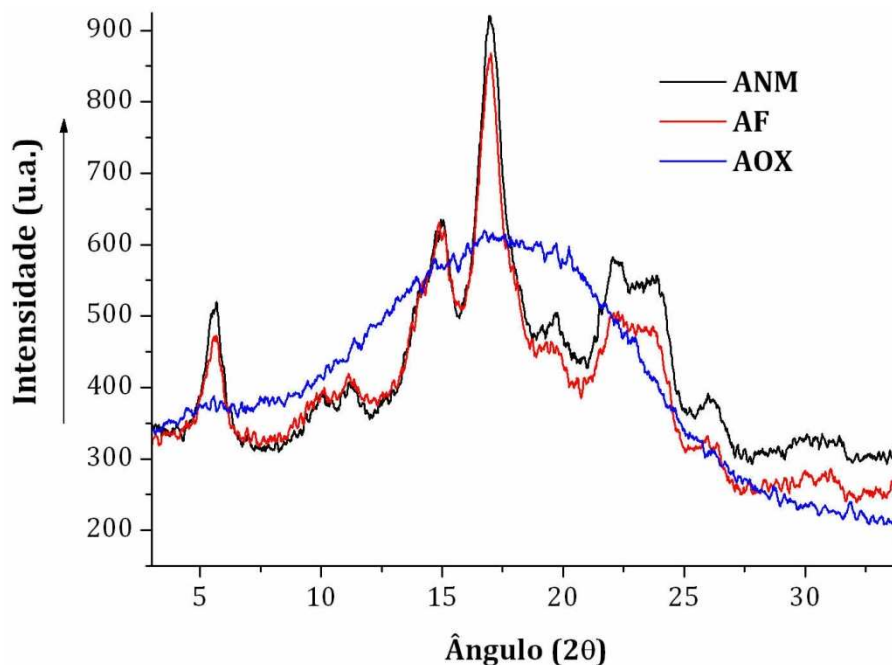


Figura 15: Difratogramas de raios-x dos amidos ANM, AF e AOX

O amido AOX apresentou-se totalmente amorfo, não exibindo sinal de cristalização. Este comportamento foi provocado pelas fortes condições reacionais (forte oxidação), que destruiu a sua estrutura cristalina original (YU e col., 2010). Esse comportamento também foi observado por outros autores. Wongsagon e col.

(2005) observaram que a cristalinidade dos amidos de tapioca oxidados diminuiu de 52% para aproximadamente 43% com o aumento da concentração de periodato de sódio para 0,3N, enquanto outros autores observaram total perda de cristalinidade em amostras com grau de oxidação de 90% (YU e col., 2010).

Segundo Dias (2001), em níveis de oxidação de 20%, a cristalinidade do amido é ligeiramente afetada, acima disso já se observa a diminuição da cristalinidade, tornando o amido totalmente amorfo acima de 80% de oxidação.

5.1.6 *Espectroscopia no infravermelho*

O espectro de infravermelho dos pós dos amidos de inhame não modificado, fosforilado e oxidado são mostrados na Figura 16. O amido fosforilado não apresentou diferenças significativas em relação ao amido não modificado, não sendo nítida a presença das bandas correspondentes ao estiramento de fosfato orgânico (P=O) em 1180-1228 e 889 cm^{-1} (HEINZE e col., 2003), que podem estar encobertas pelas bandas correspondentes ao amido, em decorrência do baixo grau de substituição. Xie e Shao (2009) ao compararem o amido in natura com o fosforilado, afirmaram que as bandas em 1170, 1084 e 925 cm^{-1} foram atribuídas a P=O, C-O-P e O-P-O dos grupos fosfatos, respectivamente. Segundo esses autores, o surgimento dessas bandas foi considerado evidências da fosforilação. Passauer e col. (2006) justificaram a não detecção da vibração correspondente ao estiramento P-O-C por causa dos sinais dominantes do amido. Li e col., (2009) justificaram a não detecção das bandas de P=O e P-O-C por FTIR em decorrência de um baixo inter cruzamento das micropartículas de amido reticuladas com trimetafosfato trisódico (TSTP).

Murúa-Pagola e col. (2009) não detectaram as bandas referentes ao grupo fosfato em filmes de amido de milho ceroso modificado com tripolifosfato de sódio, onde eles usaram o mesmo argumento de Lewis e McElhaney (1996) que justificaram esse comportamento, como uma provável consequência de uma forte dependência de hidratação na vibração de estiramento do grupo PO^{-2}_2 .

O amido oxidado apresentou-se bastante diferente quando comparado ao não modificado e fosforilado. Na região entre 1200 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , as bandas tiveram suas intensidades reduzidas e em alguns casos desapareceram. Não foi possível observar com nitidez a banda característica da carbonila em 1730 cm^{-1} , o que pode ser justificado pela instabilidade destas ligações que facilmente poderia reagir

adquirindo a forma hemiacetal em virtude da umidade absorvida. Haaskman e col. (2006) afirmaram que devido a estrutura complexa do amido dialdeído, este poderia gerar outras prováveis estruturas, onde o grupo aldeído no C2 estaria hidratado, enquanto o do C3 estaria livre.

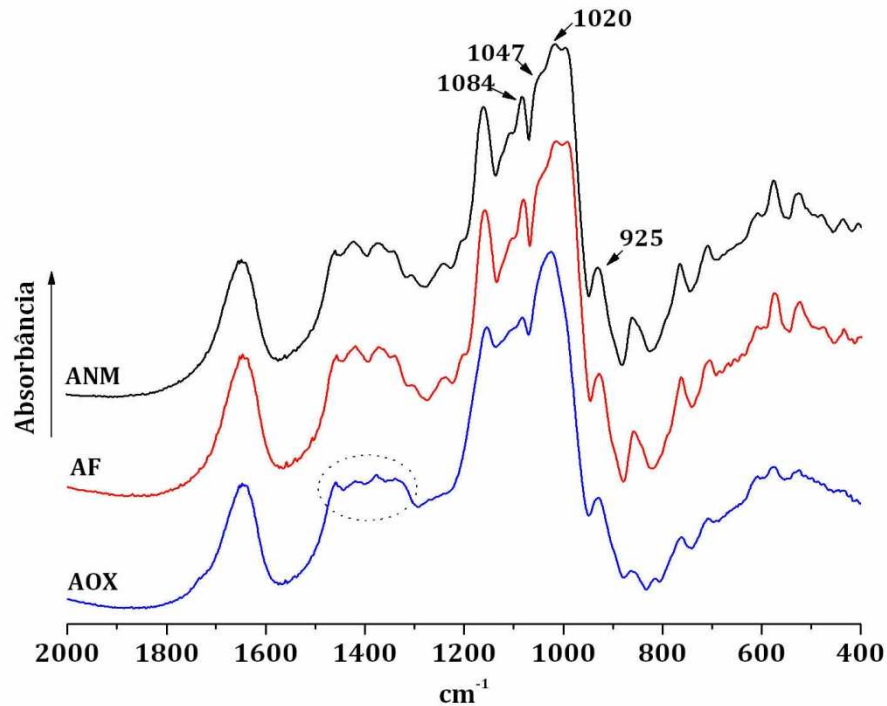


Figura 16: Espectros de infravermelho dos amidos ANM, AF e AOX

As bandas em 1150 cm^{-1} (estiramento C-O-H) e em 1080 cm^{-1} (estiramentos C-O e C-H do anel) reduziram bastante de intensidade. O desaparecimento da banda em $\sim 1047\text{ cm}^{-1}$ ao mesmo tempo em que a banda em $\sim 1022\text{ cm}^{-1}$ tornou-se mais definida, indicou um comportamento de material amorfo já que as deformações C-OH observadas nessas bandas são atribuídas a amostras cristalinas (1047 cm^{-1}) e amorfas (1022 cm^{-1}) (VAN SOEST, 1996; LIU e col., 2002). Sevenou e col. (2002) após avaliar amidos com diferentes graus de amilose e amilopectina por FTIR-ATR sugeriram que a banda em 1022 cm^{-1} estaria relacionada com um menor grau de organização nas regiões externas dos grânulos de amido, o que caracteriza um material amorfo.

5.2 Caracterização Físico-química dos filmes de amido de inhame não modificado e modificado

5.2.1 Espessura dos filmes

As espessuras dos filmes, cujos valores variaram de 0,051 a 0,1 mm, estão dentro da faixa encontrada na literatura para filmes de amido. Filmes com essa faixa de espessura podem ser utilizados em diversas aplicações como embalagens, 0,0551 a 0,1279 mm (HENRIQUE e col., 2008); *mulchings*, 0,02-0,2mm (BILCK e col., 2010) e curativos, 0,05-0,1mm (MANGALA e col., 2003).

5.2.2 Solubilidade dos filmes de amido não modificado, fosforilado e oxidado em tampão fosfato e em água destilada

As solubilidades dos filmes de amido não modificado, fosforilado e oxidado são mostradas na Figura 17. Os valores de solubilidade dos filmes ANM e AF foram semelhantes em tampão e em água destilada, apresentando baixos valores, em comparação aos filmes AOX. Os filmes tornaram-se mais solúveis à medida que o conteúdo de amido fosforilado diminuiu. Os filmes com 100% de amido (ANM100 e AF100) apresentaram baixa solubilidade, enquanto as blendas sem amido (ANM0 e AF0) foram mais solúveis. Observou-se que o caráter hidrofílico do PVA e quitosana teve grande influência na solubilidade dos filmes, visto que à medida que sua concentração aumentou, as blendas tornaram-se mais solúveis, pois além de sua grande afinidade pela água, o PVA forma ligações de hidrogênio com as cadeias de amido aumentando sua flexibilidade e facilitando a penetração da água presente nas soluções.

Em tampão fosfato (pH= 7,3), as blendas de ANM e AF apresentaram menor solubilidade que em água. Isso sugeriu que o tampão atuou como um agente reticulante, fortalecendo as ligações intermoleculares nas blendas devido à presença de grupos fosfatos, reduzindo a solubilidade dos filmes nesse meio.

As blendas AOX mostraram uma variação na solubilidade de 70 a 100 % nos dois meios, mostrando como os componentes da blenda influenciaram no fortalecimento das cadeias, visto que as blendas AOX100 e AOX0 apresentaram 100% de solubilidade em tampão e em água destilada. Por outro lado, blendas com baixo teor de amido oxidado (AOX0, AOX10 e AOX30) tiveram maior solubilidade em água

destilada e menor em tampão. Isto pode ser devido à repulsão mútua dos grupos negativamente carregados do tampão com as cargas negativas dos resíduos aldeídicos do amido oxidado.

As demais blendas (AOX50 e AOX70) apresentaram maiores valores de solubilidade em tampão. Isso confirmou que o amido oxidado apresentou maior interação em solução cujo pH é mais básico como observado na análise de intumescimento (item 5.2.3). Esse comportamento poderá ser útil na aplicação desses filmes em sacolas descartáveis, usadas para guardar roupas hospitalares e de laboratórios microbiológicos, biotecnológicos e químicos. Nestas aplicações, as sacolas seriam usadas para guardar e transportar tecidos e roupas contaminadas diretamente do local para as lavadoras de roupa, sem a necessidade de abri-las, uma vez que estas seriam desintegradas durante a lavagem (SITOHY e RAMADAN, 2001).

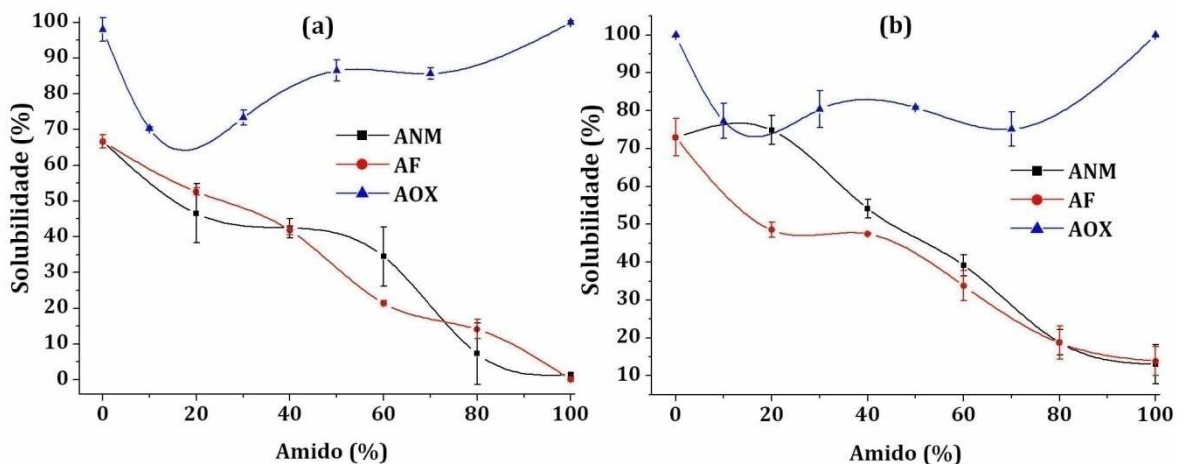


Figura 17: Solubilidade dos filmes ANM, AF e AOX em tampão fosfato (a) e em água destilada (b)

5.2.3 Intumescimento dos filmes em tampão fosfato e em água

Durante a análise de intumescimento dos filmes observou-se uma tendência comum a todas as amostras, que consistiu em, inicialmente, apresentar um aumento contínuo do inchamento até um limite máximo, com posterior diminuição decorrente da saturação e liberação dos componentes hidrossolúveis dos filmes para o meio e/ou ainda devido à solubilização das amostras.

Nas blendas de amido não modificado observou-se que nos primeiros cinco minutos as amostras absorveram maior quantidade de solução tampão à medida que

o teor de amido diminuiu, conforme mostrado na Figura 18a. Nos 10 minutos seguintes as blendas ANM0 e ANM40 tornaram-se difíceis de serem analisadas, devido a alta absorção do meio (tampão), enquanto a blenda ANM20 apresentou alta taxa de intumescimento inicial (523,62%), diminuindo em seguida até obter um valor final igual a 150,9%, após 90 minutos de teste. Em água destilada, apenas os filmes ANM80 e ANM100 resistiram por mais tempo que os demais e apresentaram um comportamento quase linear com taxa máxima de 615,4% e 378,7%, respectivamente. O filme de amido puro apresentou os menores percentuais de intumescimento em água conforme se observa na Figura 18b.

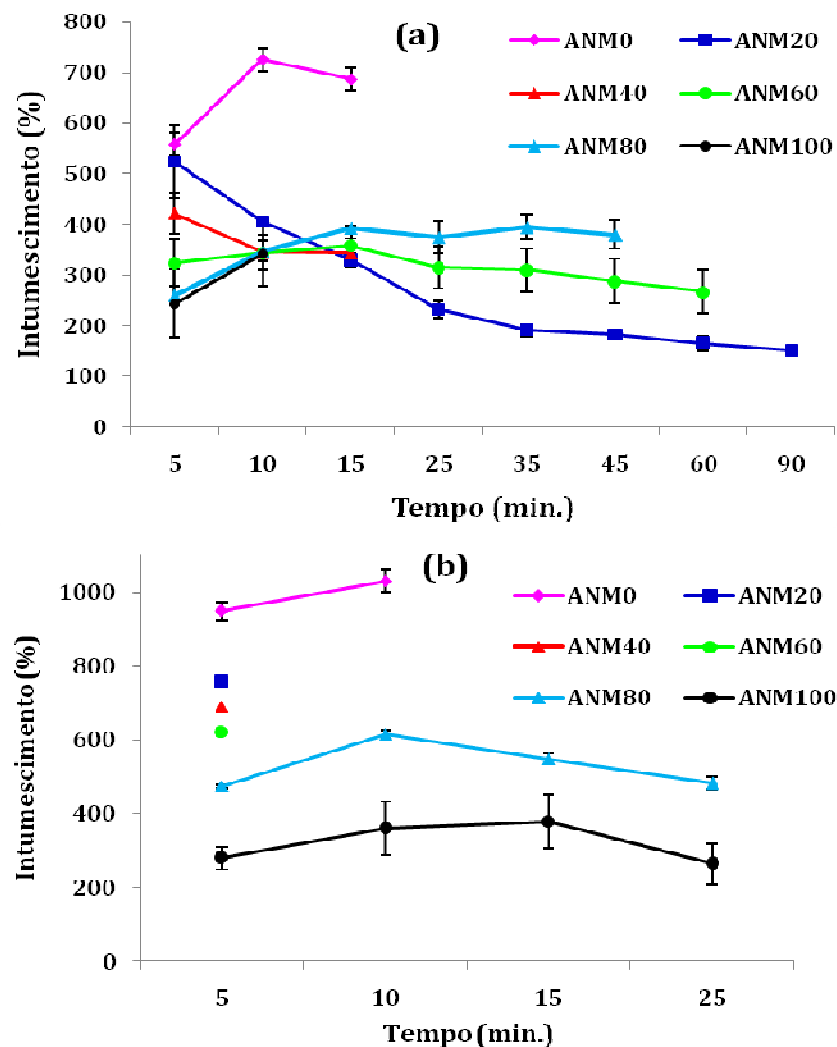


Figura 18: Intumescimento dos filmes ANM em tampão fosfato (a) e em água destilada (b)

O teor de intumescimento das blendas de amido fosforilado em solução tampão e em água destilada é apresentado nas Figuras 19a e 19b, respectivamente.

As blendas AF20 a AF100 mostraram comportamentos semelhantes durante a análise em pH=7,3 as quais tiveram aumento nos 10 primeiros minutos e redução nos minutos seguintes. A blenda AF0 mostrou-se muito frágil nos dois meios, não resistindo por mais de 15 minutos em contato com as soluções.

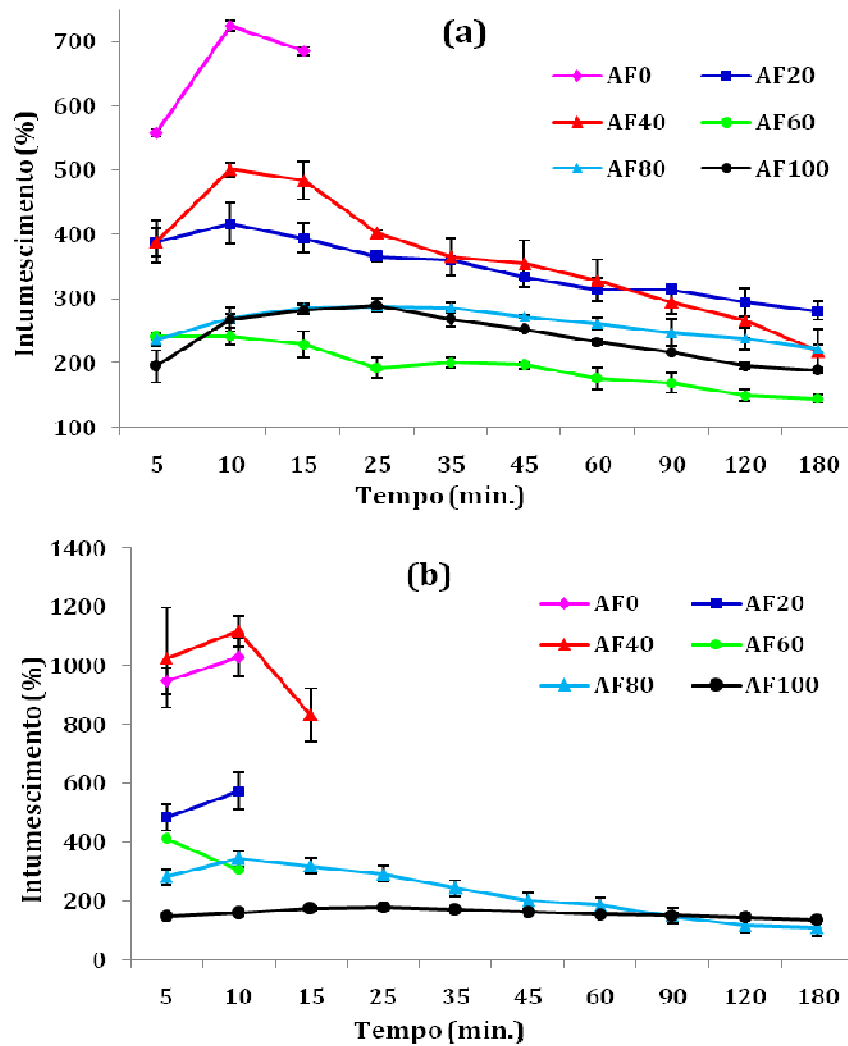


Figura 19: Intumescimento dos filmes AF em tampão fosfato (a) e em água destilada (b)

As blendas AF20 e AF40 apresentaram altos valores de intumescimento em tampão, provavelmente por possuírem maiores quantidades de PVA (60 e 45%, respectivamente) e CH (20 e 15%, respectivamente) que as demais, o que tornou a blenda mais hidrofílica resultando em maior absorção da solução tampão. Os filmes PVA100, AF0 e AOX0 desintegraram-se nos primeiros minutos de análise não sendo possível calcular seu teor de intumescimento.

O intumescimento em água dos filmes AF é representado na Figura 19b. As blendas AF0, AF20 e AF60 tornaram-se frágeis impossibilitando sua determinação após 10 minutos de análise, o mesmo acontecendo com AF40 após 15 minutos. A taxa de intumescimento da blenda AF100 permaneceu praticamente constante por todo período de teste. A influência da alta hidrofiliçidade do PVA em água destilada foi ainda maior em comparação ao tampão fosfato (Figura 19a), visto que as blendas apresentaram o dobro do teor de intumescimento nesse meio.

A alta taxa de intumescimento de filmes em tampão fosfato é benéfica para a finalidade destes como curativos, visto que o sistema tampão fosfato atua no plasma, no líquido intracelular e nos túbulos renais onde se concentra em grande quantidade. Dessa forma, filmes com excelentes propriedades de inchamento poderiam absorver maior quantidade de líquidos provenientes de ferimentos ou excreções cutâneas (TANG e col., 2003).

Os filmes AOX tornaram-se quebradiços e frágeis, logo nos primeiros minutos em solução tampão, o que impediu sua análise. Apenas a blenda AOX 30 foi analisada obtendo um intumescimento máximo de 221,9 % em 10 minutos e decréscimo nos intervalos seguintes, com intumescimento final de 184,6% após 35 minutos. Li e col. (2009) analisaram o inchamento de microgéis de amido oxidado em valores de pH entre 2 e 8 e observaram que em meio básico o inchamento aumentou. Segundo os autores, em valores de pH mais elevados a dissociação dos grupos carboxílicos é completa e a repulsão entre as cadeias do polieletrólito é máxima.

O intumescimento das blendas AOX em água destilada pode ser observado na Figura 20. A blenda AOX10 resistiu até 25 minutos de análise, enquanto a AOX30 permaneceu por 90 minutos. Porém quando o teor de amido dialdeído aumentou (AOX50 e AOX70), a tendência foi de aumento na taxa de intumescimento, de tal modo, que após 35 minutos de teste essas amostras encontravam-se pegajosas impossibilitando sua secagem e pesagem. Os filmes AOX100 e AOX0 rapidamente solubilizaram-se no meio impossibilitando sua análise.

Tang e col. (2003) obtiveram resultados semelhantes em blendas de quitosana/amido oxidado, com teores de amido dialdeído na blenda entre 7 e 9 %. Os autores afirmaram que esse comportamento pode ser devido à característica reticulante do amido dialdeído, que nas blendas fortaleceu as ligações entre os

componentes dificultando a introdução de moléculas de água, resultando em diminuição do inchamento.

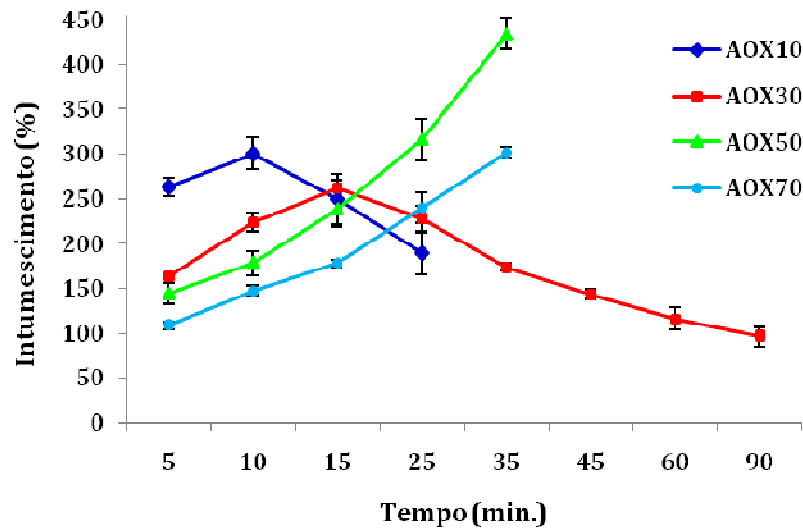


Figura 20: Intumescimento dos filmes AOX em água destilada

As blendas de amido fosforilado foram mais resistentes nos dois meios revelando o efeito reticulante da introdução dos grupos fosfato na cadeia de amido. Acredita-se que em tampão, esse efeito tenha sido mais acentuado, devido ao intercruzamento promovido pelas moléculas do tampão com os grupos fosfato nas cadeias de amido. Por outro lado os filmes de amido oxidado mostraram maior fragilidade, principalmente em meio básico.

5.2.4 Permeabilidade ao vapor d'água (Pva) dos filmes

A permeabilidade ao vapor d'água (Pva) dos filmes de amido é mostrada na Figura 21, enquanto os valores de Pva e da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPva) são mostrados no Anexo1. A permeabilidade dos filmes ANM100 ($2,96 \times 10^{-3}$ g.mm/h.m²kPa), ANM80 ($2,54 \times 10^{-3}$ g.mm/h.m²kPa) e ANM60 ($2,37 \times 10^{-3}$ g.mm/h.m²kPa), foram maiores quando comparado aos filmes AF e AOX nas mesmas concentrações. O aumento na concentração de ANM aumentou a Pva dos filmes, o que pode ser justificado pelo aumento da hidroflicidade do sistema causado pela adição de amido, que por conter grande quantidade de hidroxilas livres, aumentariam as interações com a água favorecendo a transmissão de vapor d'água através das membranas (MALI e col., 2004). Os valores encontrados em torno de $0,7 \times 10^{-3}$ g.mm/h.m².kPa para ANM0 e AF0 (filmes contendo apenas quitosana e PVA)

mostraram a influência da adição de PVA na redução da Pva, visto que estes valores se aproximaram da permeabilidade do filme de PVA puro ($0,47 \times 10^{-3}$ g.mm/h.m².kPa) e mais baixos que o da quitosana pura ($2,30 \times 10^{-3}$ g.mm/h.m².kPa).

Gomes (2009) analisou a permeabilidade de filmes com espessura média de 0,05 mm e verificou valores de $0,14 \times 10^{-3}$ g.mm/m².h.kPa para filme de amido de inhame e $0,05$ a $0,39 \times 10^{-3}$ g.mm/m².h.KPa para blendas de amido de feijão verde/CH/PVA, os quais foram menores que os apresentados neste trabalho. Já filmes de cera de abelha (0,1 mm de espessura) apresentou Pva igual a $2,07 \times 10^{-3}$ g.mm/m².h.kPa, enquanto PEBD (0,025 mm), bastante utilizado em embalagens, mostrou permeabilidade em torno de $3,1 \times 10^{-3}$ g.mm/m².h.kPa (CUQ e col., 1995).

A permeabilidade das blendas AF aumentou, conforme o aumento do teor de amido. A presença de grupos fosfatos negativamente carregados no amido fosforilado provocou um aumento na repulsão entre as moléculas do filme permitindo a passagem das moléculas de água, como se observa no filme AF100, que apresentou maior valor de permeabilidade ($1,82 \times 10^{-3}$ g.mm/h.m²kPa). À medida que o PVA e a quitosana foram incorporados ocorreu maior interação entre os componentes, fortalecendo sua estrutura e dificultando a permeação de vapores d'água.

A fragilidade das blendas AOX com alta concentração de amido, que eram muito quebradiças, impossibilitou a determinação de sua permeabilidade ao vapor d'água, em concentrações acima de 70%. Observou-se ainda uma redução na permeabilidade a partir da amostra AOX50, o que poderia indicar uma tendência de redução na permeabilidade com o aumento na concentração de amido. Yu e col. (2010) observaram comportamento semelhante em filmes de amido dialdeído termoplástico, onde os filmes com maior teor de grupos aldeído apresentaram menor permeabilidade. Segundo os autores, a presença desses grupos favorece as ligações cruzadas com os grupos hidrofílicos do filme fazendo com que haja uma redução na hidroflicidade e permeabilidade ao vapor d'água nos filmes com maior conteúdo de grupos aldeído.

A análise dos resultados de Pva nos permitiu observar que tanto a oxidação quanto a fosforilação promoveram maior resistência a passagem de vapor d'água em comparação ao amido não modificado. Essa característica é importante, pois a alta permeabilidade limita o uso dos filmes em ambientes com diferentes teores de

umidade, por exemplo, em filmes para embalagens, deseja-se diminuir ao máximo a transferência de umidade entre o alimento e o meio ou entre produtos heterogêneos.

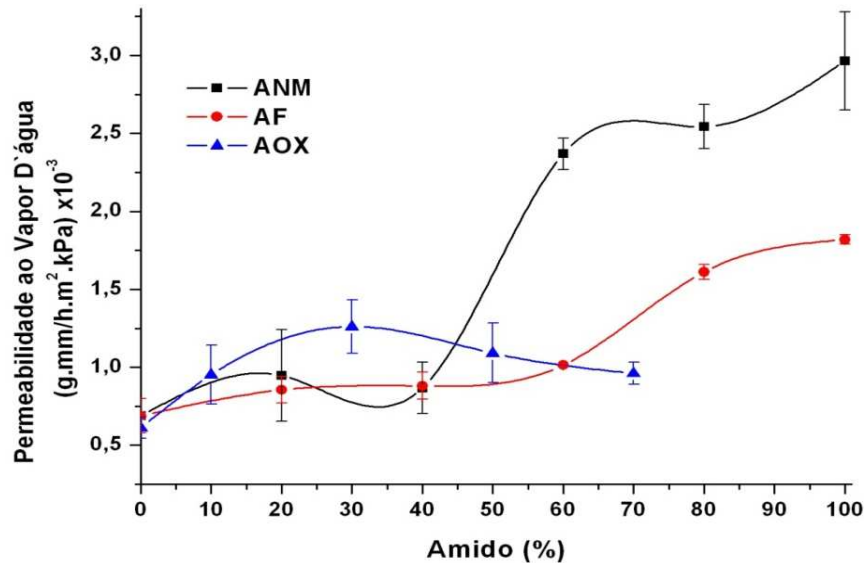


Figura 21: Permeabilidade ao vapor d'água dos filmes ANM, AF e AOX

Quando analisamos os valores de permeabilidade, do ponto de vista da aplicação como curativos, os valores verificados para os três amidos encontram-se dentro da faixa considerável ideal para curativos. Um curativo considerado de alta capacidade de retenção de umidade deve ter uma taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPva) inferior a $0,0035 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ (BOLTON e col., 1992). Os valores de TPva variam muito entre os tipos de curativos e materiais usados. Os curativos obtidos a partir de hidrocoloides, têm uma TPva menor que $0,0013 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$, porém curativos permeáveis, como as gazes, têm uma TPva de $0,0067 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ (BOLTON e col., 2000). Em comparação, a taxa de perda de água trans-epidérmica, um conceito semelhante à TPva de uma pele intacta é $4-9 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ (WU e col., 1996). Geralmente, os curativos com alta capacidade de reter umidade e com uma baixa TPva são usados para manter a umidade em ferimentos secos ou com baixo volume de exsudado. Por outro lado, feridas com grandes quantidades de exsudado exigem curativos mais permeáveis e com uma alta taxa de transmissão de vapor.

5.2.5 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho e as atribuições das principais bandas dos filmes de PVA e quitosana puros e dos filmes de amido de inhame não modificado, fosforilado e oxidado na região entre 1800 e 600 cm^{-1} estão representados nas

Figuras 22 a 25 e Anexo 6, respectivamente. Os espectros dos filmes na região entre 4000 e 600 cm^{-1} encontram-se nos Anexos 2 a 5.

No espectro de FTIR do filme de quitosana (Figura 22 e Anexo 2), as bandas entre 1380 e 1409 cm^{-1} e em 2916 cm^{-1} são atribuídas à deformação de C-H e estiramento C-H do anel piranose, respectivamente (Don e col., 2006). As bandas características da quitosana aparecem em 3440 cm^{-1} (estiramento simétrico de N-H de amina), 1641 cm^{-1} (amida I, estiramento C=O), 1552 cm^{-1} (amida II, deformação angular de N-H) devido aos seus grupos amidas (Pawlak e Mucha, 2003).

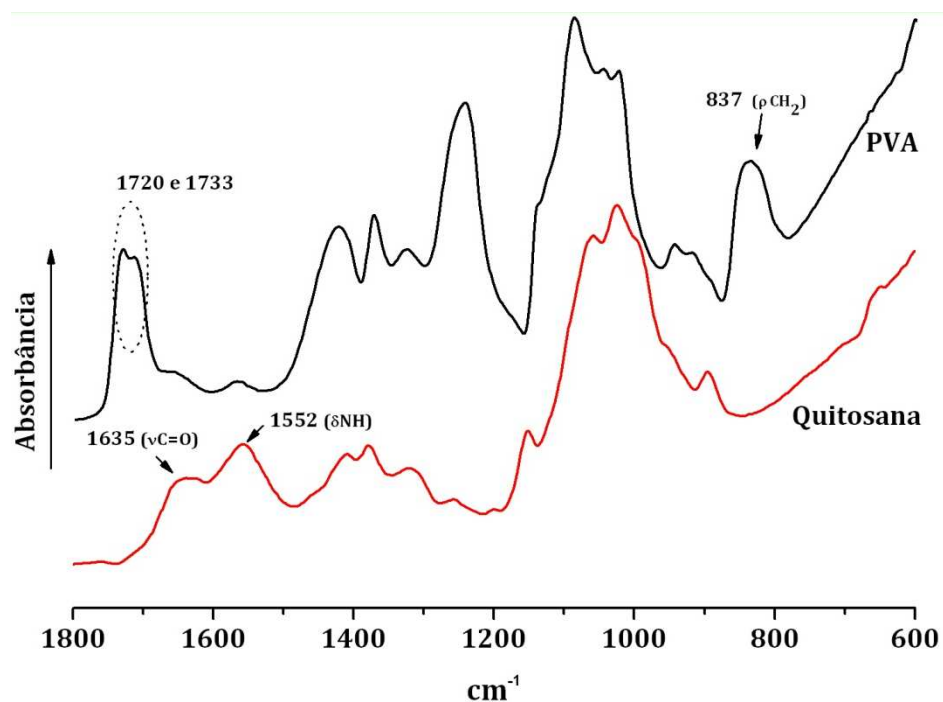


Figura 22: Espectros de infravermelho dos filmes de PVA e quitosana na região de 1800-600 cm^{-1}

O espectro do filme de PVA (Figura 22 e Anexo 2), mostrou estiramento OH em 3273 cm^{-1} , estiramento C-H de alcanos em 2937 cm^{-1} e bandas em 1438 cm^{-1} (deformação angular de CH_2) e 1328 cm^{-1} (deformação angular CH), 1236 cm^{-1} (deformação angular de CH_2), 1085 cm^{-1} (estiramento C-O) e 844 cm^{-1} (deformação angular de CH_2) (Pawlak e Mucha, 2003; Sriupayo e col., 2005).

Nos espectros de infravermelho dos filmes ANM (Figura 23) e AF (Figura 24) as bandas entre 1200 e 1400 cm^{-1} (deformação angular de CH_2 e estiramentos de C-CH, respectivamente) (PAWLAK e MUCHA, 2003) tornaram-se bem definidas e com maior intensidade à medida que as concentrações de PVA e quitosana aumentaram

nas blendas. O aparecimento das bandas em 1716 e 1733 cm^{-1} , com o aumento da concentração do PVA nas blendas, foi atribuído ao estiramento do grupo carbonila proveniente do resíduo de acetato (CHEN e col., 2008), enquanto o surgimento da banda em 1556 cm^{-1} foi atribuída à deformação do grupo amida II da quitosana, o que pode indicar a incorporação desses componentes nas blendas. As bandas em 1076 e 999 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-OH do anel (FANG e col., 2002), tornaram-se mais largas e menos intensas, à medida que a concentração de amido diminuiu.

A banda em 1017 cm^{-1} aumentou de intensidade quando a concentração de amido diminuiu, sendo deslocada para frequências maiores, chegando a 1022 cm^{-1} na ANM20. Este comportamento de acordo com Van Soest (1995) indica redução da cristalinidade do amido e conseqüente aumento na concentração de material amorfo.

As bandas características do amido no filme AOX 100 aparecem com menor intensidade que nos filmes ANM e AF100, sendo que as bandas na região entre 1200 a 1400 cm^{-1} , não estão bem definidas. Assim como na amostra em pó, a banda em 1730 cm^{-1} característica do grupamento carbonila de aldeído presente nos amidos oxidados, não é mostrada no espectro da AOX100, conforme se observa na Figura 25. Quando comparado com os amidos ANM e AF, observou-se que a banda em 1145 cm^{-1} (estiramento C-OH) foi deslocada para frequências menores, enquanto a 1080 cm^{-1} aumentou de intensidade conforme observado por Yu e col. (2010) em filmes de amido com diferentes conteúdos de aldeído. A banda em 1562 cm^{-1} referente à deformação do grupo amida II torna-se mais fraca nas blendas com maior teor de amido oxidado (AOX 50, AOX 70 e AOX 100) ao mesmo tempo em que surgiu uma banda em 1652 cm^{-1} o que sugere a formação de *base de Schiff* conforme observado por Tang e col. (2003) em blendas com amido dialdeído e quitosana. As bandas em 831 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} e 1076 cm^{-1} tornaram-se menos intensas à medida que o teor de amido aumentou indicando a interação com o PVA. A banda que aparecia em 1012 cm^{-1} na AOX100 foi deslocada para 1023 cm^{-1} na AOX10, enquanto as bandas em 1042 e 999 cm^{-1} não são nítidas nestas blendas, indicando predomínio de material amorfo.

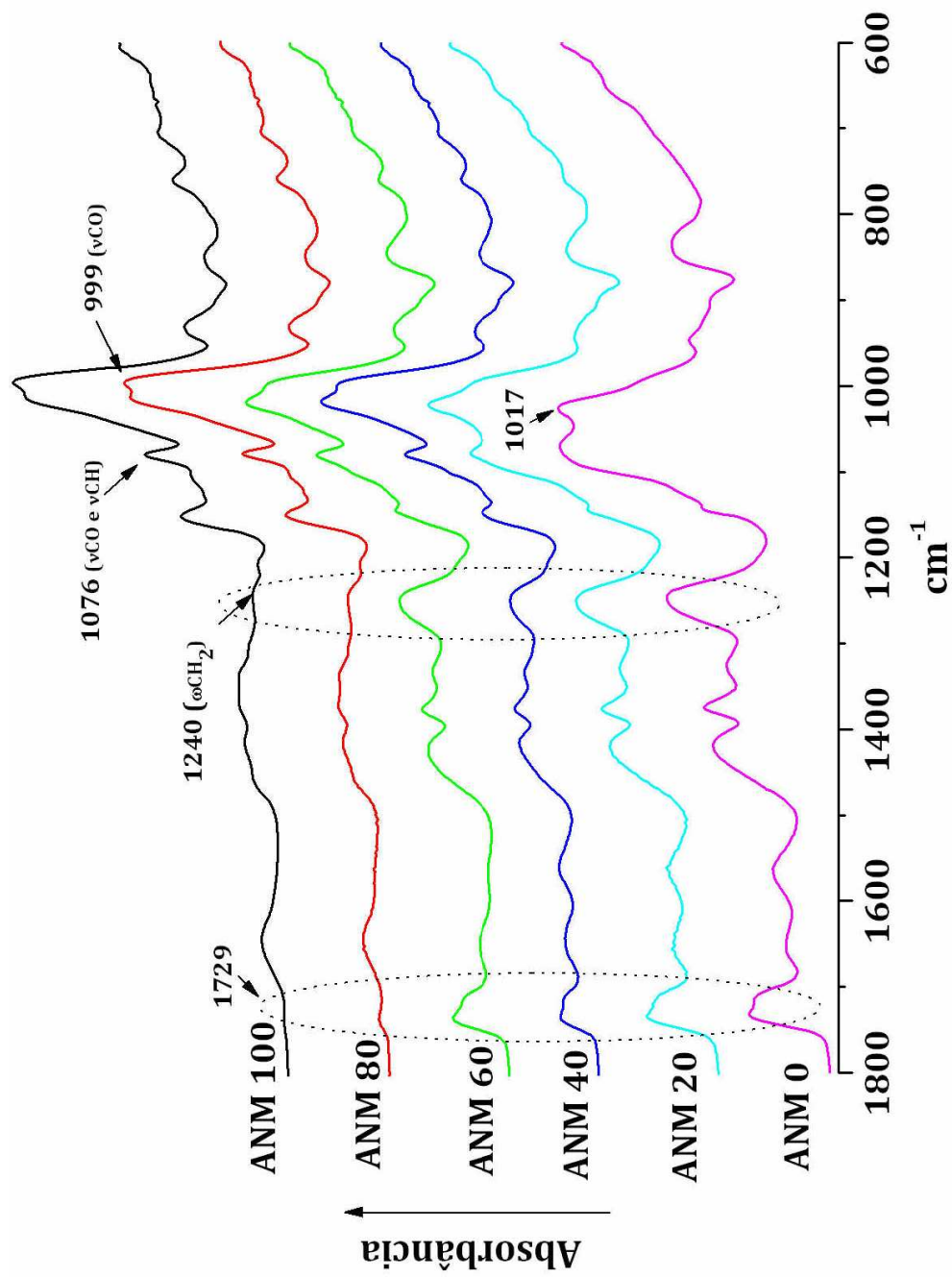


Figura 23: Espectros de infravermelho dos filmes de ANM/PVA/curcumin na região de 1800-600 cm^{-1}

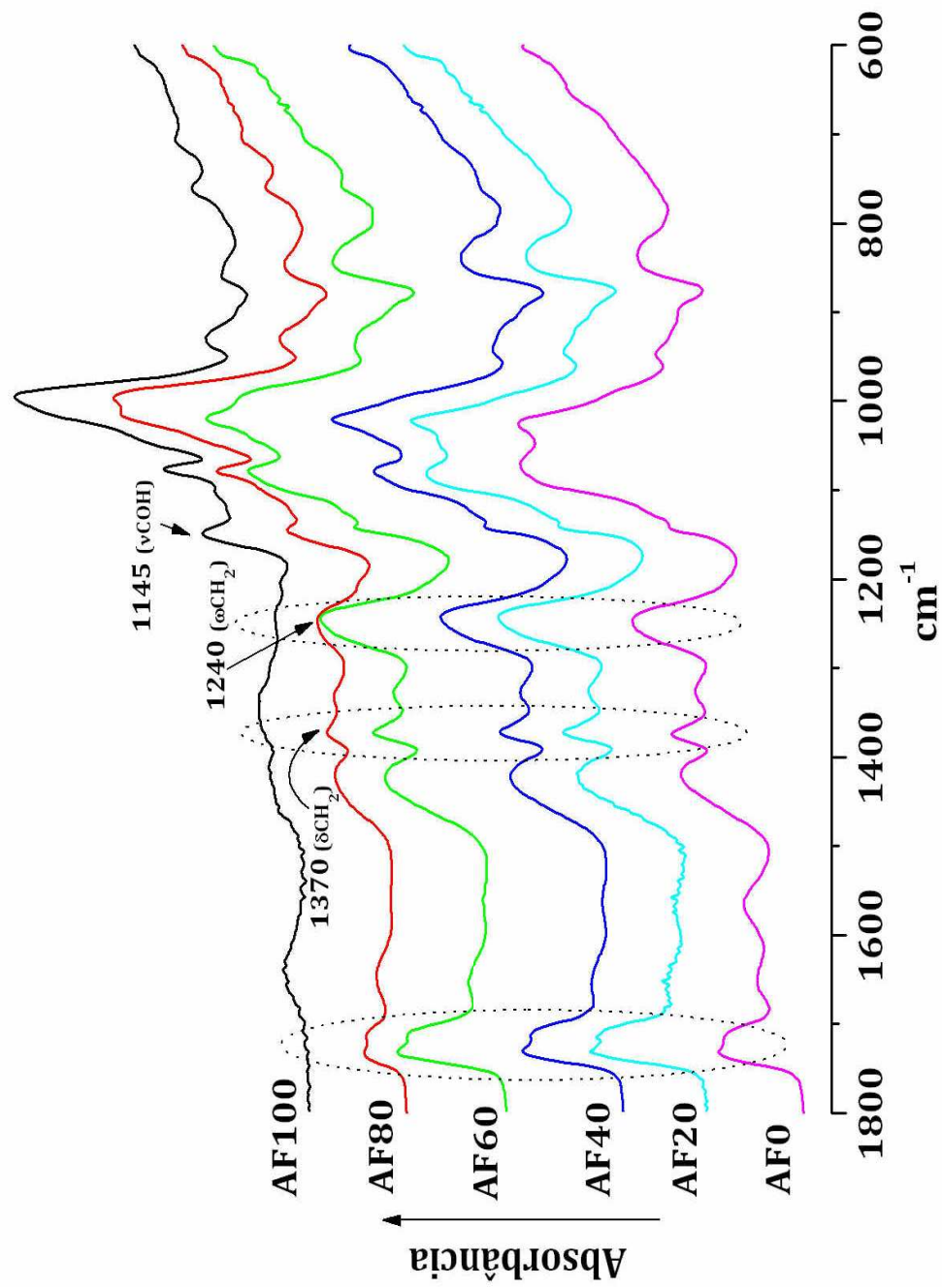


Figura 24: Espectros de infravermelho dos filmes de AF/PVA/quitosana na região de 1800-600 cm^{-1}

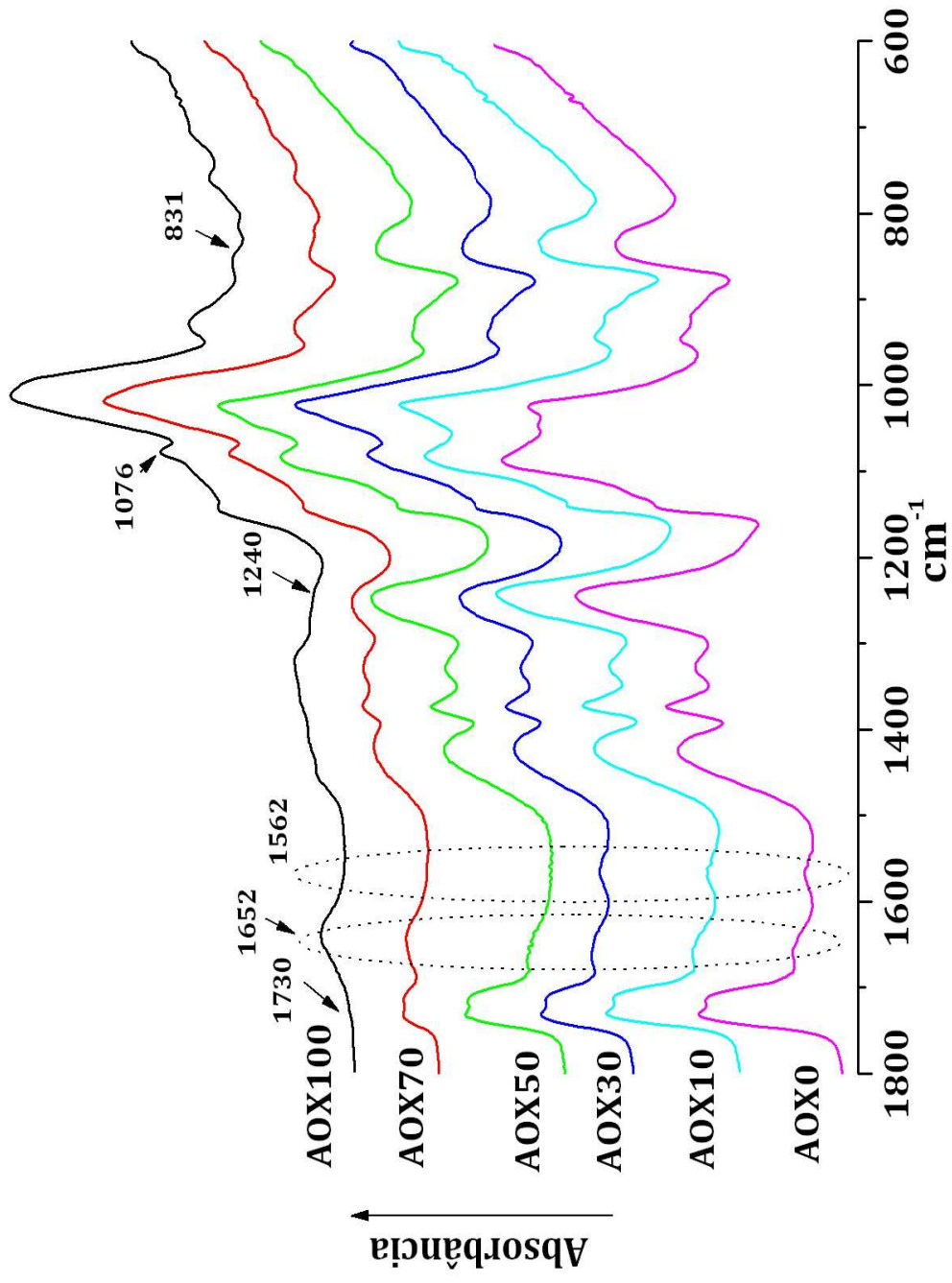


Figura 25: Espectros de infravermelho dos filmes de AOX/PVA/quitosana na região de 1800-600 cm^{-1}

5.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos filmes de amido não modificado, fosforilado e oxidado estão representadas nas Figuras 26 a 28 e Anexos 7 a 9. Nos filmes AF100 e ANM100 são observadas quatro transições endotérmicas. A primeira, bem larga, estende-se de 56,5 °C a 136 °C, referentes à perda de água (representa a energia necessária para vaporizar a água presente nos filmes), enquanto as transições na faixa de 271,6 a 323 °C (3 picos), estão relacionadas à degradação das cadeias de amido, provavelmente a dissociação dos complexos da amilose, decorrentes da recristalização das moléculas após resfriamento. Estes complexos são altamente estáveis e por isso necessita-se de maior energia para romper essas ligações

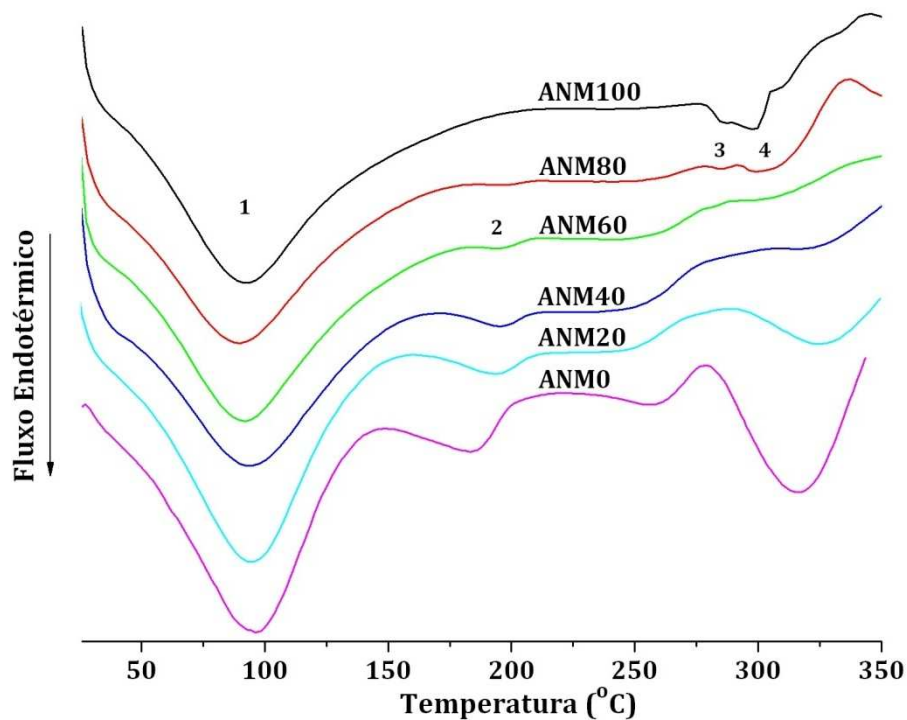


Figura 26: Termogramas das blendas ANM/PVA/quitosana

Nas blendas AF e ANM são observadas transições na faixa de 181-200 °C, 252-276 °C e 300-343 °C que estão ausentes nos filmes AF100 e ANM100, provavelmente atribuídas ao PVA e quitosana. Cervera e col. (2004) verificaram que a presença de picos endotérmicos entre 280°C a 300°C em filmes de quitosana é característico de decomposição polimérica. A transição, em torno de 181°C refere-se ao PVA, cujo valor da entalpia diminuiu à medida que o conteúdo desse componente foi reduzido nas blendas. O mesmo comportamento foi observado por Mucha e

Pawlak (2005) onde os autores atribuíram o pico em torno de 190°C à fusão da fase cristalina do PVA.

A estabilidade da ligação glicosídica pode ser analisada com base na entalpia de gelatinização dos filmes. Observou-se que houve uma redução de 301,6 para 200,1 J/g da 1ª endoterma nas blendas AF, indicando que a água estava mais fortemente ligada nos filmes com maior conteúdo de amido. Nas transições seguintes (picos 2-4) (Anexo 8) observou-se um aumento significativo na entalpia de gelatinização destes picos com a diminuição no teor de amido.

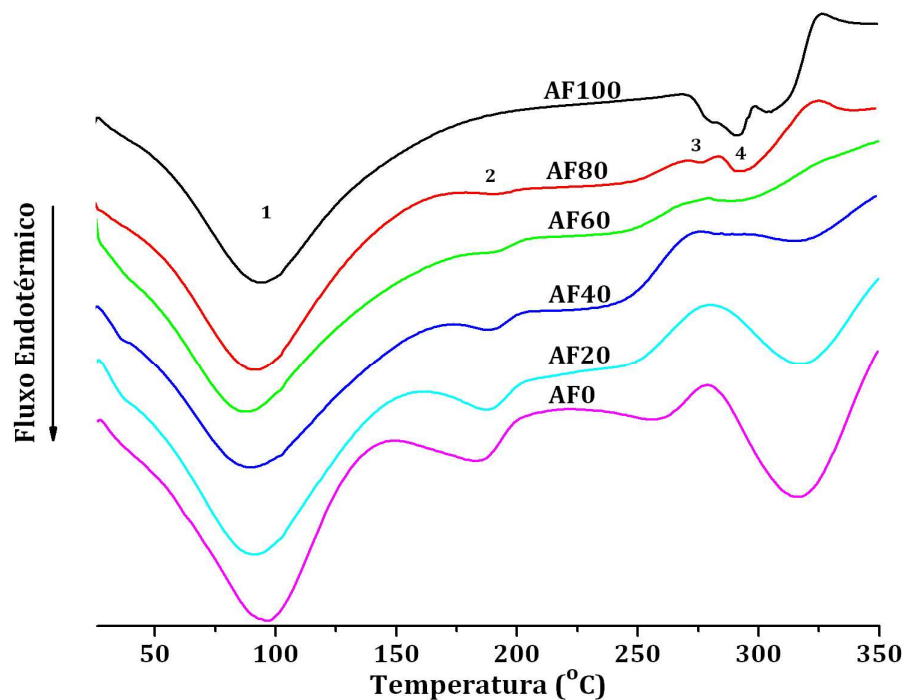


Figura 27: Termogramas das blendas AF/PVA/quitosana

Porém, ao contrário dos filmes AF observa-se uma leve redução nas temperaturas de fusão da 1ª endoterma atribuída à perda de água nos filmes AOX (Figura 28). Assim como nas blendas AF e ANM verificou-se aumento na entalpia dos picos 2 e 4, com a redução do teor de amido. O filme AOX0 apresentou o menor valor de entalpia igual a 2,4 J/g referente a primeira transição em 66,4 °C, devido a alta concentração de PVA (95%) em relação a quitosana (5%). Um evento em torno de 231,5° C está presente apenas na blenda AOX0, que Zhao e col. (2003) atribuíram a contribuição do PVA em blendas de metil-celulose/quitosana/PVA.

Quando amido e PVA são misturados em uma blenda, a presença de grupos hidroxila tende a favorecer a formação de fortes ligações de hidrogênio entre as moléculas, levando a uma estabilidade sinérgica e melhor integridade do sistema (RAHMAT e col., 2009). À medida que a proporção de amido aumentou, a temperatura inicial do segundo pico deslocou-se para valores maiores, ocorrendo um estreitamento nesta faixa de temperatura. Sin e col. (2010) estudaram a interação em blendas constituídas de PVA e amido através de análise de DSC. Os autores concluíram que o deslocamento na faixa de fusão do PVA para temperaturas mais elevadas indica maior energia de estabilização devido ao efeito sinérgico entre amido e PVA comprovando a interação por ligações de hidrogênio entre esses componentes.

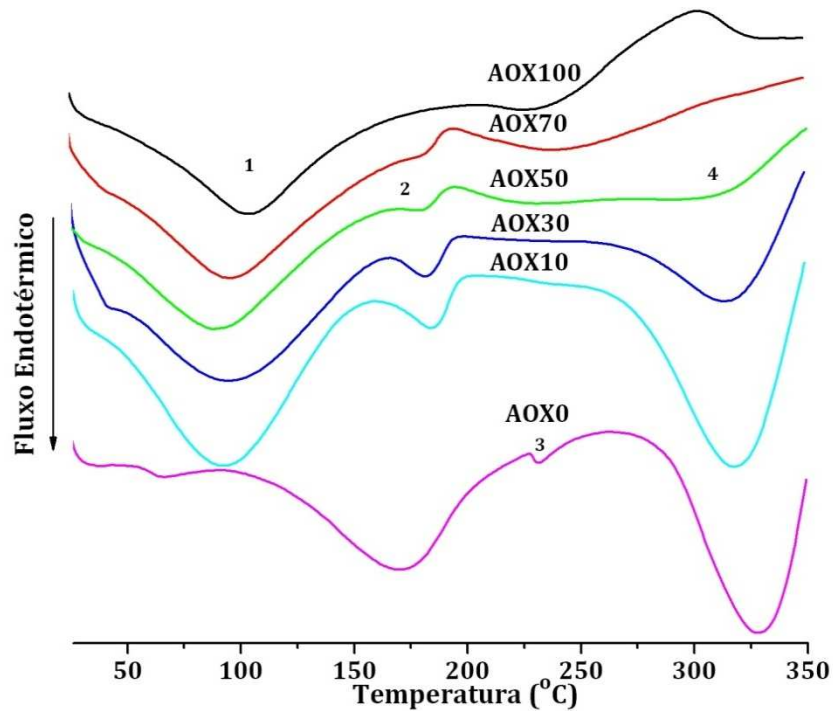


Figura 28: Termogramas das blendas AOX/PVA/quitosana

5.2.7 Difração de raios-x

Os difratogramas dos filmes ANM, AF e AOX e suas blendas estão representados nas Figuras 29 a 31. Os filmes de amido puro (ANM100, AF100 e AOX100) apresentaram padrão de difração de raios-x típico de material amorfo.

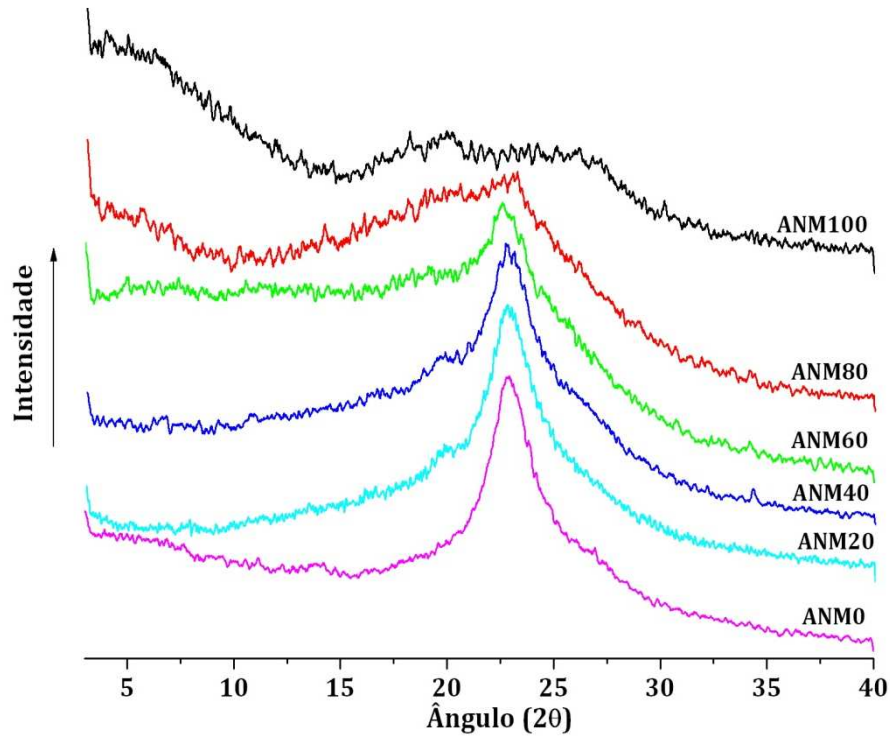


Figura 29: Difratogramas de raios-x das blends ANM/PVA/curcuma

Os filmes são formados após aquecimento na presença de água até completa gelatinização dos grânulos, o que provoca destruição de sua estrutura cristalina apresentando assim um padrão amorfo. Os difratogramas mostraram que os amidos ANM e AF apresentaram um padrão B de amilose recristalizada, que é ocasionada por uma gelatinização incompleta dos grânulos. A cristalinidade residual afeta as propriedades do filme de amido devido à incompleta desestruturação do amido granular (rompimento dos grânulos) e rápida recristalização da estrutura da amilose durante o resfriamento, após o processamento, ou então pela armazenagem prolongada do material processado. Isto pode gerar materiais com baixa resistência mecânica devido à presença de uma interface entre o grânulo intacto e a fase termoplástica.

Por outro lado, o amido AOX perdeu sua forma cristalina original evidenciada pela perda dos picos característicos do padrão tipo B, dando lugar ao padrão V. O tipo V de cristalinidade é obtido após o amido ser completamente gelatinizado, submetido a processo de moagem ou pela complexação da amilose com lipídios e/ou polióis (VAN SOEST e col., 1996).

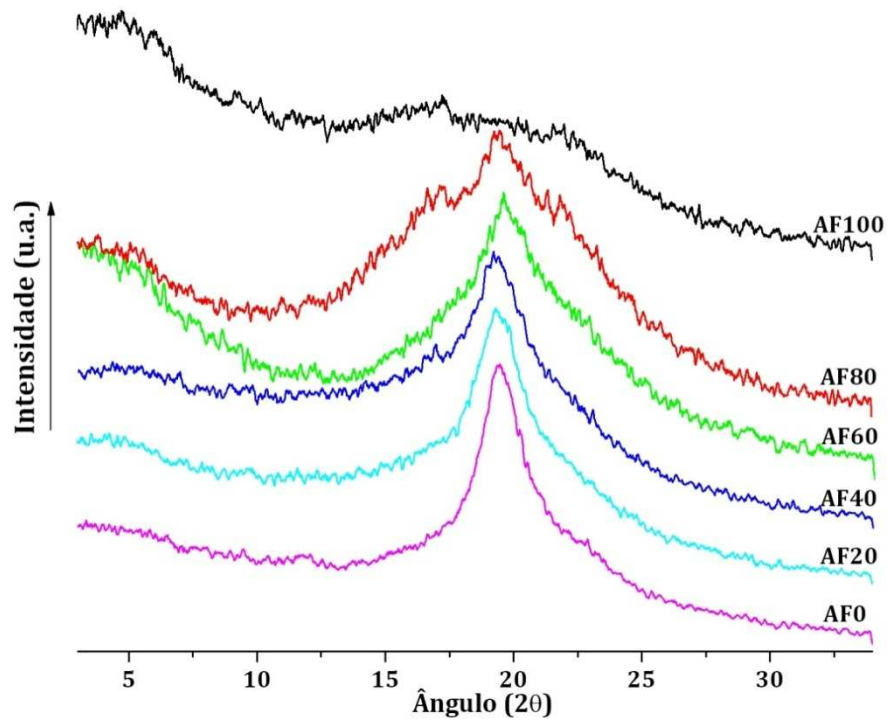


Figura 30: Difratogramas de raios-x das blendas AF/PVA/quitosana

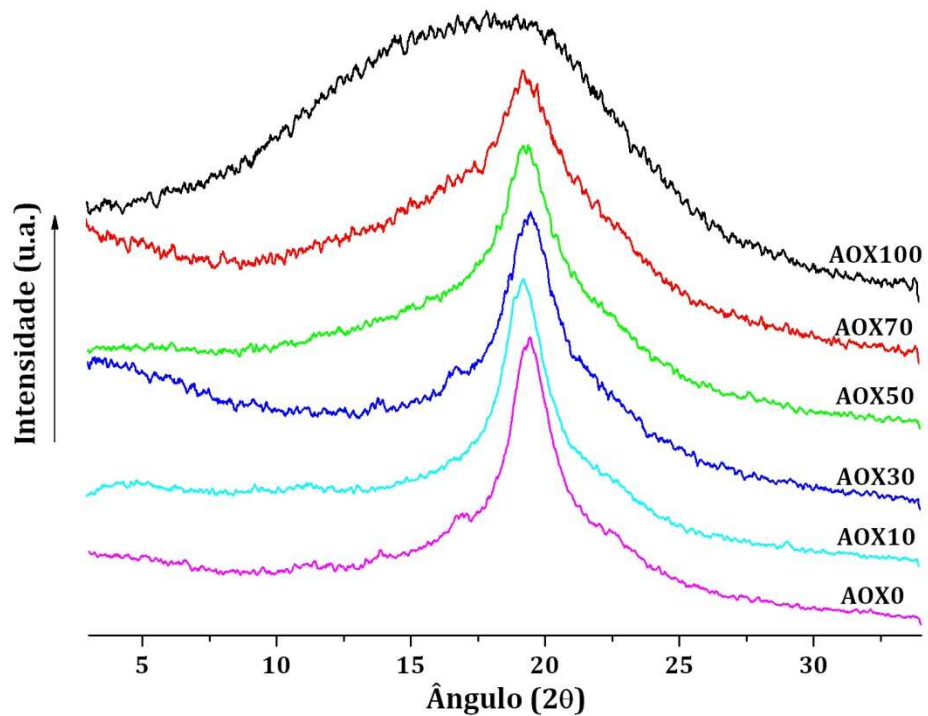


Figura 31: Difratogramas de raios-x das blendas AOX/PVA/quitosana

Em todas as blendas observou-se um pico em torno de $19^\circ(2\theta)$, que aumentou de intensidade quando o teor de amido diminui sendo, provavelmente, devido ao aumento na concentração de quitosana e PVA, pois nas blendas AF0, ANM0

e AOX0 este pico é bem definido e de maior intensidade. Tang e col. (2003) ao analisar blendas de quitosana e amido dialdeído por difração de raios-x observaram comportamento semelhante onde o pico em $20,1^\circ(2\theta)$ tornou-se mais largo e de menor intensidade à medida que o teor de amido dialdeído aumentou. Os autores sugeriram que a estrutura resultante da interação entre os componentes da blenda limitou a mobilidade molecular das cadeias de quitosana afetando sua cristalização.

5.2.8 *Teste de tração*

As propriedades mecânicas são essenciais para materiais plásticos, já que estão relacionadas com a resistência de um material a deformação, alongamento ou rompimento quando submetidos a uma força de tração. Os valores de tensão na ruptura e extensão na quebra dos filmes ANM, AF e AOX estão representados nas Figuras 32a e 32b, respectivamente.

A adição de PVA nas blendas teve uma forte influencia nos percentuais de extensão dos filmes, tornando-os mais maleáveis e flexíveis, pois filmes de amido puro (ANM100 e AF100) tiveram altos valores de tensão na ruptura (26,48 MPa e 28,5 MPa, respectivamente) e menor extensão (1,75 e 2,25 mm) caracterizado-se como um material mais rígido. Por outro lado, observou que as blendas com maior concentração de PVA, como AF20, ANM20, AOX30 e AOX10 foram as mais flexíveis com valores de extensão iguais a 16,72; 24,5; 21,17 e 42,57 mm, respectivamente. O PVA apresentou um efeito semelhante a um plastificante atuando na diminuição das forças intermoleculares entre as cadeias de amido, provocando, de modo geral, redução na resistência e aumento na flexibilidade com o incremento da sua concentração (SHIMAZU e col., 2007).

As blendas de amido AOX obtiveram os menores valores de tensão. A blenda AOX70 apresentou-se bastante frágil enquanto que os demais filmes AOX foram mais resistentes com maior valor para a blenda AOX30 (17,07 MPa).

Forssell e col (1999) verificaram que com o aumento da cristalinidade tipo B nos amidos termoplásticos, houve um aumento na tensão na ruptura e diminuição no alongamento dos filmes.

A opacidade e força dos filmes são dependentes do teor de amilose, já que as cadeias de amilopectina têm baixa tendência de interagir entre si, enquanto as

cadeias lineares da amilose possuem mais grupos hidroxilas livres para interagir através de ligações de hidrogênio. Dessa forma, os géis e filmes de amilose ou de amido com alto teor de amilose são mais fortes e resistentes que os da amilopectina (Rindlav-Westlin e col., 1998) e tem maior tendência a retrogradação. Os filmes de amido oxidado (baixo teor de amilose) apresentaram-se mais transparentes e mais frágeis que os demais, sendo que o filme AOX100 por ser muito quebradiço impossibilitou a realização deste teste. Gomes (2009) observou que o menor teor de amilose no amido de cará chinesa resultou em menor resistência a tração dos filmes puros em comparação com filmes de amido de inhame, jalapa e feijão verde.

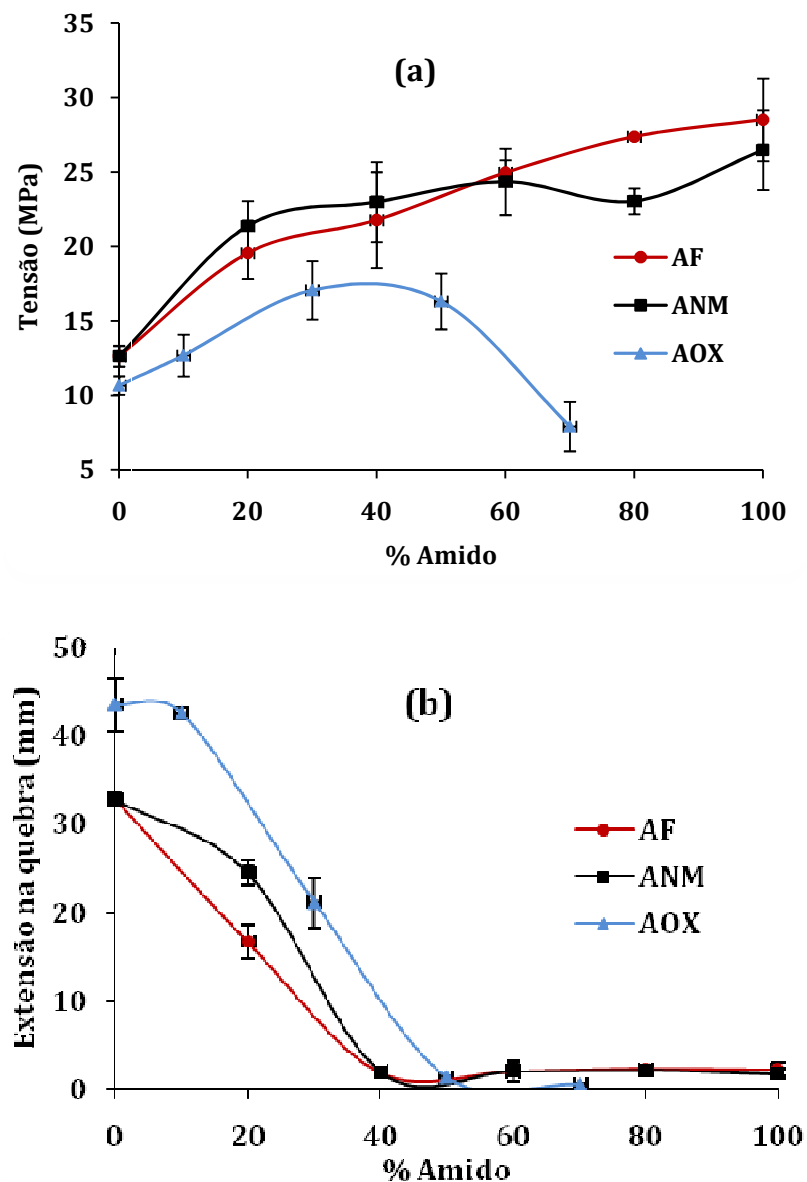


Figura 32: Tensão (a) e extensão na quebra (b) das blendas ANM, AF e AOX

5.2.9 Teste Antimicrobiano

Os resultados do teste antimicrobiano (teste de difusão no ágar) dos filmes de amido modificado (oxidado e fosforilado) contra a atividade de *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* são mostrados nas Figuras 33 a 36. Os filmes AF não apresentaram halo de inibição ao redor dos filmes nas análises contra *S. aureus* e *P. aeruginosa*. No entanto, observou-se que não houve crescimento de *P. aeruginosa* na área em contato com o filme, o que pode indicar uma atividade limitada contra esse microorganismo ou ainda que o filme constituiu-se em uma barreira para estes microorganismos. O mesmo comportamento foi observado para os filmes AOX nos testes contra *S. aureus*, onde as blendas AOX10 e AOX30 não apresentaram halo, mas inibiram o crescimento sob os filmes.

As blendas AOX50 e AOX70, por outro lado, apresentaram um halo de inibição bem desenvolvido de 2 e 4 mm, respectivamente, mostrando que quanto maior a concentração de amido oxidado maior a inibição bacteriana. A inibição do crescimento de *S. aureus* por parte das blendas de amidos oxidados pode ser atribuída à forte oxidação no amido e não apenas a influência da quitosana, que é reconhecidamente um antimicrobiano efetivo contra este microrganismo, visto que o percentual de quitosana usado nas blendas foi baixo (5%), em comparação com as blendas de amido fosforilado (5-25%).

A junção de quitosana com amido oxidado nas concentrações 50 e 70% agiu sinergisticamente na inibição do crescimento de *S. aureus*. Siragusa (1977) verificou que o amido dialdeído é mais efetivo contra *S. aureus* e não exerce forte atividade contra gram-negativas, no entanto, Tang e col. (2003) avaliaram os efeitos antimicrobianos de blendas de amido dialdeído e quitosana e observaram que os filmes foram efetivos contra bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*E. coli*).

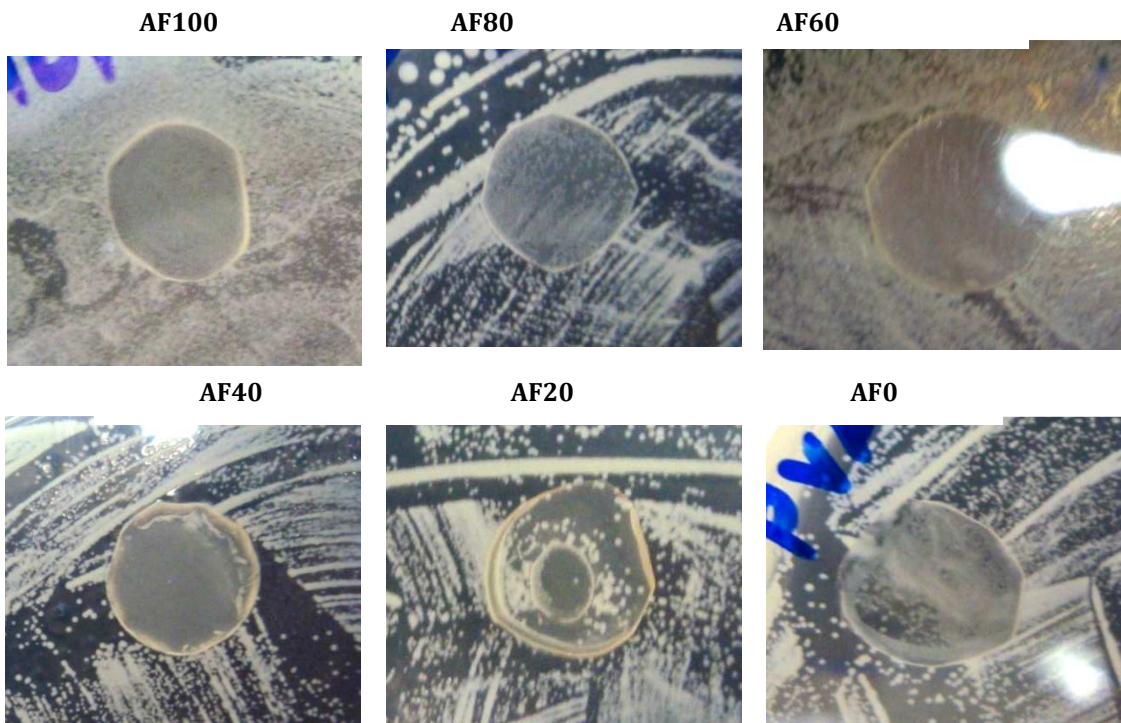


Figura 33: Resultado do teste de difusão no ágar das blendas AF/CH/PVA contra *S. aureus*

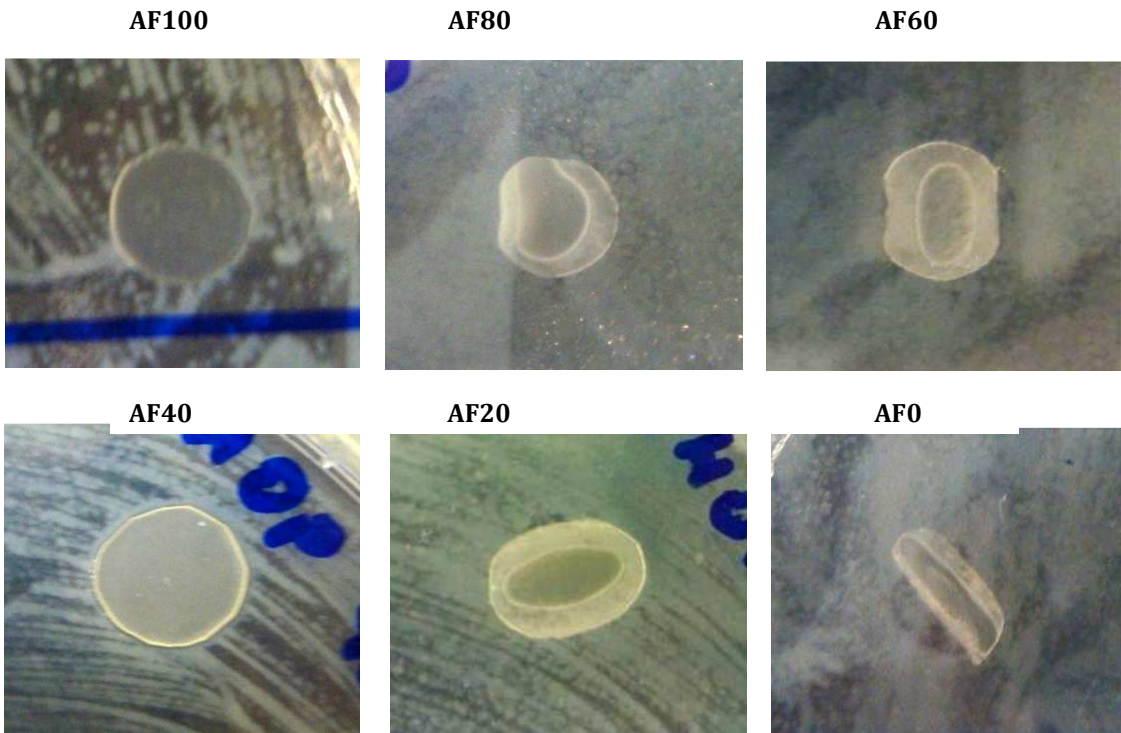


Figura 34: Resultado do teste de difusão no ágar das blendas AF/CH/PVA contra *P. aeruginosa*

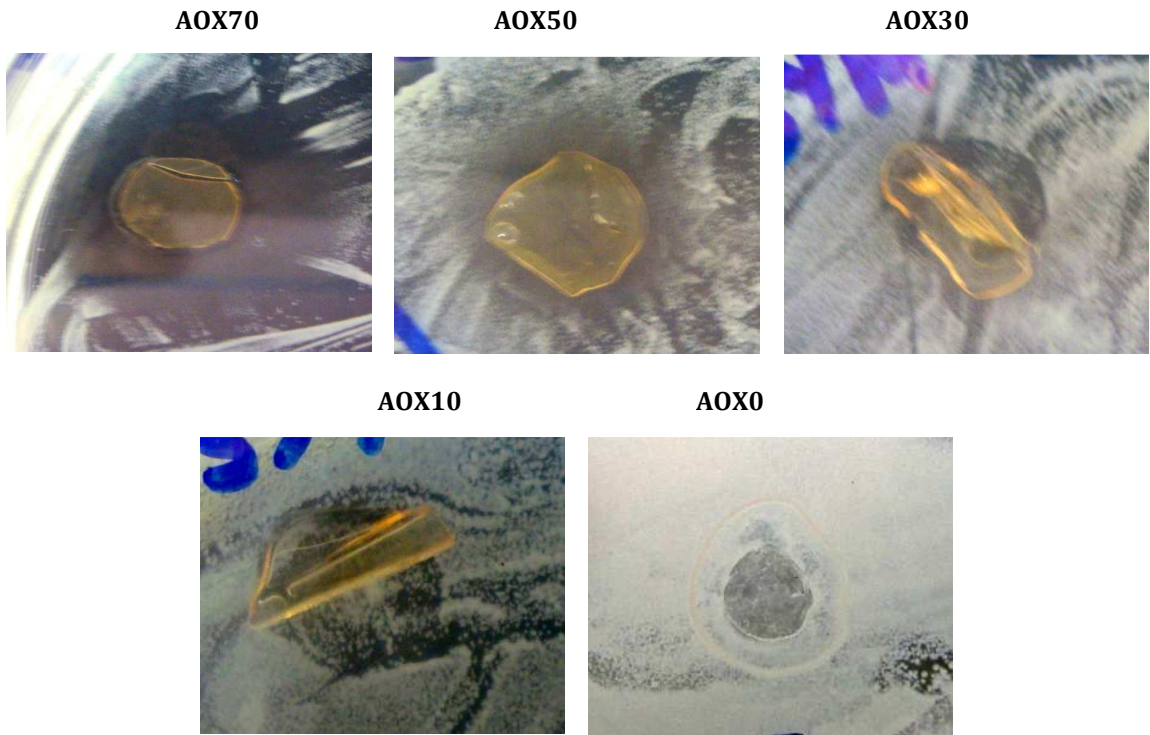


Figura 35: Resultado do teste de difusão no ágar das blendas de AOX/CH/PVA contra *S. aureus*

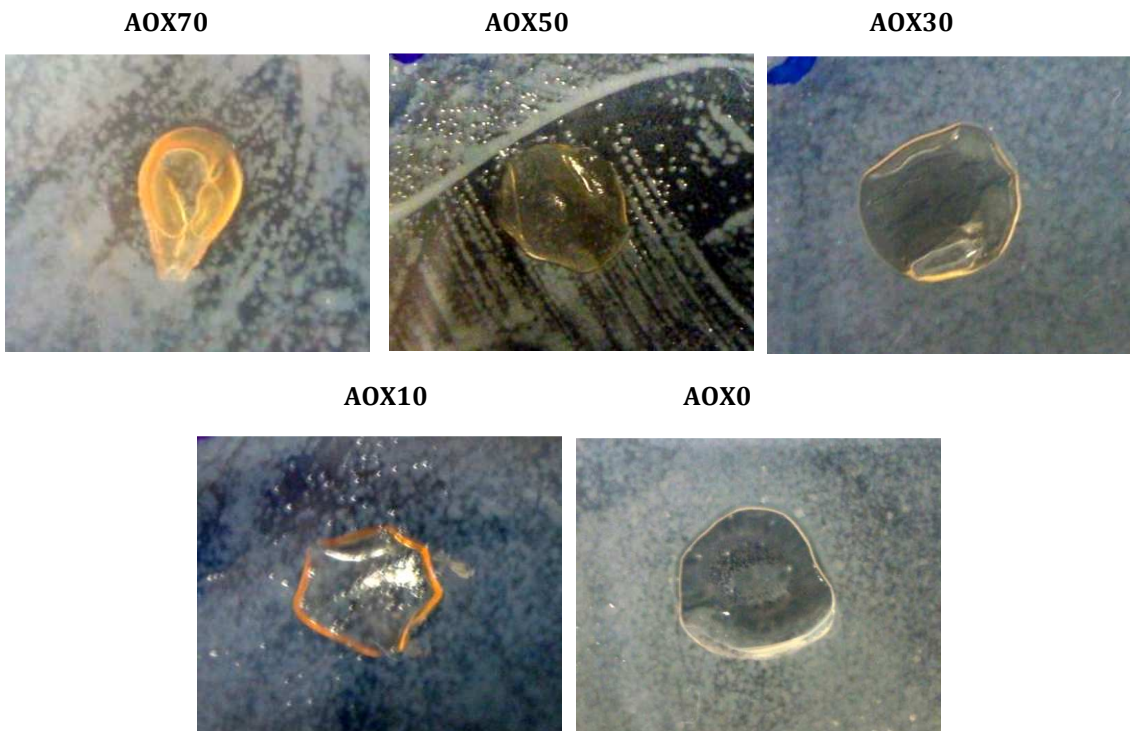


Figura 36: Resultado do teste de difusão no ágar das blendas de AOX/CH/PVA contra *P. aeruginosa*

As blendas de amido oxidado não foram efetivas na inibição de *P. aeruginosa*, pois em nenhuma das blendas houve formação de halo ou inibição do crescimento na área em contato com o filme (delimitada pelo filme).

Muitos fatores podem influenciar no teste de difusão no ágar. Dentre estes podemos citar a concentração do antimicrobiano, a compatibilidade dos componentes da blenda com o meio (capacidade de difusão) e a solubilidade no meio. A formação de halo em testes de ação antimicrobiana depende da difusão do antimicrobiano e da velocidade de crescimento do microrganismo (TOLEDO, 2000). Estes parâmetros são influenciados pelo estado fisiológico da cultura indicadora, umidade do ágar, e difusão do antimicrobiano antes do início do crescimento (MELO, 2003).

6 CONCLUSÕES

- As modificações químicas dos amidos de inhame por oxidação e fosforilação provocaram mudanças nas propriedades físico-químicas dos filmes, que foram totalmente dependentes do grau de modificação dos amidos.
- A reação de oxidação afetou fortemente a estrutura cristalina do grânulo de amido, provocando uma despolimerização, reduzindo a cristalinidade do grânulo e alterando seu comportamento de pasta. Por outro lado a fosforilação apesar de branda, garantiu melhorias na estabilidade de pasta e redução na tendência a retrogradação em relação ao amido não modificado.
- As blendas ANM20 e AF20 apresentaram baixa permeabilidade ao vapor d'água e boas propriedades mecânicas, porém a média resistência a umidade o que limita sua utilização para embalagens de produtos secos, onde se deseja diminuir ao máximo a transferência de umidade entre o alimento e o meio. Estas blendas também mostraram potencial para aplicação como *mulchings*, como alta capacidade de absorção de água (que garantiria umidade ao solo) e provavelmente biodegradabilidade (sendo fonte de matéria orgânica após o descarte).
- As blendas de amido modificado (AF40-AF20 e AOX30-AOX10) com quitosana e PVA mostraram potencial para utilização como curativos, seja na forma de membrana ou gel, pois apresentaram as características para essa finalidade, como permeabilidade ao vapor d'água, flexibilidade, alta capacidade de absorção, biodegradabilidade e impermeabilidade a microorganismos. Porém algumas destas propriedades podem ser melhoradas.
- A maioria das blendas de amido fosforilado não apresentou atividade na inibição do crescimento de *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*, mas mostraram ser uma barreira contra estes microrganismos.
- Os filmes de amido oxidado não foram efetivos contra *P. aeruginosa*, no entanto, as blendas AOX50 e AOX70 apresentaram atividade significativa contra *S. aureus*. Estas blendas poderiam ser usadas na elaboração de membranas e hidrogéis com atividade antimicrobiana, podendo ser útil na

rápida cicatrização de ferimentos e redução de abscessos infectados por este microorganismo. Porém para sua utilização como membranas algumas propriedades (resistência mecânica) precisam ser otimizadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho gerou muitos resultados importantes que serão usados em futuras publicações, além de diversas possibilidades para melhoria das características das blendas obtidas. As principais metas a serem alcançadas como complemento do trabalho aqui apresentado são:

- Aumentar o grau de substituição do amido fosforilado e reduzir o GS do amido oxidado;
- Elaborar hidrogéis e membranas com os amidos modificados e incorporar agentes antimicrobianos;
- Elaborar membranas porosas com as blendas e estudar a capacidade de liberação controlada de fármacos;
- Avaliar a biodegradação das membranas no solo e *in vivo*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abramo, M. A. Taioba. In: Abramo, M. A. ***Taioba, cará, inhame: o grande potencial inexplorado***. Ícone Editora: Campinas, Série II, p. 57-63, 1990.
- Adebayo, A. S.; Itiola, O. A. Effects of breadfruit and cocoyam starch mucilage binders on disintegration and dissolution behaviours of paracetamol tablet formulations. ***Pharmaceutical Technology***, v. 3, p. 78-88, 2003.
- Aggarwal, P.; Dollimore, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. ***Thermochimica Acta***, v. 319, n. 1, p. 17-25, 1998.
- Agrawal, C. M.; Ray, R. B. Biodegradable polymeric scaffolds for musculoskeletal tissue engineering. ***Journal of Biomedical Materials Research***, v. 55, n. 2, p. 141-150, 2001.
- Alves, R. M. L.; Grossmann, M. V. E.; Silva, R. S. S. F. Gelling properties of extruded yam (*Dioscorea alata*) starch. ***Food Chemistry***, v. 67, p. 123-127, 1999.
- Andrade, C. T.; Coutinho, F. M. B.; Dias, M. L.; Lucas, E. F.; Oliveira, C. M. F.; Tabak, D. ***Dicionário de Polímeros***. Editora Interciência LTDA: Rio de Janeiro, 2001, 256p.
- Anker, M.; Berntsen, J.; Hermansson, A. M.; Stading, M. Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. ***Innovative Food Science and Emerging Technologies***, v. 3, p. 81-92, 2001.
- AOAC, Association of Official Analytical Chemists. ***Official Methods of Analysis***, 15 ed., AOAC: Washington, 1990.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. ***Standard test methods for water vapor transmission of materials***. Method E-96-90. In: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, p. 834-841, 1990.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. Method D 882-97. In: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, p. 159-197, 1997.
- Azevedo, H.S.; Reis, R.L. Encapsulation of alpha-amylase into starch-based biomaterials: An enzymatic approach to tailor their degradation rate. ***Acta Biomaterialia***, v. 5, n. 8, p. 3021-3030, 2009.
- Bemiller, J. N. Starch Modification: challenges and prospects. ***Starch/Stärke***, v. 49, n. 4, p. 127-131, 1997.

- Berger, J.; Reist, M.; Chenite, A.; Felt-Baeyens, O.; Mayer, J. M.; Gurny, R. Pseudo-thermosetting chitosan hydrogels for biomedical application. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 288, n. 1, p. 17-25, 2005.
- Bermudez, J. J. H. *Valorización de las amiláceas "no cereales" cultivadas en los pasises andinos: estudio de las propiedades fisicoquímicas y funcionales de sus almidones y de la resistencia a diferentes tratamientos estresantes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Bogotá, Colômbia, 1997, 150p.
- Bertoft, E. On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model. *Carbohydrate Polymers*, v. 57, p. 211-224, 2005.
- Bhattacharya, M.; Vaidya, U. R.; Zhang, D.; Narayan, R. Properties of blends of starch and synthetic polymers containing anhydride groups. II. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 57, n. 5. p. 539-554, 1995.
- Biliaderis, C. G. The structure and interactions of starch with food. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, v. 69, p.60-78, 1991.
- Bilck, A. P.; Grossmann, M. V.E.; Yamashita, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. *Polymer Testing*, v. 29 , p. 471-476, 2010.
- Boccaccini, A. R.; Maquet, V. Bioresorbable and bioactive polymer/Bioglass® composites with tailored pore structure for tissue engineering applications. *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 16, 2003.
- Bolton L. L.; Johnson C. L.; Van Rijswijk L. Occlusive dressings: therapeutic agents and effects on drug delivery. *Clinics in Dermatology*, v. 9, p. 573, 1992.
- Bolton L.L.; Monte K.; Pirone L.A. Moisture and healing: beyond the jargon. *Ostomy Wound Management*, v. 46 (suppl 1A), p. 51S, 2000.
- Bona, J. C. *Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.
- Brunnschweiler, J.; Luethi, D.; Handschin, S.; Farah, Z.; Escher, F.; Conde-Petit, B. Isolation, Physicochemical characterization and application of yam (*Dioscorea* spp.) starch as thickening and gelling agent. *Starch/Stärke*, v. 57, p. 107-117, 2005.

- Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. Starch granules: Structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, p. 85–112, 1998.
- Cameron, R. E.; Donald, A. M. A Small-angle X-ray Scattering study of the annealing and gelatinization of starch. *Polymer*, v. 33, p. 2628-2638, 1992.
- Carvalho, J. S. *Caracterização de filmes de caseína e caseína acilada*. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Faculdade de Ciências farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo, 1997.
- Celanese. *Celvol poly (vinyl alcohol): A Versatile High-performance Polymer*. Disponível em: < [http : / www.celanese.com/ celvol_polyvinyl_alcohol.pdf](http://www.celanese.com/celvol_polyvinyl_alcohol.pdf) > . Acesso em: jan. 2008. Celanese Chemicals, 2002.
- Cereda, M. P.; Bertolini, A. C.; Silva, A. P. de; Oliveira, M. A. de; Evangelista, R. M. Películas de almidon para la preservacion de frutas. In: *Congreso de Polímeros biodegradables. Avances y perspectivas*. Anais.... Buenos Aires, 1995.
- Cereda, M. P. *Propriedades gerais do amido*. Campinas: Fundação Cargill, 224p. (serie: Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas, v. 1), 2001.
- Cereda, M. P. e Vilpoux, O. F. *Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas*. Campinas: Fundação Cargill, 711p. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, v.3), 2003.
- Cereda, M. P.; Vilpoux, O.; Demiate, I. M. Amidos modificados. In: *Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas*. Cereda, M. P. & Vilpoux, O. F. (Eds.). São Paulo: Fundação Cargill, v.3, cap.12, p. 246-332, 2003.
- Cervera, M. F.; Heinämäki, J.; Krogars, K.; Jørgensen, A. C.; Karjalainen, M.; Colarte, A. I.; Yliruusi, J. Solid-state and mechanical properties of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols. *AAPS PharmSciTech*, v. 5, p. 109-114. 2004.
- Chávez-Murillo, C. E.; Wang, Y.-J.; Bello-Pérez, L. A. Morphological, physicochemical and structural characteristics of oxidized barley and corn starches. *Starch/Stärke*, v. 60, p. 634–645, 2008.
- Chen, M.-C.; Yeh, G. H.-C.; Chiang, B.-H. Antimicrobial and physicochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservative. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 20, p. 379-390, 1996.

- Chen, Y.; Cao, X.; Chang, P.R.; Huneault, M.A. Comparative study on the films of poly (vinyl alcohol)/ pea starch nanocrystals and poly (vinyl alcohol)/ native pea starch. *Carbohydrate Polymer*, v. 73, p. 8-13, 2008.
- Chuang, W. Y.; Young, T. H.; Yao, C. H.; Chiu, W. Y. Properties of the poly (vinyl alcohol)/chitosan blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro. *Biomaterials*, v. 20, p. 1479-1487, 1999.
- Coma, V.; Martial-Gros, A.; Garreau, S.; Copinet, A.; Salin, F.; Deschamps, A. Edible antimicrobial films based on chitosan matrix. *Journal of Food Science*, v. 67, p. 1162-1169, 2002.
- Cuq, B.; Gontard, N.; Guilbert, S. *Edible films and coatings as active layers*. In: Active food packagings. Rooney, M. L. (ed). Glasgow: Blackie Academic & Professional, p. 111-142, 1995.
- Danielsen L., Cherry G. W., Harding K. Cadexomer iodine in ulcers colonised by pseudomonas aeruginosa. *Journal of Wound Care*, v. 6, p. 169, 1997.
- Dias, A. R. G. *Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado*. 2001. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001, 183p.
- Dib, A. P. S. *Conservação pós-colheita de raízes tuberosas de yacon (Pollymnia sonchifolia Poep. & Endl.) com o uso de película de fécula de mandioca*. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Horticultura), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2000, 48p.
- Dispensa, C.; Fiandaca, C.; Lo Presti, C.; Piazza, C.; Spadaro, G. Electrical properties of γ -crosslinked hydrogels incorporating organic conducting polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, n. 8-9, p.1371-1375, 2007.
- Don, T. M.; King, C. F.; Chiu, W. Y.; Peng, C. A. Preparation and characterization of chitosan-g-poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl alcohol) blends used for the evaluation of blood-contacting compatibility. *Carbohydrate Polymers*, v. 63, p. 331-339, 2006.
- Donald, A. M. Understanding starch structure and functionality. In: *Starch in food: structure, function and applications*. Eliasson, A.-C. (ed). Cap. 5. CRC Press: Boca Raton, 2004, p. 156-178.
- Du, Y.-L.; Cao, Y.; Lu, F.; Li, F.; Cao, Y.; Wang, X.-L.; Wang, Y-Z. Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch

- (TPDAS) under controlled composting conditions. *Polymer Testing*, v. 27, p. 924–930, 2008.
- Eliasson, A. C. e Gudmundsson, M. *Starch: physicochemical and functional aspects*. In: Carbohydrates in Food. Eliasson, A. C. (ed.) Marcel Dekker Inc: New York, p. 431–503, 1996.
- Eliasson, A. C. *Starch in food: structure, function and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2004, 605p.
- Ellis, R. P.; Cochrane, M. P.; Dale, M. F. B.; Duffus, C. M.; Lynn, A.; Morrison, I. M.; Prentice, R. D. M.; Swanston, J. S.; Tiller, S. A. Starch production and industrial use (Review). *Journal of Science Food and Agriculture*, v.77, n.3, p.289-311, 1998.
- Elvira, C.; Mano, J. F.; San Román, J.; Reis, R. L. Starch based biodegradable hidrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems. *Biomaterials*, v. 23, p. 1955-1966, 2002.
- Espigares, I.; Elvira, C.; Mano, J. F.; Vázquez, B.; Román, J. S.; Reis, R. L. New partially degradable and bioactive acrylic bone cements based on starch and ceramic fillers. *Biomaterials*, v. 23, p. 1883-95, 2002.
- Fang, J. M.; Fowler, P. A.; Tomkinson, J.; Hill, C. A. S. The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 47, p. 245-252, 2002.
- Felt, O.; Buri, P.; Gurny, R. Chitosan: Unique polysaccharide for drug delivery. *Drug development and industrial pharmacy*, v. 24, p. 979, 1998.
- Ferraz, M. V. *Avaliação da utilização de películas de amiláceas na conservação pós-colheita de rosa (Rosa hybrida var. Grand Galla)*. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura). Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2000, 77p.
- Fiedorowicz, M. e Para, A. Structural and molecular properties of dialdehyde starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 63, p. 360–366, 2006.
- Flores, S.; Haedo, A. S.; Campos, C.; Gerschenson, L. Antimicrobial performance of sorbates supported in a tapioca starch edible film. *European Food Research and Technology*, v. 225, p. 375–384, 2007.
- Follain, N.; Joly, C.; Dole, P.; Bliard, C. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly (vinyl alcohol) addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, p. 185-192, 2005.

- Forsell, P. M.; Hulleman, S. H. D.; Myllärinen, P. J.; Moate, G. K.; Parker, R. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p. 43-51, 1999.
- Freitas, R. A.; Paula, R. C.; Feitosa, J. P. A.; Rocha, S.; Sierakowski, M.-R. Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Dioscorea alata*) and cassava (*Manihot utilissima*) starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 55, p. 3-8, 2004.
- Garcia, 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.
- Garcia, M. A.; Pinotti, A.; Zaritzky, N. E. Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. *Starch/Stärke*, v. 58, p. 453-463, 2006.
- Godbole, S.; Gote, S.; Latkar, M.; Chakrabarti, T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hidroxybutyrate-starch blends films. *Bioresource Technology*, v. 86, p. 33-37, 2003.
- Gomes, M. E.; Ribeiro, A. S.; Malafaya, P. B.; Reis, R. L.; Cunha, A.M. A new approach based on injection moulding to produce biodegradable starch-based polymeric scaffolds: morphology, mechanical and degradation behaviour. *Biomaterials*, v. 22, n. 9, p. 883-889, 2001.
- Gomes, M. E.; Godinho, J. S.; Tchalamov, D.; Cunha, A. M.; Reis, R. L. Alternative tissue engineering scaffolds based on starch: processing methodologies, morphology, degradation and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: C*, v. 20, n. 1-2, p. 19-26, 2002.
- Gomes M. E. e Holtorf, H. L. Influence of the porosity of starch-based fibre-mesh scaffolds on the proliferation and osteogenic differentiation of bone marrow stromal cells cultured in a flow perfusion bioreactor. *Tissue Engineering*, v. 12, n. 4, p. 801-809, 2006.
- Gomes, M. E.; Azevedo, H. S.; Moreira, A. R.; Ellä, V.; Kellomäki, M.; Reis, R. L. Starch-poly(ϵ -caprolactone) and starch-poly(lactic acid) fibre-mesh scaffolds for bone tissue engineering applications: structure, mechanical properties and degradation behaviour. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, v. 2, p. 243-252, 2008.

- Gomes, A. M. M. **Preparação, caracterização e avaliação da biodegradabilidade de blendas de amido/quitosana/PVA**. Tese (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009, 175p.
- Gomes, A. M. M.; Silva, P. L. da; Soares, S. A.; Silva, C. E. M. da; Gallão, M. I.; Germani R.; Ricardo, N. M. P. S. Isolation and physico-chemical and rheological characterisation of the Brazilian jalap starch (*Operculina tuberosa* Meisn.). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 885–890, 2009.
- 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. 190-199, 1992.
- Guan, J. e Hanna, M. A. Extruding Foams from Corn Starch Acetate and Native Corn Starch. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 2329-2339, 2004.
- Guan, J.; Fang, Q.; Hanna, M. A. Functional properties of extruded starch acetate blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 12, p. 57, 2004.
- Gunaratne, A. e Hoover, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v., 49, p. 425–437, 2002.
- Guo, K. e Chu, C.-C. Biodegradation of unsaturated poly(ester-amide)s and their hydrogels. **Biomaterials**, v. 28, n. 22, p.3284-3294, 2007.
- Haaksman, I. K.; Besemer, A. C.; Jetten, J. M.; Timmermans, J. W.; Slaghek, T. M. Oxidation of aldehyde groups in dialdehyde starch. **Starch/Stärke**, v. 58, p. 616–622, 2006.
- Halley, P.; Rutgers, R.; Coombs, S.; Kettels, J.; Gralton, J.; Christie, G.; Jenkins, M.; Beh, H.; Griffin, K.; Jayasekara, R.; Lonergan, G. Developing biodegradable mulch films from starch-based polymers, **Starch/Stärke**, v. 53, p. 362–367, 2001.
- Han L. K., Kimura Y, Okuda H. Reduction in fat storage during chitin-chitosan treatment in mice fed a high-fat diet. **International Journal of Obesity and Related Metabolic Disorders**, v. 123, p. 174-179, 1999.
- Haugaard, V. K. Potential food applications of biobased materials. An EU-Concerted Action Project. **Starch/Stärke**, v. 53, 189-200, 2001.
- Heinze, U.; Klemm, D.; Unger, E.; Pieschel, F. New starch phosphate carbamides of high swelling ability: synthesis and characterization. **Starch/Stärke**, v. 55, p. 55-60, 2003.

- Henrique, C. M., Cereda, M. P., Sarmento, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 28, n. 1, p. 231-240, 2008.
- Hofreiter, B. T., Alexander, B. H.; Wolff, I. A. Rapid estimation of dialdehyde content of periodate oxystarch through quantitative alkali consumption. *Analytical Chemistry*, v. 27, p. 1930–1931, 1955.
- Hoover, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 45, p. 253–267, 2001.
- Huang, C.-C.; Lin, M.-C.; Wang, C.-C. R. Changes in morphological, thermal and pasting properties of yam (*Dioscorea alata*) starch during growth. *Carbohydrate Polymers*, v. 64, p. 524–531, 2006.
- Imberty, A., Buléon, A., Tran, V.; Pérez, S. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/Stärke*, v. 43, p. 375–384, 1991.
- Immirzi, A.; Santagata, G.; Vox, G.; Schettini, E. Preparation, characterization and field-testing of a biodegradable sodium alginate based spray mulch. *Biosystems Engineering*, v. 102, p. 461–472, 2009.
- Innocentini-Mei, L. C.; Mariani, P. D. S. C. *Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs)*. Campinas: Instituto Nacional de Tecnologia, 2005, 41p.
- Ishihara, M. Photo-crosslinkable chitosan hydrogel as a wound dressing and a biological adhesive. *Trends in Glycoscience and Glycotechnology*, v. 14, p. 331-341, 2002.
- ISO, International Organization for Standardization. *Rice determination of amylose content*. ISO 6647, 1987.
- Jayakumara, R.; Menona, D.; Manzoora, K.; Naira, S. V.; Tamura, H. Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials: a short review. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, p. 227–232, 2010.
- Jeevananda, T. e Siddaramaiah. Synthesis and characterization of polyaniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 569-78, 2003.
- Jetten, J. M., Timmerman, E. J. G., Besemer, A. C., Van den Dool, R. T. M.; Boumans, J. W. L. *Process for oxidizing dialdehyde polysaccharides*. PCT International Application WO, 2.003.040.190, 2003.

- Kanth, S. V.; Madhan, B.; Rao, J. R.; Nair, B. U.; Sadulla, S.; Ramasami, T. Studies on the stabilization of collagen using dialdehyde starch: Part I. Effect of autoclaving on dialdehyde starch. *Journal of the American Leather Chemists Association*, v. 101, n. 12, p. 444-453, 2006.
- Ke, T. e Sun, X. S. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/starch/methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, n. 13, p. 2947-2955, 2003.
- Khan, T. A.; Peh, K. K.; Chang, H. S. Mechanical, bioadhesive strength and biological evaluations of chitosan films for wound dressing. *Journal Pharmacy Pharmaceutical Sciences*, v. 3, n. 3, p. 303-311, 2000.
- Khan, M. A.; Bhattacharia, S. K.; Kader, M. A.; Bahari, K. Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. *Carbohydrate Polymers*, v. 63, p. 500-506, 2006.
- Khor, E. e Lim, L. Y. Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*, v. 24, p. 2339-2349, 2003.
- Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Gouajio, M.; Fernandez, R.T. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch film. Part I: field study. *Chemosphere*, v. 71, p. 942-953, 2008.
- Kim, M. Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch/polyethylene blend films. *Carbohydrate Polymers*, v. 5, p. 173-181, 2003.
- Kuakpetoon, D. e Wang, Y. J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Stärke*, v. 53, n. 5, p. 211-218, 2001.
- Kuakpetoon, D. e Wang, Y. J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research*, v. 341, n. 11, p. 1896-1915, 2006.
- Lafargue, D.; Lourdin, D.; Doublier, J.-L. Film-forming properties of a modified starch/j-carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour. *Carbohydrate Polymers*, v. 70, p. 101-111, 2007.
- Laleg, M. e Pikulik, I. I. Modified starches for increasing paper strength. *Journal of Pulp and Paper Science*, v. 19, p. 248-255, 1993.
- Landerito, N. A. e Wang, Y.-J. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common, and high-amylose corn starches II: Reactive extrusion method. *Cereal Chemistry*, v. 82, p. 271-276, 2005.

- Lee, Y. M.; Kim, S. S.; Park, M. H.; Song, K. W.; Sung, Y. K.; Kang, I. K. β -chitin-based wound dressing containing silver sulfurdiazine. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 11, n. 12, p. 817-823, 2000.
- Leonel, M. e Cereda, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 22, n. 1, p. 65-69, 2002.
- Lewis, R. N. A. H e McElhaney, R. N. *Fourier transform infrared spectroscopy in the study of hydrated lipids and lipid bilayer membranes*. In: Infrared spectroscopy of biomolecules. Mantsch, H. H. & Chapman, D. (eds.). John Wiley & Sons Inc.: Nova York, cap. 7, p. 159-202, 1996.
- Li, Q.; Dunn, E. T.; Grandmaison, E. W.; Goosen, M. F. A. *Applications and properties of chitin and chitosan*. In: Applications of chitin and chitosan. Goosen, M. F. A. (ed.). Lancaster: Technomic Publishing Company, p. 3-29, 1997.
- Li, Z.; Zhuang, X. P.; Liu, X. F.; Guan, Y. L.; Yao, K. D. Study on antibacterial O-carboxymethylated chitosan/cellulose blend film from LiCl/N, N-dimethylacetamide solution. *Polymer*, v. 43, p. 1541-1547, 2002.
- Li, Y.; Vries, de R.; Slaghek, T.; Timmermans, J.; Stuart, M. A. C.; Norde, W. Preparation and characterization of oxidized starch polymer microgels for encapsulation and controlled release of functional ingredients. *Biomacromolecules*, v. 10, p. 1931-1938, 2009.
- Lim, S. e Seib, P. A. Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. *Cereal Chemistry*, v. 70, p. 137-144, 1993.
- Lin, Q.; Xiao, H.; Zhao, J.; Li, L.; Yu, F. Characterization of the pasting, flow and rheological properties of native and phosphorylated rice starches. *Starch/Stärke*, v. 61, p. 709-715, 2009.
- Liu, H.; Ramsden, L.; Corke, H. Physical properties and enzymatic digestibility of phosphorylated ae, wx, and normal maize starch prepared at different pH levers. *Cereal Chemistry*, v. 76, n. 6, p. 938-943, 1999.
- Liu, X. F.; Guan, Y. L.; Yang, D. Z.; Li, Z.; Yao, K. D. Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, p. 1324-1335, 2001.
- Liu, Q.; Charlet, G.; Yelle, S.; Arul, J. Phase transition in potato starch-water system I. Starch gelatinization at high moisture level. *Food Research International*, v. 35, p. 397-407, 2002.

- Liu, Z. **Edible films and coatings from starches**. In: Innovations in food packagings. HAN, J. H. (ed.). Elsevier: Amsterdam, p. 318-336, 2005.
- Lopez, C. R.; Lorenzo-Lamosa, M. L.; Vila-Jato, J. L.; Alonso, M. J. Development of new chitosan–cellulose multicore microparticles for controlled drug delivery. **European Journal of Pharmaceutics Biopharmaceutics**, v. 45, n. 1, p. 45-56, 1998.
- Maia, L. H.; Porte, A.; Souza, V. F. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. **Boletim do CEPPA**, v. 18, n. 1, p. 105-128, 2000.
- Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Garcia, M. A.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 379–386, 2002.
- Mali, S. e Grossman, M. V. E. Effect of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 24, p. 7005-7011, 2003.
- Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; García, M. A.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129-135, 2004.
- 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, p. 157–164, 2005.
- Mangala, E.; Kumar, T. S.; Baskar, S.; Rao, K. P. Development of chitosan/poly (vinyl alcohol) blend membranes as burn dressings. **Trends in Biomaterials & Artificial Organs**, v. 17, p. 34-40, 2003.
- Mao, J.; Zhao, L.; De Yao, K.; Shang, Q.; Yang, G.; Cao, Y. Study of novel chitosan-gelatin artificial skin in vitro. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 64, n. 2, p. 301-308, 2003.
- Marques, A. P.; Reis, R. L.; Hunt, J. A. The biocompatibility of novel starch-based polymers and composites: in vitro studies. **Biomaterials**, v. 23, p. 1471-1478, 2002.
- Marques, A.P., Cruz, H. R.; Coutinho, O. P.; Reis, R. L. Effect of starch-based biomaterials on the in vitro proliferation and viability of osteoblast-like cells. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine**, v. 16, n. 9, p. 833-842, 2005.
- Martins, A. M.; Pham, Q. P.; Malafaya, P. B.; Sousa, R. A.; Gomes, M. E.; Raphael, R. M.; Kasper, F. K.; Reis, R. L.; Mikos, A. G. The Role of lipase and alpha-amylase in the degradation of starch/poly(ϵ -caprolactone) fiber meshes and the osteogenic

differentiation of cultured marrow stromal cells. *Tissue Engineering Part A*, v. 15, n. 2, p. 295-305, 2009.

Martín-Martínez, E. S.; Aguilar-Méndez, M. A.; Espinosa-Solares, T.; Pless, R. C.; Quintana, Z. D. Starch phosphates produced by extrusion: physical properties and influence on yogurt stability. *Starch/Stärke*, v. 56, p. 199–207, 2004.

Matsuguma, L. S.; Lacerda, L. G.; Schnitzler, E.; Filho, M. A. S. C.; Franco, C. M. L.; Demiate, I. M. Characterization of native and oxidized starches of two varieties of peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) from two production areas of Paraná State, Brazil. *Brazilian archives of biology and technology*, v. 52, n. 3, p. 701-713, 2009.

Matzinos, P.; Tserki, V.; Kontoyiannis, A.; Panayiotou, C. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. *Polymer Degradation and stability*, v. 77, p. 17-24, 2002.

Melo, N. R. *Avaliação de Embalagem Ativa por Incorporação de Nisina na Inibição de Staphylococcus sp.* Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2003, 88 p.

Moorthy, S. N. *Tuber crop starches*. Thiruvananthapuram: Central Tuber Crops Research Institute (Technical Bulletin Series, v. 18), 1994, 40p.

Mucha, M. e Pawlak, A. Thermal analysis of chitosan and its blends. *Thermochimica Acta*, v. 427, p. 69–76, 2005.

Muhammad, K.; Hussin, F.; Man, Y. C.; Ghazali, H. M.; Kennedy, J. F. Effect of pH on phosphorylation of sago starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 42, p. 85–90, 2000.

Murúa-Pagola, B.; Beristain-Guevara, C. I.; Martínez-Bustos, F. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. *Journal of Food Engineering*, v. 91, p. 380–386, 2009.

Nabeshima, E. H. e Grossmann, M. V. E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. *Carbohydrate Polymers*, v. 45, p. 347–353, 2001.

Nakamatsu, J.; Torres, F. G.; Troncoso, O. P.; Min-Lin, Y.; Boccaccini, A. R. Processing and characterization of porous structures from chitosan and starch for tissue engineering scaffolds. *Biomacromolecules*, v. 7, p. 3345-3355, 2006.

Nishi Y. e Manley, R. S. J. Cellulose/Poly(vinyl alcohol) blends prepared from solutions in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride. *Macromolecules*, v. 21, p. 1270-1277, 1988.

O'Brien, S. e Wang, Y.-J. Effects of shear and pH on starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 464-471, 2009.

Okada, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 87-133, 2002.

Pal, K. e Pal, S. Development of porous hydroxyapatite scaffolds. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 21, p. 325-328, 2006.

Pal, K.; Banthia, A. K.; Majumdar, D. K. Preparation of transparent based hydrogel membrane with potential application as dressing. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, v. 20, n. 1, p. 59-67, 2006.

Pal, K.; Banthia, A. K.; Majumdar, D. K. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-gelatin hydrogel membranes for biomedical applications. *AAPS PharmSciTech*, v. 8, p. 1, 2007.

Palahi, R. e Singh, R. P. Ultrasonic and rheological investigations on interacting blend solution of poly (acrylic acid) with poly (vinyl pyrrolidone) or poly (vinyl alcohol). *European Polymer Journal*, v. 30, p. 251-57, 1994.

Paschall, E. F. *Phosphation with inorganic phosphate salts*. In: Methods in carbohydrate chemistry. Whistler, R. L (ed.). vol. 4. Academic Press Publishers: New York, p. 214-296, 1964.

Passauer, L.; Liebner, F.; Fischer, K. Synthesis and properties of novel hydrogels from cross-linked starch phosphates. *Macromolecular Symposium*, v. 244, p. 180-193, 2006.

Pawlak, A. e Mucha, M. FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica Acta*, v. 396, p. 153-166, 2003.

Pereira, A. P. V.; Vasconcelos, W. L.; Oréface, R. L. Novos biomateriais: híbridos orgânico-inorgânicos bioativos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 9, n. 4, p. 104-109, 1999.

Pérez, E.; Bahnassey, Y.; Breene, W. A simple laboratory scale method for isolation of amaranth starch. *Starch/Stärke*, v. 4, p. 211-241, 1993.

- Pérez, E.; Lares, M.; González, Z. Some characteristics of sagu (*Canna edulis*) and zulu (*Maranta sp*) rhizomes. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, v.45, p. 2546-2549, 1997.
- Petersen, K.; Nielsen, P. V.; Bertelsen, G.; Lawther, M.; Olsen, B. M.; Nilsson, N. H.; Mortensen, G. Potential of biobased materials for food packaging. ***Trends in Food Science & Technology***, v. 10, p. 52-68, 1999.
- Rahmat, A. R.; Rahman, W. A. W. A.; Sin, L. T.; Yussuf, A. A. Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: A review. ***Materials Science and Engineering C***, v. 29, p. 2370–2377, 2009.
- Rao, S. B. e Sharma, C. P. Use of chitosan as a biomaterial: Studies on its safety and hemostatic potential. ***Journal of Biomedical Materials Research***, v. 34, n. 1, p. 21-28, 1997.
- Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J. Lemons, J. E. ***Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine***. Academic Press: London, 1996, 484p.
- Reis, R. L. Polymers in tissue engineering: basic principles, main challenges and characterization requirements. ***Annual Technical Conference***, v. 3, p. 2680, 2002.
- Rindlav-Westling, Å.; Stading, M.; Hermansson, A.-M.; Gatenholm, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. ***Carbohydrate Polymers***. v. 36, p. 217-224, 1998.
- Roller, S. ***Chitosan: new food preservative or laboratory curiosity?*** In: Natural antimicrobials for the minimal processing of foods. Roller, S. (ed.). cap. 8. CRC press: Boca Ratón, p. 158–175, 2003.
- Rutenberg, M. W. e Solarek, D. ***Starch derivatives: Production and Uses***. In: Starch: Chemistry and Technology. Whistler, R. L.; Be Miller. J. N.; Paschall, F. R. (eds.). 2. ed. Academic Press: Orlando, p. 312-366, 1984.
- Rutiaga, M. O.; Galan, L. J.; Morales, L. H.; Gordon, S. H.; Imam, S. H.; Orts, W. J.; Glenn, G. M.; Niño, K. A. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers. ***Journal of Polymers Environment***, v. 13, p. 185–191, 2005.
- Salgado, A. J.; Gomes, M. E.; Chou, A.; Coutinho, O. P.; Reis, R. L.; Hutmacher, D. W. Preliminary study on the adhesion and proliferation of human osteoblasts on starchbased scaffolds. ***Material Science and Engineering: C***, v. 20, p. 27-33, 2002.

- Salgado, A. J.; Coutinho, O. P.; Reis, R. L.; Davies, J. E. *In vivo* response to starch based scaffolds designed for bone tissue engineering applications. ***Journal of Biomedical Materials Research Part A***, v. 80A, n. 4, p. 983-989, 2007.
- Sangseethong, K.; Lertphanich, S.; K. Sriroth. Physicochemical properties of oxidized cassava starch prepared under various alkalinity levels. ***Starch/Stärke***, v. 61, p. 92-100, 2009.
- Santos, M. I., Unger, R. E.; Sousa, R. A.; Reis, R. L.; Kirkpatrick, C. J. Crosstalk between osteoblasts and endothelial cells co-cultured on a polycaprolactone-starch scaffold and the in vitro development of vascularization. ***Biomaterials***, v. 30, n. 26, p. 4407-4415, 2009.
- Schwenke, K. D., Prahl, L., Jamratz, E., Ender, B., Uhlig, J., Volnova, A. J. Chemical modification of proteins. Part II. Blocking of amino groups and basic amino acids and cross-linking of polypeptide chains and field-bean globulin by reaction with dialdehyde starch. ***Nahrung***, v. 20, p. 895-904, 1976.
- Serrero, A.; Trombotto, S.; Cassagnau, P.; Bayon, Y.; Gravagna, P.; Montanari, S.; David, L. Polysaccharide gels based on chitosan and modified starch: structural characterization and linear viscoelastic behavior. ***Biomacromolecules***, v. 11, p. 1534-1543, 2010.
- Sevenou, O.; Hill, S. E.; Farhat, I. A.; Mitchell, J. R. Organization of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. ***Biological Macromolecules***, v. 31, p. 79-85, 2002.
- Shangraw, R. F. ***International harmonization of compendia standards for pharmaceutical excipients***. In: Topics in Pharmaceutical Sciences, Crommelin, D. J. A.; Midha, K. (eds.), Medpharm Scientific Publishers: Stuttgart, p. 205-223, 1992.
- Shimazu, A. A.; Mali, S.; Grossmann, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. ***Semina Ciências Agrárias***, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.
- Shirai, M. A.; Haas, A.; Ferreira, G. F.; Matsuguma, L. S.; Franco, C. M. L.; Demiate, I. M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. ***Ciência e Tecnologia de Alimentos***, v. 27, n. 2, p. 239-247, 2007.

- Siddaramaiah; B. R. e Somashekar, R. Structure–property relation in polyvinyl alcohol/starch composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, p. 630–635, 2004.
- Silva, G. A.; Costa, F. J.; Coutinho, O. P.; Radin, S.; Ducheyne, P.; Reis, R. L. Synthesis and evaluation of novel bioactive composite starch/bioactive glass microparticles. *Journal Biomedical Material Research*, v. 70A, p. 442-49, 2004.
- Sin, L. T.; Rahman, W. A. W. A.; Rahmat, A. R.; Khan, M. I. Detection of synergistic interactions of polyvinyl alcohol–cassava starch blends through DSC. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, p. 224–226, 2010.
- Singh, V. e Ali, S. Z. Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type. *Carbohydrate Polymers*, v. 41, p. 191–195, 2000.
- Singh, N.; Singh, J.; Kaur, L.; Sodhi, N. S.; Gill, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources: Review. *Food Chemistry*, v. 81, p. 219-231, 2003.
- Sinha A.; Das G.; Sharma B. K.; Roy R. P.; Pramanick A. K.; Nayar S. Poly(vinyl alcohol)-hydroxyapatite biomimetic scaffold for tissue regeneration. *Materials Science & Engineering, C*, v. 27, n. 1, p. 70–74, 2007.
- Siragusa, J. A. *Method of Inhibiting Microbial Activity Using Insoluble Dialdehyde Polysaccharides*. United States Patent 4034084, United States, 1977.
- Sitohy, M. Z.; El-Saadany, S. S.; Labib, S. M.; Ramadan, M. F. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. *Starch/Stärke*, v. 52, p. 101–105, 2000.
- Sitohy, M. Z. e Ramadan, M. F. Granular properties of different starch phosphate monoesters. *Starch/Stärke*, v. 53, p. 27–34, 2001.
- Sivak, M. N. e Preiss, J. *Industrial Applications of starch*. In: Advances in Food Nutrition Research, Starch: basic science to biotechnology, Sivak, M. N. (ed). cap. 12, Academic Press: California, v.41, p. 163-170, 1998.
- Slattery, C. J.; Kavakli, I. H.; Okita, T. W. Engineering starch for increased quantity and quality. *Trends in Plant Science*, v. 5, n. 7, p. 291, 2000.
- Smith, A. M. The biosynthesis of the starch granule. *Biomacromolecules*, v. 2, p. 335–341, 2001.
- Soliman, A. A. A.; El-Shinnawy, N. A.; Mobarak. Thermal behaviour of starch oxidized starch. *Thermochimica Acta*, v. 296, p. 149-153, 1997.

- Sriupayo, J.; Supaphol, P.; Blackwell, J.; Rujiravanit, R. Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced poly (vinyl alcohol) nanocomposite films with or without heat treatment. *Polymer*, v. 46, p. 5637-5644, 2005.
- Stahl, J. A. *Efeito da modificação por fosfatação sobre as características do amido de pinhão (Araucaria angustifolia, Bert, O. Ktze)*, 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003, 106 p.
- Swinkels, J. J. M. *Industrial starch chemistry: properties, modifications and applications of starches*. Veendam: AVEBE, 1996, 48p.
- Takasu, A.; Aoi, K.; Tsuchiya, M.; Okada, M. New chitin-based polymer hybrids, 4: soil burial degradation behavior of poly(vinyl alcohol)/chitin derivative miscible blends. *Journal Applied Polymer Science*, v. 73, n. 7, p. 1171-1179, 1999.
- Takeda, Y.; Shibahara, S.; Hanashiro, I. Examination of the structure of amylopectin molecules by fluorescent labeling. *Carbohydrate Research*, v. 338, p. 471-475, 2003.
- Tang, R.; Du, Y.; Fan, L. Dialdehyde starch-crosslinked chitosan films and their antimicrobial effects. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, p. 993-997, 2003.
- Tester, F. R.; Karkalas, J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. *Starch : international journal for the investigation, processing and user of carbohydrates and their derivatives*, v. 53, p. 513-519, 2001.
- Toledo, M. M. *Crescimento de Lactococcus lactis subsp. lactis NCK 400 e Produção de Nisina em Meio à Base de Extratos Vegetais.*, Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000, 66 p.
- Tomasik, P.; Schilling, C. H. Chemical modification of starch. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, v. 59, p. 175-403, 2004.
- Torneport, L. J.; Salomonsson, A. C.; Theander, O. Chemical characterization of bromide oxidized potato starch. *Starch/Stärke*, v. 42, p. 413-417, 1990.
- Tran, T.; Piyachomkwan, K.; K. Sriroth. Gelatinization and Thermal Properties of Modified Cassava Starches. *Starch/Stärke*, v. 59, p. 46-55, 2007.
- Tripathi, S.; Mehrotra, G. K.; Dutta, P. K. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 45, p. 372-376, 2009.

- Tudorachi, N.; Cascaval, C. N.; Rusu, M.; Pruteanu, M. Testing of polyvinil alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polymer Testing*, v. 19, p. 785-799, 2000.
- Van Soest, J. J. G.; Tournois, H.; De Wit, D.; Vliegthart, J. F. G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v. 279, p. 201-214, 1995.
- Van Soest, J. J. G.; Benes, K.; Wit, D. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. *Polymer*, v. 37, p. 3543-3552, 1996.
- Vandeputte, G. E. e Delcour, J. A. From sucrose to starch granule to starch physical behavior: a focus on rice starch. *Carbohydrate Polymers*, v.58, p.245-266, 2004.
- Vásconez, M. B.; Flores, S. K.; Campos, C. A.; Alvarado, J.; Gerschenson, L. N. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings. *Food Research International*, v. 42, p. 762-769, 2009.
- Vasques, C. T. *Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial*. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- Veelaert, S.; Polling, M.; Wit, de D. Structural and physicochemical changes of potato starch along periodate oxidation. *Starch/Stärke*, v. 46, p. 263-268, 1994.
- Veelaert, S.; Wit, de D.; Gotlieb, K. F.; Verhé, R. The gelation of dialdehyde starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 32, p. 131-139, 1997a.
- Veelaert, S.; Wit, de D.; Gotlieb, K. F.; Verb, R. Chemical and physical transitions of periodate oxidized potato starch in water. *Carbohydrate Polymers*, v. 33, p. 153-162, 1997b.
- Vilpoux, O. e Cereda, M. P. *Caracterização das fecularias no Brasil*. Botucatu: Centro de Raízes Tropicais, UNESP, 1995, 58p.
- Waliszewski, K. N.; Aparicio, M. A.; Bello, L. A.; Monroy, J. A. Changes of banana starch by chemical and physical modification. *Carbohydrate Polymers*, v. 52, p. 237-242, 2003.
- Wang, Y.; Wang, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*, v. 52, p. 207-217, 2003.

- Wang, S.; Liu, H.; Gao, W.; Chen, H.; Yu, J.; Xiao, P. Characterization of new starches separated from different Chinese yam (*Dioscorea opposita Thunb.*) cultivars. **Food Chemistry**, v. 99, p. 30–37, 2006.
- Wang, Q.; Zhang, N.; Hu, X.; Yang, J.; Du, Y. Chitosan/starch fibers and their properties for drug controlled release. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 66, p. 398–404, 2007.
- Wattanchant, S.; Muhammad, K.; Hashim, D.; Rahman, R. A. Effect of cross-linking reagents and hydroxypropylation levels on dual modified sago starch properties. **Food Chemistry**, v. 80, p. 463–471, 2003.
- Wittaya-areekul, S.; Prahsarn, C. Development and in vitro evaluation of chitosan–polysaccharides composite wound dressings. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 313, n. 1–2, p. 123–128, 2006.
- Wongsagon, R.; Shobsngob, S.; Varavinit, S. Preparation and physicochemical properties of dialdehyde tapioca starch. **Starch/Stärke**, v. 57, p. 166–172, 2005.
- Wright J. B., Hansen D. L., Burrell R. E. The comparative efficacy of two antimicrobial barrier dressings: *in vitro* examination of two controlled release silver dressings. **Wounds**, v. 10, p. 179–188, 1998.
- Wu P.; Nelson E. A.; Reid W.H. Water vapour transmission rates in burns and chronic leg ulcers: influence of wound dressings and comparison with *in vitro* evaluation. **Biomaterials**, v. 17, p. 1373, 1996.
- Wurzburg, O. B. **Converted starches**. In: Modified Starches: Properties and Uses; Wurzburg, O. B. (ed.); CRC Press: Boca Raton, p. 97–103, 1986.
- Xie, W. e Shao, L. Phosphorylation of Corn Starch in an Ionic Liquid. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 702–708, 2009.
- Xu, Y. X.; Kim, K. M.; Hanna, M. A.; Nag, D. Chitosan–starch composite film: Preparation and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 21, p. 185–192, 2005.
- Yavuz, H. e Babac, C. Preparation and biodegradation of starch/polycaprolactone films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 3, p. 107–113, 2003.
- Yi, H.; Wu, L.-Q.; Bentley, W. E.; Ghodssi, R.; Rubloff, G. W.; Culver, J. N.; Payne, G. F. Biofabrication with Chitosan. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, p. 2881–2894, 2005.
- Yin, Q-F.; Ju, B-Z; Zhang, S-F.; Wang, X-B.; Yang, J-Z. Preparation and Characteristics of novel dialdehyde aminothiazole starch and its adsorption properties for Cu (II) ions from aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 326–333, 2008.

- Yook, C.; Pek, U. H. e Park, K. H. Gelatinization and retrogradation characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rices. *Journal of Food Science*, v. 58, p. 405-407, 1993.
- Yoshimoto, Y., Tashiro, J., Takenouchi, T.; Takeda, Y. Molecular structure and some physicochemical properties of high amylose barley starch. *Cereal Chemistry*, v. 77, p. 279–285, 2000.
- Yu, D. M.; Xiao, S. Y.; Tong, C. Y.; Chen, L.; Liu, X. M. Dialdehyde starch nanoparticles: preparation and application in drug carrier. *Chinese Science Bulletin*, v. 52, n. 21, p. 2913-2918, 2007.
- Yu, J.; Chang, P. R.; Ma, X. The preparation and properties of dialdehyde starch and thermoplastic dialdehyde starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, p. 296–300, 2010.
- Zhang, Y.; Ni, M.; Zhang, M.; Ratner, B. Calcium Phosphate-Chitosan Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Tissue Engineering*, v. 9, n. 2, p. 337-345, 2003.
- Zhang, S.D.; Zhang, Y.R.; Zhu, J.; Wang, X.L.; Yang, K.K.; Wang, Y.Z. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics, *Starch/Stärke*, v. 59, p. 258–268, 2007.
- Zhao, L.; Mitomo, H.; Zhai, M.; Yoshii, F.; Nagasawa, N.; Kume, T. Synthesis of antibacterial PVA/CM-chitosan blend hydrogels with electron beam irradiation. *Carbohydrate Polymers*, v. 53, p. 439–446, 2003.
- Zhu, Z. Starch mono-phosphorylation for enhancing the stability of starch/PVA blend pastes for warp sizing. *Carbohydrate Polymers*, v. 54, p. 115–118, 2003.
- Zuluaga, M.-F.; Baena, Y.; Mora, C.-E.; D'León, L.-F. P. Physicochemical characterization and application of yam (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) starch as a pharmaceutical excipient. *Starch/Stärke*, v. 59, p. 307–317, 2007.

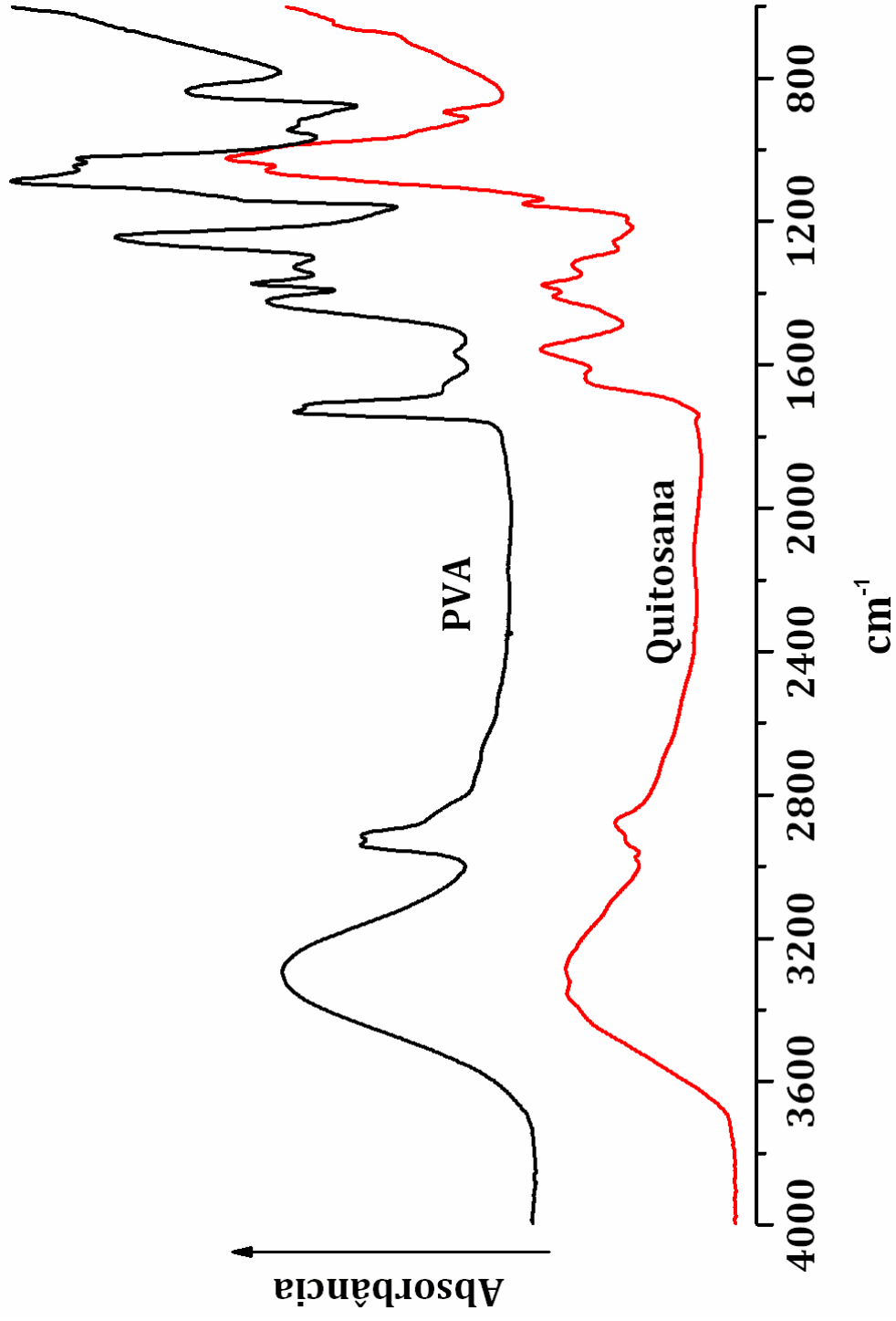
ANEXOS

Anexo 1: Taxa de permeabilidade (TPva) e permeabilidade ao vapor d'água (Pva) dos filmes ANM, AF e AOX

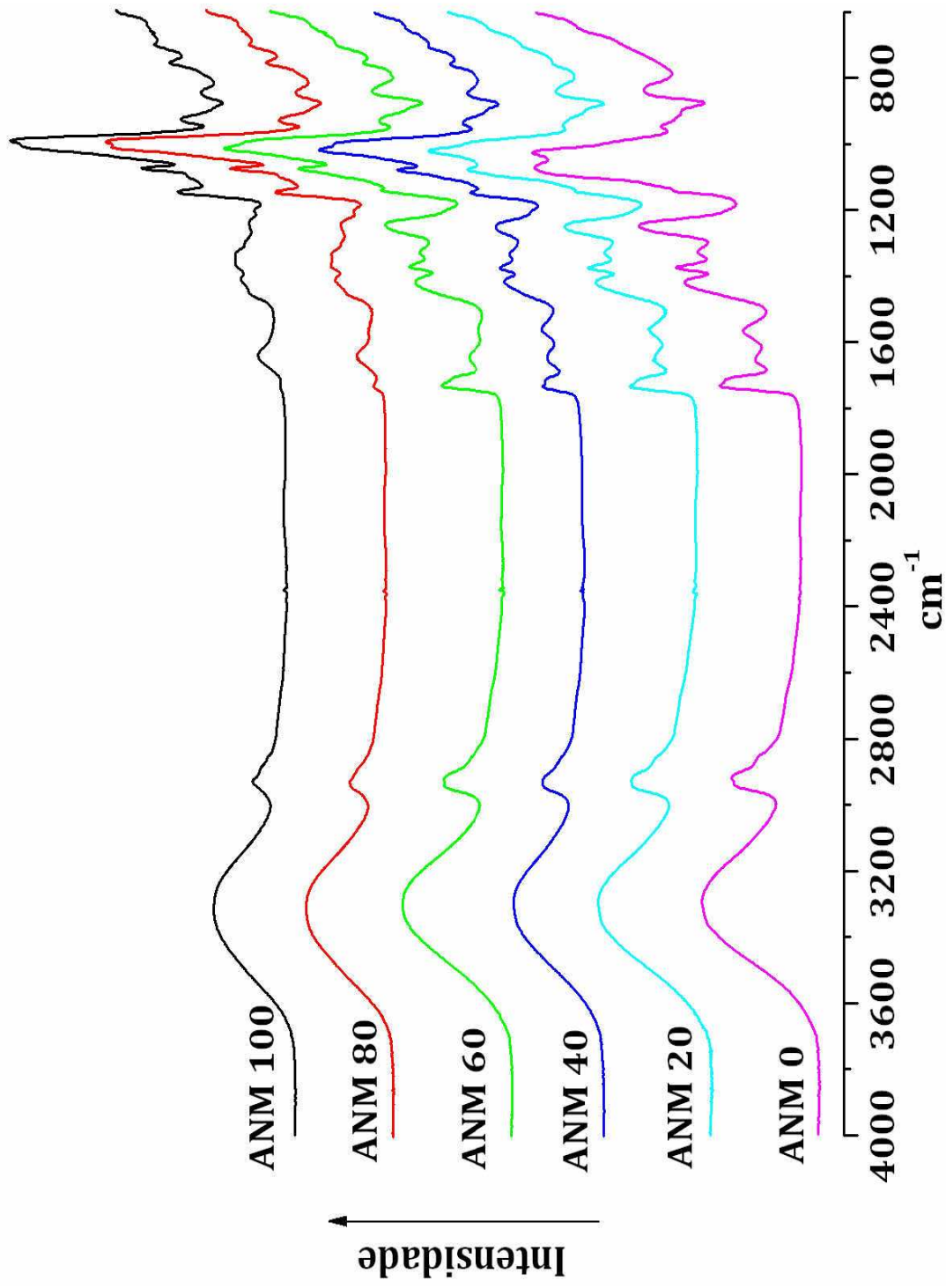
Amostra	TPva ¹	Pva ²	Amostra	TPva ¹	Pva ²	Amostra	TPva ¹	Pva ²
ANM 0	4,8 ± 0,534	0,689 ± 0,109	AF 0	4,8 ± 0,534	0,689 ± 0,109	AOX 0	3,2 ± 0,221	0,611 ± 0,068
ANM 20	5,9 ± 0,445	0,947 ± 0,293	AF 20	5,9 ± 0,044	0,855 ± 0,085	AOX 10	6,0 ± 0,534	0,952 ± 0,189
ANM 40	5,9 ± 0,578	0,867 ± 0,164	AF 40	5,9 ± 0,133	0,881 ± 0,086	AOX 30	5,6 ± 0,133	1,261 ± 0,172
ANM 60	17,0 ± 0,178	2,369 ± 0,101	AF 60	7,1 ± 0,178	1,014 ± 0,005	AOX 50	6,1 ± 0,125	1,091 ± 0,191
ANM 80	16,2 ± 0,823	2,543 ± 0,142	AF 80	11,0 ± 0,489	1,611 ± 0,047	AOX 70	6,4 ± 0,401	0,961 ± 0,071
ANM 100	17,0 ± 0,578	2,964 ± 0,315	AF 100	16,0 ± 0,178	1,818 ± 0,031			

¹Taxa de permeabilidade ao vapor d'água expressa em g/cm²h x 10⁻⁴

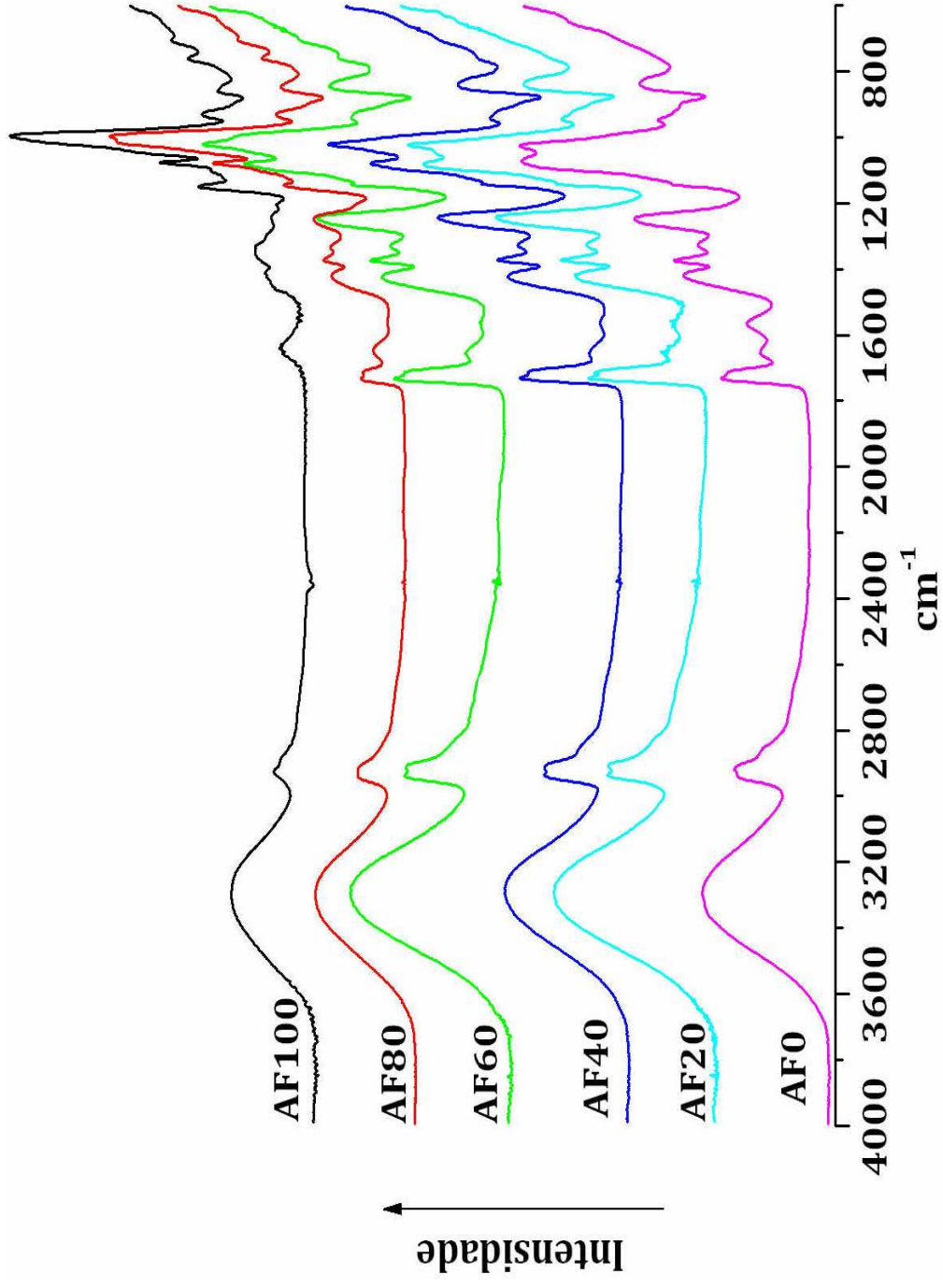
²Permeabilidade ao vapor d'água expressa em g.mm/h.m²kPa x 10⁻³



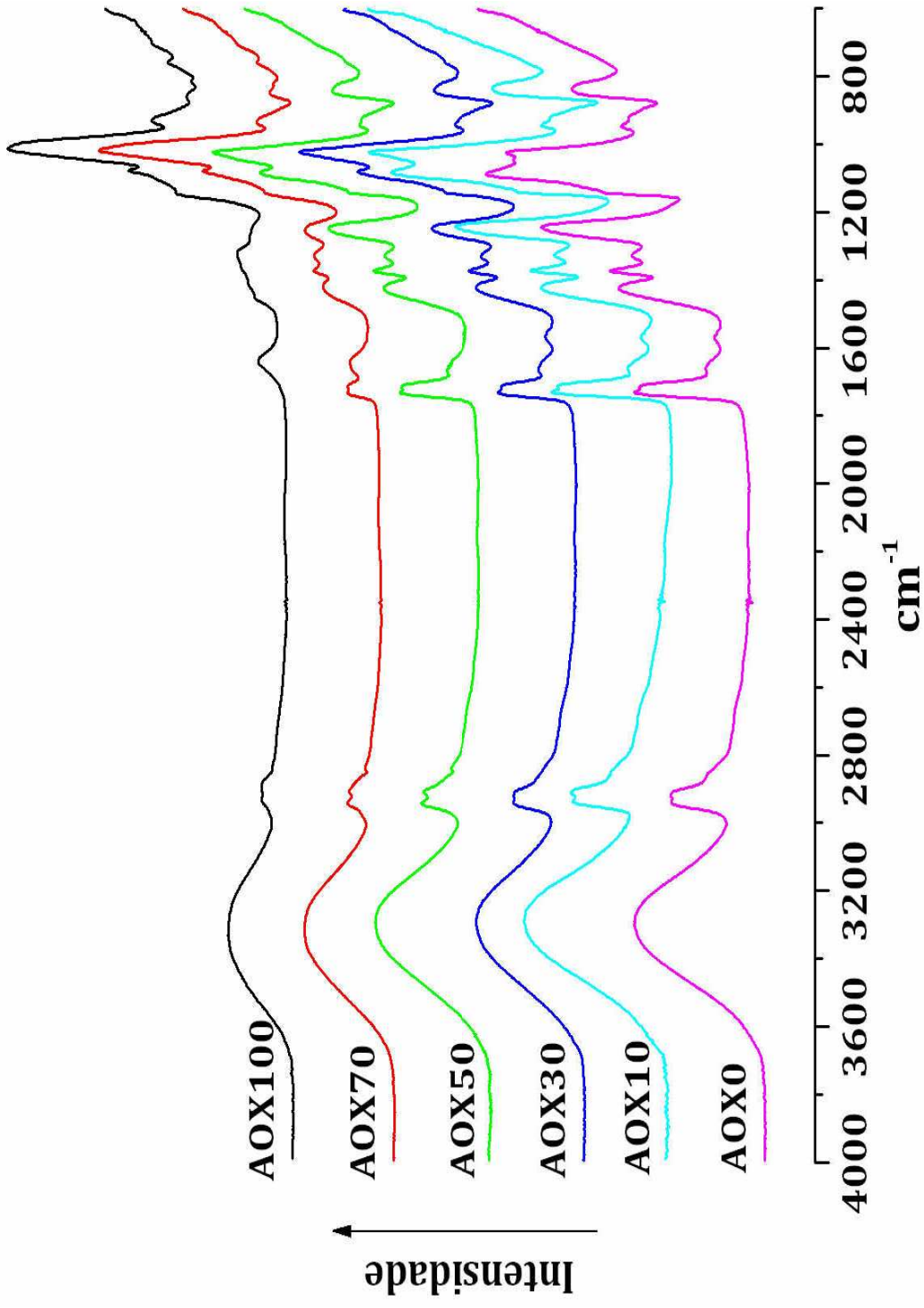
Anexo 2: Espectros de infravermelho dos filmes de PVA e quitosana puros na região de 4000-600 cm⁻¹



Anexo 3: Espectros de infravermelho dos filmes de ANM/PVA/curcuma na região de 4000-600 cm^{-1}



Anexo 4: Espectros de infravermelho dos filmes de AF/PVA/quitosana na região de 4000-600 cm^{-1}



Anexo 5: Espectros de infravermelho dos filmes de AOX/PVA/quitosana na região de 4000-600 cm^{-1}

Anexo 6: Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho dos filmes ANM, AF, AOX e suas blendas na região entre 4000 e 600 cm^{-1}

Atribuição*	N° de onda (cm^{-1})															
	CH100	PVA10	ANM100	Blendas ANM	AF10	Blendas AF	AOX10	Blendas AOX	CH100	PVA10	ANM100	Blendas ANM	AF10	Blendas AF	AOX10	Blendas AOX
ν OH	3300	3292	3313	3296	3296	3290-3298	3332	3290-3307								
ν_a e ν_s CH_2 (anel)	2924	2916	2924	2924	2924	2923-2929	2907	2920-2929								
ν C=O	**	1720	**	1724-1732	**	1726-1733	**	1716-1733								
δ OH (água), ν C=O (amida I)	1635	1651	1641	164-1647	1635	1643-1656	1639	1643-1652								
δ NH(amida II)	1552	1560	**	1556-1564	**	1562-1566	**	1562								
δ CH_2 do anel	1406	1421	1411	1411-1419	**	1409-1429	1460	1419-1429								
δ CH_2	1375	1367	**	1373	1352	1365-1375	**	1375								
δ CH_2	1315	1321	1342	1327-1342	**	1321-1338	1319	1321-1328								
ω CH_2	1253	1241	1244	1244-1251	1244	1240-1249	**	1240-1249								
ν C-O-H	1145	**	1151	1144-1151	1145	1139-1145	1147	1149								
ν C-O (anel)*; ν CH (anel)	1060	1068	1076	1076	1076	1074-1085	1076	1078-1085								
ν C-O e C-C do anel	1024	1024	999	999-1014	995	997-1024	1010	1014-1024								
ν_a C-O-C anel	**	939	929	929-937	929	925-943	929	935-943								
ρ CH_2 ; ν_a C-O-C anel	893	893	**	**	**	**	**	**								
ρ CH_2	**	831	846	839-846	856	835-844	854	839-844								
δ C-O do anel	**	**	761	754-761	761	754-763	759	763								

* ν_a = estiramento assimétrico ν_s = estiramento simétrico δ = deformação angular (ω = *wagging* ; ρ = *rocking*)

** ausente

Anexo 7: Parâmetros de DSC das blendas ANM/PVA/quitosana

ANM (%)	1° pico			2° pico			3° pico			4° pico						
	To	Tp	Tc	ΔH	To	Tp	Tc	ΔH	To	Tp	Tc	ΔH				
100*	54,1	90,2	130,3	368,	*	*	*	*	270,3	290,5	292,3	7,201	297,0	298,5	316,0	1,355
80	54,1	87,9	133,7	385,	180	192,	201,	0,77	272,2	277,1	282,8	0,794	285,8	290,4	321,0	31,31
60	53,0	89,7	135,5	354,	179,	189,	200,	2,53	203,9	235,3	265,7	22,58	281,3	282,2	292,7	10,15
40	55,3	92,3	138,6	286,	175,	190,	200,	7,40	246,4	218,8	262,2	24,18	300,9	307,5	339,5	14,29
20	56,9	92,9	130,4	276,	166,	189,	202,	10,6	244	258,1	261,7	9,36	288,2	316,8	341,6	37,17
0	56,1	96,8	127,9	211,	155,	182,	197,	21,5	239,4	255,6	275,3	14,44	284,5	316,0	343,5	116,6

*Pico exclusivo do filme ANM0: To= 272,5 °C; Tp= 278,6 °C; Tc= 280,6 °C; ΔH = 0,901 J/g

** não detectado

Anexo 8: Parâmetros de DSC das blendas AF/PVA/quitosana

AF (%)	1° pico			2° pico			3° pico			4° pico						
	To	Tp	Tc	ΔH	To	Tp	Tc	ΔH	To	Tp	Tc	ΔH	To	Tp	Tc	ΔH
100*	56,5	95,0	136,7	301,	**	**	**	**	284,4	291,4	295,2	5,6	301,6	303,5	323,0	18,6
80	55,0	92,5	136,4	309,	181,	200,	271,	1,26	271,6	276,6	282,3	0,642	286,3	291,5	320,1	17,2
60	52,7	87,6	111,2	203,	192,	177,	201,	1,42	249,4	265,9	272,2	11,56	280,4	288,6	324,0	9,13
40	51,1	89,8	123,8	201,	177,	188,	200,	4,24	245,8	273,3	282,3	30,65	300,2	314,7	344,0	18,17
20	53,4	91,7	137,1	200,	171,	187,	199,	10,6	251,5	270,6	275,6	22,33	288,8	316,8	343,4	60,27
0	56,1	96,8	127,9	211,	155,	182,	197,	21,5	239,4	255,6	275,3	14,44	284,5	316,0	343,5	116,6

*Pico exclusivo do filme AF100: To= 270,6 °C; Tp= 273,6 °C; Tc= 279,3 °C e ΔH =0,94 J/g

**não detectado

Anexo 9: Parâmetros de DSC das blendas AOX/PVA/quitosana

AOX (%)	1° pico			2° pico			3° pico			4° pico		
	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)
100	70,1	104,	153,0	390,	*	*	*	*	*	*	*	*
70	58,5	96,4	144,8	208,	144,	190,	198,	4,32	*	*	*	*
50	48,7	88,8	142,2	210,	169,	178,	189,	5,64	*	*	*	*
30	57,8	95,1	154,6	122,	171,	182,	192,	9,23	*	*	*	*
10	51,6	92,6	141,6	177,	171,	184,	195,	13,1	*	*	*	*
0	56,8	66,4	80,1	2,40	125,	169,	200,	110,	227,9	231,5	240,1	1,98

*não detectado