

INSTITUTO FEDERAL DO PARANÁ

GIOVANA RIBEIRO MUNARO

AMIDO OXIDADO E COLÁGENO NA PRODUÇÃO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS

LONDRINA

2019

INSTITUTO FEDERAL DO PARANÁ

GIOVANA RIBEIRO MUNARO

AMIDO OXIDADO E COLÁGENO NA PRODUÇÃO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso, modalidade
Relatório de Pesquisa, apresentado ao curso
Técnico em Biotecnologia Integrado ao Ensino
Médio do Instituto Federal do Paraná.

LONDRINA

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

GIOVANA RIBEIRO MUNARO

AMIDO OXIDADO E COLÁGENO NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso, modalidade Relatório de Pesquisa, apresentado ao Curso Técnico em Biotecnologia Integrado ao Ensino Médio do Instituto Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Técnico em Biotecnologia.

Orientadora: Prof^a Gleice R.S. Almeida

Prof(a). Orientador(a)

Prof(a). Marianne Ayumi Shirai
(Examinador – UTFPR – Londrina)

Prof. Denis Fabrício Marchi
(Examinador – IFPR – Londrina)

Londrina, 18 de novembro de 2019.

Dedico esse trabalho a Deus, que cuida da minha vida,
que me orienta e faz minha vida ser mais feliz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e pelas graças e bençãos em minha vida. Por ter me dado forças e não ter deixado desistir no meio do caminho.

Aos meus pais, Fernanda Ribeiro Luz Munaro e Angelo Ribeiro Munaro e à minha família em geral pela confiança, pelo amor, pelo companheirismo e pelo encorajamento para seguir os meus sonhos.

À minha orientadora Gleice Rocha dos Santos Almeida por me orientar no trabalho e me ajudar nos desafios e dificuldades da vida. Deus me presenteou tendo-a como orientadora. Agradeço pela amizade, confiança e pela dedicação para me orientar.

À professora Patrícia Salomão Garcia do curso de Química da UTFPR – Campus Apucarana, por auxiliar no meu trabalho, por se disponibilizar para conseguir me ajudar e pela amizade que criamos.

A todos os meus amigos que me ajudaram e que sempre estiveram comigo em todas as dificuldades, entre eles, Maria Beatriz Acioli Silva, Nathalia Sanches, João Pego Ferreira, Emmanuel Maldonado Lima, Laura Ferreira Rocha e Brayan Barros Abelha.

A todos da minha turma pela vivência, pelos momentos juntos e por todas as amizades que criei.

Aos técnicos de laboratório, Daniele Albuquerque, Letícia Thaís Chendynski e Gustavo Rafagnin Martins pelo apoio, pela ajuda com preparo de soluções e pela convivência que tivemos.

Aos docentes e servidores que convivi durante esses quatro anos de Ensino Médio Técnico.

A todos que de alguma forma participaram dessa fase importante na minha vida.

Muito Obrigada!

*“Eu sou o que me cerca. Se eu não preservar
o que me cerca, eu não me preservo.”*

José Ortega y Gasset

RESUMO

No presente trabalho, o amido de mandioca foi oxidado com hipoclorito de sódio com objetivo de produzir filme a partir de blenda com colágeno e álcool polivinílico com melhores características mecânicas e de resistência à umidade. O amido oxidado foi caracterizado quanto ao grau de substituição (GrOx) e análise termogravimétrica (TGA). Os filmes foram produzidos por *casting* e caracterizados quanto à espessura, gramatura, densidade, propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura), umidade e solubilidade. O grau de substituição do amido oxidado foi de 0,72, indicando que parte das hidroxilas (mais hidrofílicas) presentes no amido foram substituídas por grupos carbonílicos (levemente menos hidrofílicos). Estes resultados estão de acordo com o observado para os filmes produzidos com amido oxidado, que apresentaram valores de solubilidade em água menores (5,83-6,42%) que os obtidos a partir de amido nativo (26,10-37,32%). Os valores de resistência à tração dos filmes com colágeno foram 5,64 e 2,67 MPa para o AmNat+COL e o AmOx+COL, respectivamente. A presença do colágeno não contribui para o desenvolvimento de filmes mais resistentes, além do fato de que os filmes sem colágeno, seja com amido nativo ou oxidado, apresentaram maiores valores de alongamento na ruptura (418-325%). O método de oxidação do amido interfere no grau de substituição, e as características do material obtido definem a melhor aplicação para o mesmo. Sendo assim, novos estudos serão realizados a fim de elucidar o efeito desta modificação e suas consequências nas propriedades de filmes produzidos a partir de blends com proteínas.

Palavras-chave: Casting. Biofilmes. Colágeno Hidrolisado.

ABSTRACT

Cassava starch was oxidized with sodium hypochlorite to produce film from collagen blends and polyvinyl alcohol with better mechanical characteristics and moisture resistance. Oxidized starch was characterized by degree of substitution (DS) and thermogravimetric analysis (TGA). The films were produced by casting and characterized by thickness, weight, density, mechanical properties (tensile strength and elongation at break), moisture and solubility. The degree of substitution of oxidized starch was 0.72, indicating that part of the hydroxyls (more hydrophilic) present in the starch were replaced by carbonyl groups (slightly less hydrophilic). These results are in agreement with those observed for oxidized starch films, which presented lower water solubility values (5.83-6.42%) than those obtained from native starch (26.10-37.32%). Tensile strength values of collagen films were 5.64 and 2.67MPa for AmNat+COL and AmOx+COL, respectively. The presence of collagen does not contribute to the development of more resistant films, besides the fact that films without collagen, either with native or oxidized starch presented higher values of elongation at break (418-325%). The oxidation method of starch interferes in the degree of substitution, and the characteristics of the material obtained define its best application. Thus, further studies will be carried out in order to elucidate the effect of this modification and its consequences on the properties of films made from protein blends.

Keywords: Casting. Biofilms. Hydrolyzed Collagen.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Exemplos de modificações químicas do amido	18
TABELA 2 – Espessura, gramatura e densidade	29
TABELA 3 – Umidade e solubilidade dos filmes	31
TABELA 4 – Propriedades mecânicas dos filmes	32

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AmNat - Amido de mandioca nativo
AmOx - Amido de mandioca oxidado
COL - colágeno hidrolisado (comercial)
PVOH - Álcool Polivinílico
URE - Umidade Relativa de Equilíbrio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 TEMA	12
1.2 PROBLEMA	13
1.3 HIPÓTESE	13
1.4 OBJETIVOS	14
1.4.1 OBEJETIVO GERAL	14
1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
1.5 JUSTIFICATIVA	15
2 DESENVOLVIMENTO	16
2.1 AMIDO	16
2.2 AMIDO OXIDADO	18
2.3 BLENDA AMIDO-COLÁGENO	19
2.4 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	20
2.5 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	20
3 METODOLOGIA	22
3.1 MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA	22
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO MODIFICADO	22
3.2.1 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO	22
3.2.2 ABSORÇÃO DE UMIDADE	23
3.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	23
3.3 PRODUÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	24
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	24
3.4.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS	24
3.4.2 ESPESSURA, DENSIDADE E GRAMATURA	25
3.4.3 UMIDADE E SOLUBILIDADE EM ÁGUA	25
3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS FILMES	25
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	26
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO AMIDO	26
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES	28
4.2.1 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA, GRAMATURA E DENSIDADE DOS FILMES	28
4.2.2 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE E SOLUBILIDADE DOS FILMES	29
4.2.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES	31
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

1.1 TEMA

Plásticos são polímeros sintéticos formados a base de petróleo, que podem ser moldados sob ação de calor e pressão. Apesar de possuírem diversas aplicações domésticas e industriais, os plásticos apresentam dois pontos negativos: 1) não são produtos biodegradáveis, uma vez que são resistentes à degradação natural e 2) sua fonte é de combustíveis fósseis, não renováveis. Dessa forma, muitos pesquisadores buscam desenvolver plásticos biodegradáveis com as mesmas características de um plástico sintético, como uma alternativa de sustentabilidade. A produção e a aplicação destes materiais ditos eco-amigáveis tem por objetivo diminuir o acúmulo de plásticos sintéticos na natureza.

Os bioplásticos ou plásticos biodegradáveis são polímeros degradados por micro-organismos presentes no meio ambiente, liberando dióxido de carbono, água e biomassa. Esses polímeros podem ser de origem natural, formados no decorrer do ciclo de crescimento dos organismos vivos. Os principais polímeros naturais de interesse comercial são os polissacarídeos celulose e amido, sendo o amido, principal polissacarídeo usado na produção de filmes biodegradáveis, devido à disponibilidade e baixo custo (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2009).

Filmes biodegradáveis também podem ser produzidos a partir de proteínas, tais como sericina (extraída dos casulos descartados pela indústria têxtil) e o colágeno (resíduo da indústria alimentícia). Castro et al. (2017) produziram filmes de amido-sericina-PVOH plastificados com glicerol empregando a técnica de *casting* visando aplicação como suporte na imobilização de lipases de *Botryosphaeria ribis* EC-01. Garcia et al. (2018) sugerem que as proteínas possam ser utilizadas como compatibilizante/emulsificante em de filmes de amido-polímero sintético.

Para a produção de um material plástico a partir de amido e/ou proteína faz-se necessário o uso de moléculas pequenas, denominadas plastificantes. Para o caso do amido, quando submetido às condições adequadas de temperatura e cisalhamento, é produzido o amido termoplástico (ATP), com caráter altamente hidrofílico. Para superar este inconveniente, são adicionados à matriz polimérica, polímeros sintéticos biodegradáveis, ou, como alguns autores propõem a

modificação de ao menos um dos polímeros inicialmente presente na blenda.

1.2 PROBLEMA

O acúmulo de plásticos no meio ambiente vem preocupando a sociedade mundialmente. Uma das desvantagens no desenvolvimento de materiais biodegradáveis é a resistência, quando comparado aos plásticos convencionais presentes no mercado.

As propriedades de amido termoplástico podem ser melhoradas pelo uso conjunto com outros biopolímeros. Alguns autores reportam que blendas produzidas a partir de amido e gelatina formam filmes com melhores propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura). Sabe-se que durante o processo de oxidação do amido, os grupos hidroxila são substituídos por grupos carbonilas e terminais carboxílicos. Moreno et al. (2017) sugere que a reação de condensação entre os grupos carbonila do amido oxidado e os terminais aminos das proteínas promova a formação de ligações cruzadas que responderiam pela formação de materiais com maior resistência.

Sendo assim, a problemática do presente trabalho consiste em verificar se o amido modificado por hipoclorito de sódio (NaClO) melhora as características de filmes biodegradáveis produzidos com colágeno e plastificados com glicerol. A aplicação do material depende de suas características, no entanto, cabe ressaltar que o desenvolvimento sustentável também é alvo desta pesquisa, visando à preservação do meio ambiente.

1.3 HIPÓTESE

O amido de mandioca oxidado com hipoclorito de sódio poderá ser utilizado na produção de filmes biodegradáveis com colágeno, pois a substituição dos grupos hidroxila por grupos carbonílicos permitirá a reação de condensação com os terminais aminos do colágeno originando filmes com melhores propriedades mecânicas e de resistência à umidade.

1.4 OBJETIVOS GERAIS

Produzir e caracterizar filmes biodegradáveis a partir de amido (nativo e oxidado), colágeno e álcool polivinílico, plastificados com glicerol.

1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar um levantamento bibliográfico de metodologias de modificação de amido a fim de obter uma técnica que se adapta às condições laboratoriais do Instituto Federal do Paraná Campus Londrina;
- Modificar o amido de mandioca via reação de oxidação empregando hipoclorito de sódio (NaClO);
- Caracterizar o amido modificado quanto ao grau de oxidação (GrOx) e propriedades térmicas (TGA);
- Produzir filme biodegradável a partir de blenda de amido de mandioca nativo e oxidado com e sem colágeno, empregando a técnica de casting;
- Caracterizar os filmes produzidos quanto à espessura, propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura), umidade e solubilidade em água.

1.6 JUSTIFICATIVA

Na atualidade, a produção de plásticos teve um aumento significativo, ocasionando o maior consumo e conseqüente descarte desses plásticos que se acumulam no meio ambiente em função de não serem biodegradáveis. De acordo com Franchetti e Marconato (2006), polímeros como polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno) e poli(cloreto de vinila), são os mais utilizados na obtenção de materiais plásticos, sendo os principais de fonte não-renovável e gerando maiores conseqüências para a natureza, uma vez que são muito resistentes à degradação natural. Sendo assim, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis para as mais diversas aplicações aliado à preocupação com o meio ambiente e à escassez de recursos não renováveis para produção de materiais plásticos têm incentivado pesquisadores de instituições de ensino e pesquisa, bem como empresas privadas a investigar sobre a viabilidade do uso de polímeros biodegradáveis, seja de origem natural ou sintética.

2 DESENVOLVIMENTO

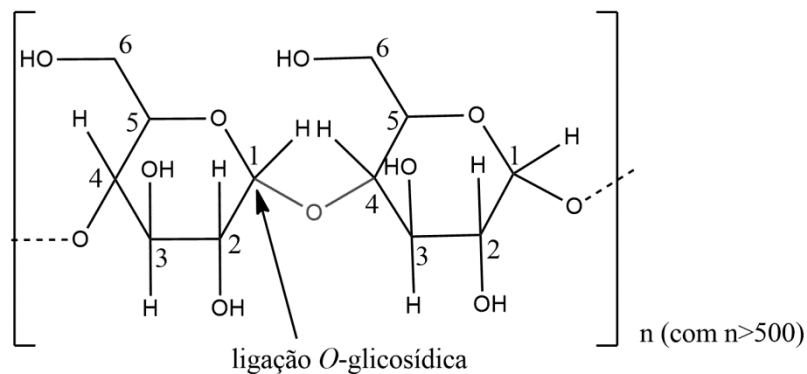
2.1 AMIDO

O principal alimento em destaque na alimentação humana e animal, sendo uma das maiores fontes de carboidrato, é a mandioca (*Manihotesculenta*). Essa raiz é cultivada em maior parte do território brasileiro, desenvolvendo-se satisfatoriamente em solos de baixa fertilidade. Constitui-se em importante fonte de energia por ter como principal componente, o amido, e apresenta tolerância a estiagens, praga e doenças (PEREIRA, 2008 apud CEREDA et al, 2003).

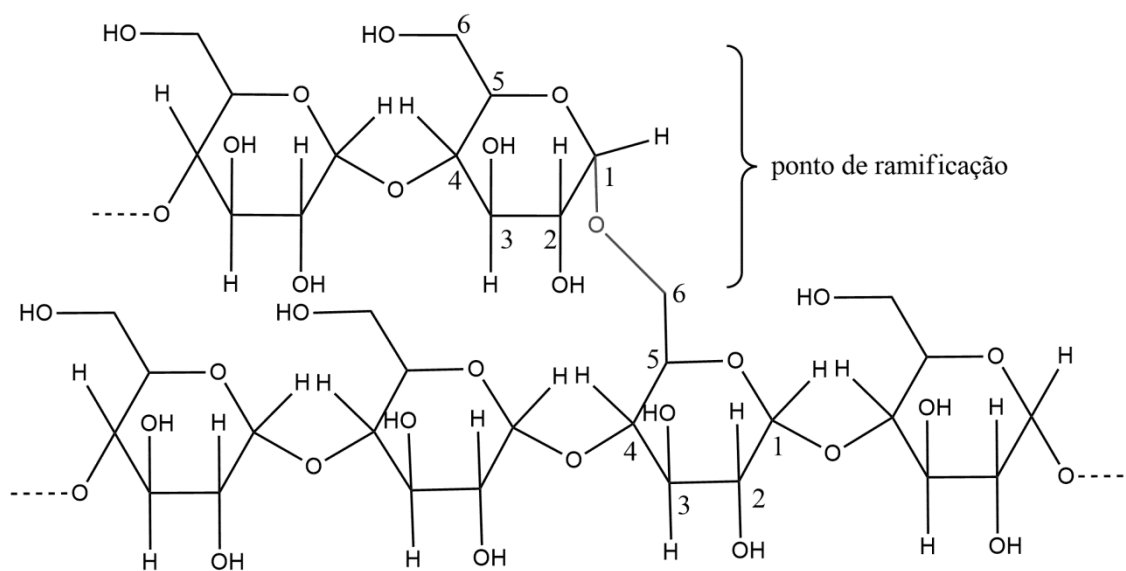
A raiz da mandioca pode ser utilizada em diversas áreas industriais, como a alimentícia, têxtil, farmacêutica, siderúrgica e papelreira. O amido de mandioca possui a vantagem de seu processo de extração ser simples e acessível economicamente. Além disso, apresenta características físico-químicas de interesse industrial, uma vez que há muitas possibilidades de aplicações, as quais dependem de alteração ou adequação de algumas características físico-químicas para atender aos processos e produtos (RIBEIRO, 2011).

O amido é um dos principais carboidratos de fonte de reserva presentes nos plastídeos de vegetais superiores, sendo a matéria-prima mais barata e abundante, sobretudo na alimentação humana, com ampla faixa de propriedades funcionais. Apresenta-se sob a forma de grânulos e pode ser encontrado em sementes, raízes e tubérculos. Estruturalmente, o amido é constituído por dois homopolissacarídeos de glicose, a amilose e a amilopectina de forma associada e em proporções que variam com a espécie e o grau de maturação (RIBEIRO, 2011). A amilose origina uma cadeia linear, formada por unidades de D-glicopirranose unidas em ligações glicosídicas α (1-4) que confere forma helicoidal à molécula. A amilopectina também é formada por unidades de D-glicopirranose ligadas em α (1-4), no entanto, possui uma alta quantidade de ramificações unidas em ligações glicosídicas α (1-6) (DENARDIN, 2009).

Figura 1 – Estrutura química parcial da: (a) amilose e (b) amilopectina.



(a)



(b)

Adaptado de: SOLOMONS; FRYHLE, 2012.

Estas duas macromoléculas (amilose e amilopectina) são responsáveis, principalmente, pela funcionalidade do amido, e suas proporções e estruturas moleculares diferenciam amido de distintas origens botânicas, cultivares e até mesmo no cultivo em diferentes condições (RIBEIRO, 2011 apud KITAHARA; COPELAND, 2004).

O amido nativo apresenta algumas características que não atendem às necessidades industriais (PEREIRA 2014 apud PEREIRA 2011). A modificação do amido pode ser química, física ou enzimática. O amido pode ser modificado por radiações ultravioleta (física), pela presença de agentes específicos (química) ou por enzimas.

2.2 AMIDO OXIDADO

A modificação química do amido é a mais comumente utilizada e compreende técnicas e reagentes específicos, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Exemplos de modificações químicas do amido

Modificações químicas	Tratamento utilizado
Substituição	Anidrido acético e óxido de propileno
Intercruzamento	Oxicloreto de fósforo, Anidrido adípico
Fosforilação	Tripolifosfato de sódio
Oxidação	Hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio

Fonte: Adaptado de PEREIRA, 2014

Durante a oxidação, os grupos hidroxilas (-OH) são substituídos por grupos carbonilas (-C=O) e carboxilas (-COOH). Este processo é utilizado para alterar algumas propriedades do amido nativo, como viscosidade e claridade de pasta. O método empregado no presente trabalho realiza oxidação do amido com hipoclorito de sódio (NaClO) e exige uma quantidade específica de reagente, bem como controle do pH e da temperatura (PEREIRA, 2014).

Tal como o amido nativo, o amido oxidado possui várias aplicações em diferentes áreas, com destaque para formação de biofilmes. Suas características proporcionam um filme não quebradiço, claro e solúvel em água, sem alterar o apelo biodegradável do material final (MARTINS, 2012). A baixa resistência à umidade de filmes a base de amido pode não ser uma propriedade atrativa para indústria de alimentos. No entanto, esta característica pode ser potencialmente aproveitada para outras aplicações, reforçando assim o fato de que, a destinação do produto final obtido deve ser proposta após a sua caracterização.

Com o objetivo de melhorar as características mecânicas de filmes a base de amido, proteínas podem ser incorporadas à matriz polimérica, tais como

colágeno (WOLF; SOBRAL; TELIS, 2009), sericina (TURBIANI, 2011), glúten (OLIVER; MENDERS, 2011) e caseína do leite (CHAMBI; GROSSO, 2006).

Ao modificar a molécula de amido, as propriedades físico-químicas também modificam. O amido oxidado, dependendo da concentração de hipoclorito de sódio, apresenta diminuição do número médio de grau de polimerização e diminuição da temperatura para formar gel. Algumas das características do amido oxidado são aumento da solubilidade em água, redução da habilidade retrogradativa, as pastas formadas são transparentes e com baixa viscosidade (BENINCA, 2008).

2.3 BLENDA AMIDO-COLÁGENO

Em filmes à base de amido, o colágeno pode atuar não apenas como um componente polimérico, uma vez que se trata de um polímero de aminoácido (proteína), mas também como um agente de reforço, em razão de sua natureza fibrosa. Este fato alia melhores características mecânicas, principal deficiência dos filmes confeccionados exclusivamente com colágeno, e de resistência à umidade, ao baixo custo do amido.

O colágeno é uma proteína fibrosa mais comum no reino animal e desempenha importantes funções estruturais e morfogênicas em matrizes e membranas basais em muitos tecidos e órgãos, está presente na pele, tendões, ossos, dentes, vasos sanguíneos, intestinos e cartilagens, correspondendo a 30% da proteína total e a 6% em peso do corpo humano (BEDOYA et al., 2016; TONHI, PLEPIS, 2002). O colágeno é amplamente utilizado como matéria-prima para a produção de biomateriais, na forma de membranas, esponja, pó, como agente hemostático e materiais para o revestimento de queimaduras e outras lesões (LANCELOTTI, 2014).

Uma forma de melhorar as propriedades dos biomateriais é por meio do desenvolvimento de filmes compostos, uma vez que a combinação dos polímeros tem como vantagem agregar os pontos positivos de cada um dos constituintes isolados (ROCHA et al., 2014).

Por esta razão, e considerando as observações feitas por Moreno et al. (2017), o presente trabalho realizou a modificação química do amido via reação de

oxidação para uso na produção de filmes com colágeno comercial plastificados com glicerol e empregando a técnica de *casting*.

2.4 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis são polímeros degradados por micro-organismos como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, não se acumulando no meio ambiente. São produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis naturais, tais como, cana-de-açúcar, celulose e amido, e também podem ser sintetizados por bactérias ou através do condicionamento dessas bactérias em um biorreator com os açúcares. Um grupo de polímero biodegradável sintetizado por bactérias compreende os polihidroxialcanoatos (PHA) e seus principais representantes são os polímeros polihidroxibutirato (PHB) e polipropileno (PP), em propriedades mecânicas e físicas, semelhantes aos polímeros petroquímicos. No entanto, estes compostos possuem a vantagem de ser degradados por micro-organismos por um período menor que os plásticos de origem fóssil (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; BRITO et al, 2011).

Devido ao seu alto custo e a sua dificuldade em serem aplicados, os polímeros biodegradáveis participam minimamente do mercado internacional. Embora possuam a vantagem de contribuir com a preservação do meio ambiente, o elevado custo ainda é uma grande desvantagem deste produto. Atualmente, com o aumento do aquecimento global, o interesse por produtos biodegradáveis tem crescido relativamente, a fim de diminuir o acúmulo de materiais que possuem um tempo muito longo para se degradar na natureza e usar novas matérias-primas sendo de origens renováveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

2.5 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A produção de filmes por extrusão é um método de larga escala, empregado nas indústrias de polímeros sintéticos, sendo viável devido à rapidez e eficiência do processo.

A técnica mais utilizada para a produção laboratorial de filmes à base de amido é o *casting* (MALI et al., 2005; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). A produção de filmes por meio da técnica de *casting* ocorre na presença de

macromoléculas, para formar uma rede polimérica, em meio a um solvente e plastificante, colocados em suspensão em placas de pequenas dimensões (placa de Petri de acrílico) para formação do filme por evaporação do solvente. A espessura média desses filmes é controlada a partir da massa de suspensão presente na placa, mas variações locais são geralmente inevitáveis. Este processo não é adequado para a formação de filmes maiores que 20cm de diâmetro, representando uma dificuldade para o aumento de escala. A maioria dos estudos relata que a secagem da suspensão por *casting* se dá à temperatura ambiente ou em estufas com circulação de ar forçado com temperaturas moderadas (30 - 40°C), o que requer tempos de secagem de 10 a 24 horas (GODBILLOT et al., 2006; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009).

O método de *casting* está sendo usado na maioria das pesquisas sobre filmes à base de amidos e proteínas, pois é uma técnica de produção de biofilmes, comumente utilizada para testes laboratoriais em pequena escala, que apresenta algumas desvantagens, tornando essa técnica pouco adequada para a escala industrial tais como: a dificuldade de incorporação de diferentes tipos de materiais para a formação do filme, problemas para remover o filme seco do suporte, e, principalmente a dificuldade em aumento de escala para a produção de filmes de maiores tamanhos e os longos tempos de secagem, o que demanda muita energia (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2006; MORAES, 2013).

Muitos são os aditivos que podem ser incorporados a matriz polimérica de amido. Vale ressaltar que dentro deste contexto de desenvolvimento de novos materiais, a aplicação do material final é que determina o tipo de aditivo que pode ser incorporado. Desse modo existe um grande número de possíveis combinações de polímeros para atender às diversas necessidades. A determinação da finalidade dos filmes está diretamente ligada às faixas de propriedades mecânicas, de barreiras, ópticas e térmicas produzidas para cada tipo de polímero pela variação da espessura do filme, pela orientação das moléculas dos polímeros ou pela quantidade e tipo de aditivos, sendo de fundamental importância a caracterização destes, para determinar sua aplicação (FELLOWS, 2010).

3 METODOLOGIA

3.1 MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA

Com base nos referenciais utilizados, determinou-se o uso de hipoclorito de sódio - 10,20% de cloro ativo (NaClO) para a oxidação do amido de mandioca, fornecido pela Empresa Indemil de Paranavaí - PR. A metodologia selecionada teve como base o trabalho realizado por Pereira (2008), que utilizou o método descrito por Kuakpetoon e Wang (2001).

Inicialmente, o amido de mandioca foi solubilizado em água deionizada (0,4g 100mL⁻¹ de água). O pH da solução foi ajustado para 9,5 com solução de NaOH (2mol L⁻¹). Em seguida, adicionou-se lentamente o hipoclorito de sódio (NaClO) com 10,20% de cloro ativo e temperatura de 35°C. O tempo total até o término da adição do agente oxidante (NaClO) foi de 30 minutos, e então a suspensão de amido foi mantida sob agitação por cerca de 50 minutos. Após esse período, a solução foi neutralizada para pH 7,0 com NaOH (2mol L⁻¹) e recuperado por filtração a vácuo, lavando-o com água deionizada. O amido foi colocado em placa de petri e levado à estufa à 45°C, por 48 horas. Ao final, o amido foi peneirado e reservado, para a realização das análises e produção dos filmes.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO MODIFICADO

3.2.1 Determinação do Grau de Oxidação (GrOx)

Determinou-se o grau de oxidação do amido por método titulométrico, tendo como indicador a fenolftaleína. Inicialmente, 0,1g de amostra do AmNat (amido nativo) e AmOx (amido modificado) foi solubilizado em 50mL de água destilada e 10 mL de solução de NaOH (0,1mol L⁻¹) e aquecido até total dissolução. Esta solução foi resfriada até a T_{amb} e reservada para ajuste pH e titulação com NaOH (0,1mol L⁻¹). Antes da titulação, o pH foi ajustado com 10mL de solução de ácido clorídrico (HCL - 0,15M). A solução foi levada à ebulição por 1 min e então resfriada. Finalmente, alíquotas de 10 mL de cada solução (AmNat e AmOx) foram tituladas utilizando 3 gotas de fenolftaleína (indicador). A titulação do amido nativo e do oxidado foi realizada em triplicata. O grau de oxidação foi determinado a partir da Equação 1.

$$\%COOH = \frac{(V1-V2) \times [NaOH] \times 0,045 \times 100}{m \text{ (amido)}}$$

Em que:

% COOH = Grau de Oxidação

V1 = volume final (mL) de NaOH utilizado para titular o AmNat

V2 = volume final (mL) de NaOH utilizado para titular o AmOx

[NaOH] = Concentração (mol/L) de NaOH

m (amido) = Massa do amido em g a base seca

0,045 = massa miliequivalente

3.2.2 Absorção de umidade

A absorção de umidade foi realizada em triplicata por método gravimétrico, tanto para o AmNat quanto para o AmOx. Utilizando cadinhos de alumínio, 0,5g de amostra foi seco em estufa à 105°C, por 24h. Em seguida, as amostras foram condicionadas em dessecador com 100% de URE (Umidade Relativa de Equilíbrio) à T_{amb}. O ganho de massa das amostras, até peso constante, foi determinado em intervalos de 4h.

3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As propriedades térmicas do amido nativo e oxidado foram avaliadas por meio do ensaio de análise termogravimétrica, utilizando-se um equipamento modelo TGA-50 Shimadzu no Campus Apucarana da UTFPR. As amostras foram submetidas à temperatura de 25 a 600°C com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. A partir das curvas de TG e DTG foi avaliada a estabilidade térmica do amido nativo e oxidado.

3.3 PRODUÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes foram produzidos empregando a metodologia de *casting*, mantendo-se a proporção de amido (nativo ou oxidado) e PVOH em 1:1. Filmes produzidos com colágeno hidrolisado comercial mantiveram a proporção de 1:1:1 de amido (nativo ou oxidado): PVOH: proteína. Em todas as formulações, glicerol foi empregado como plastificante ($20\text{g } 100\text{g}^{-1}$ de polímero). Duas formulações controle (sem colágeno) foram produzidas. A massa total de polímeros empregada por placa foi de $6\text{g } 100\text{mL}^{-1}$ de solução. Para a produção das soluções filmogênicas, amido (nativo ou oxidado) e PVOH foram misturados a seco e dissolvidos em água destilada sob agitação à temperatura ambiente. Em seguida, esta solução foi mantida à 85°C , por 1h. Para os filmes com colágeno, foi preparada uma solução separadamente. Colágeno foi dissolvido em água destilada à temperatura ambiente sob agitação, e então a solução foi mantida sob aquecimento à 60°C , por 2h. A solução contendo colágeno (quando presente) foi incorporada na de amido (nativo ou oxidado)-PVOH e homogeneizada sob agitação sem aquecimento por 5 min.

Após o preparo da solução polimérica, aproximadamente 100g foram transferidos para placas de Petri ($D = 150\text{mm}$) e levadas a uma estufa de circulação de ar a 40°C por 16 horas, para gelificação incipiente e formação de um filme por evaporação. Os filmes foram armazenados para posterior caracterização.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

3.4.1 Propriedades mecânicas

A análise de propriedades mecânicas consiste em avaliar a resistência e alongação na ruptura do filme biodegradável. Primeiramente os filmes foram cortados em 5 repetições nas dimensões $20 \times 50\text{ mm}$. Mediu-se a espessura de cada filme em 3 pontos diferentes e os filmes foram condicionados à 53% de umidade relativa em dessecador contendo uma solução saturada de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$). Após o condicionamento, os filmes foram analisados em texturômetro modelo TA. TX2 plus (Stable Micro Systems), disponível na Universidade Estadual de Londrina. A velocidade do teste foi de $0,83\text{ mm s}^{-1}$ e a distância inicial entre as garras foi de 30mm.

3.4.2 Espessura, Densidade e Gramatura

A espessura, densidade e gramatura dos filmes foram determinadas em triplicata, sendo cortadas em dimensões de 20 x 20 mm. Foi utilizado um micrômetro digital para calcular a espessura em três pontos diferentes e pesou-se para saber a massa inicial de cada filme. Condicionou-se os filmes à 0% de umidade por 7 dias em dessecador com cloreto de cálcio (CaCl_2). Após esse período, mediu-se novamente a espessura e a massa final, para determinação da densidade e gramatura de cada replicata.

3.4.3 Umidade e solubilidade em água

Inicialmente foram pesados os cadinhos de alumínio e cortados 4 corpos de prova de cada formulação, nas dimensões 20 x 20 mm. Colocados os filmes nos cadinhos, pesou-se a massa e foram levados à estufa por 24h à 105°C. Os filmes foram retirados da estufa após esse tempo e pesados novamente para obter-se a umidade. Transferiu-se os filmes para um erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 50 mL de água deionizada, reservando-os por 24h. Os filmes foram retirados dos erlenmeyers e colocados nos cadinhos de alumínio para secar na estufa por 24h, à 105°C. Ao final, a massa do filme foi novamente aferida.

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS FILMES

Os dados obtidos, relativo às análises de caracterização do biofilme, foram analisados pelo cálculo da média, desvio-padrão e análise de variância (ANOVA). O teste de Tukey, à 5% de probabilidade foi empregado para comparação das médias.

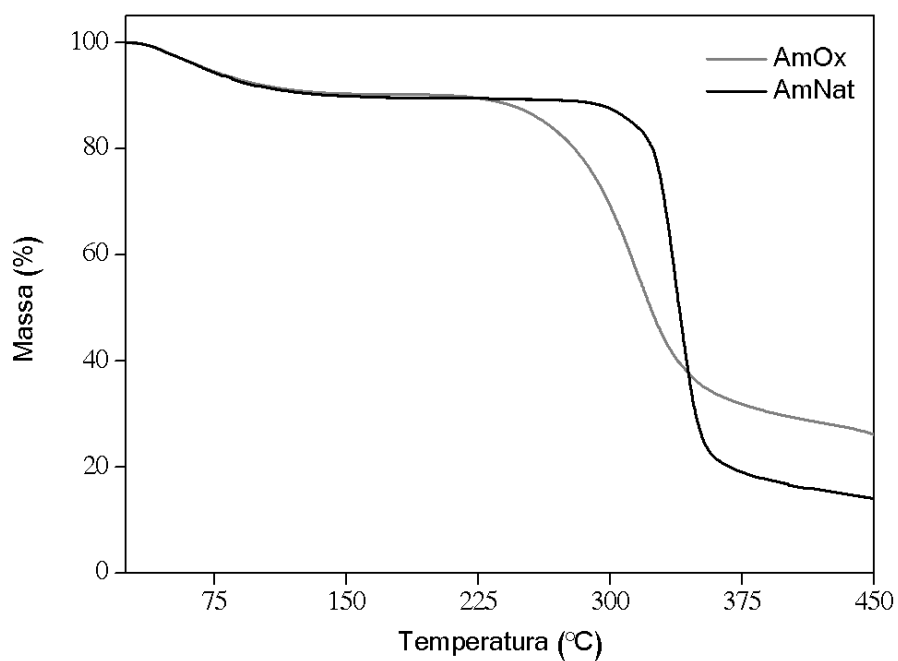
4 ANÁLISE DE DADOS E RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO

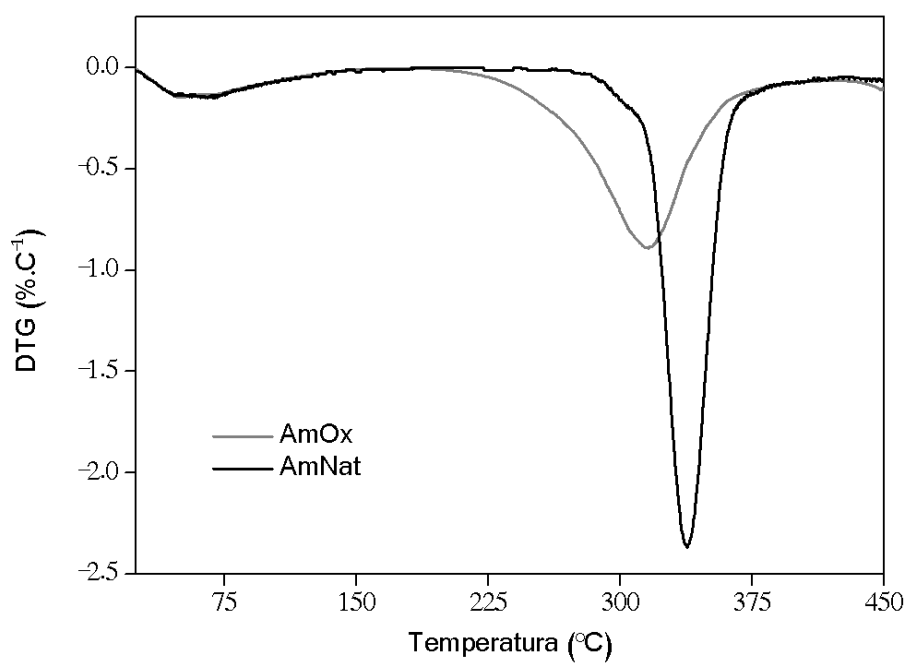
No amido nativo, a interação entre as cadeias poliméricas de amilose e amilopectina ocorre via grupos hidroxilas (-OH) que são responsáveis por ligações de hidrogênio. As carbonilas provenientes da oxidação dos grupos hidroxilas do amido, possivelmente substituiu as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, que passam a ser em partes, garantida por interações do tipo dipolo-dipolo. A partir deste contexto, é possível correlacionar o observado nas curvas de TG e DTG do amido nativo e do amido oxidado (Figura 2) com as interações intermoleculares alteradas pelo processo de oxidação. No amido nativo, onde as interações de hidrogênio (mais fortes) predominam, o pico de degradação térmica aconteceu próximo à 350°C, enquanto que no amido oxidado este pico foi observado em temperatura menor que 350°C.

Os resultados obtidos na análise de termogravimetria são semelhantes aos alcançados por Beninca (2008), que realizou um estudo sobre os tipos de modificações químicas do amido, entre eles o amido oxidado, e observou um pico de degradação menor que 350°C.

Estes resultados complementam o observado para a absorção de umidade do amido oxidado. Após a oxidação, o amido apresentou absorção de umidade de $11,9 \pm 0,1\%$, menor ($p \leq 0,05$) que a absorção encontrada para o amido nativo ($14,5 \pm 0,2\%$). Reforçando a característica menos hidrofílica do amido oxidado em função da substituição das hidroxilas (altamente hidrofílicas) por grupos carbonila.



(a)



(b)

Figura 2 - Curva de: (a) TG e (b) DTG do amido nativo (AmNat) e amido oxidado (AmOx).

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES

4.3.1 Determinação da espessura, densidade e gramatura dos filmes.

Espessura, gramatura e densidade são características importantes para serem observadas em filmes à base de amido, pois quando controladas no processo de obtenção, o filme pode apresentar propriedades ideais quanto à resistência. No entanto, controlar essas características é muito difícil, principalmente no processo de produção do tipo *casting* (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

Conforme observado na Tabela 2, a oxidação do amido de mandioca não foi um fator que interferiu nas medidas de espessura, gramatura e densidade do filme. O fator que provocou diferença relevante nos valores de espessura e gramatura foi a presença do colágeno. Sendo assim, os filmes produzidos sem colágeno (AmNat e AmOx) não apresentaram diferenças ($p \geq 0,05$) para estas variáveis, o mesmo ocorrendo para as formulações com colágeno (AmNat+COL e AmOx+COL).

Embora a concentração de polímeros (PVOH/ Amido nativo ou oxidado/ colágeno) tenha sido igual em todas as formulações, a característica fibrosa e o alto peso molecular do colágeno podem ter contribuído para a formação de filmes com maior espessura e gramatura, uma vez que, visualmente os filmes apresentaram-se diferentes. A partir dos resultados observados na Tabela 1, mesmo depois de expostos por 7 dias em condições extremas de baixa umidade relativa (0% URE), os filmes mantiveram sua integridade física. A densidade dos filmes não apresentou diferenças significativas ($p \geq 0,05$) em todas as formulações.

Tabela 2 – Espessura, gramatura e densidade dos filmes.

Formulação	Antes (0% URE)		
	e (mm)	G ($\times 10^{-4}$ g mm ⁻²)	d ($\times 10^{-4}$ g mm ⁻³)
AmNat	0,197 \pm 0,006 ^b	2,41 \pm 0,08 ^b	12,23 \pm 0,25 ^a
AmNat+COL	0,399 \pm 0,106 ^a	5,07 \pm 1,09 ^a	12,84 \pm 0,83 ^a
AmOx	0,203 \pm 0,031 ^b	2,36 \pm 0,47 ^b	11,60 \pm 0,62 ^a
AmOx+COL	0,492 \pm 0,080 ^a	5,54 \pm 0,76 ^a	11,32 \pm 0,47 ^a
Formulação	Após (0% URE)		
	e (mm)	G ($\times 10^{-4}$ g mm ⁻²)	d ($\times 10^{-4}$ g mm ⁻³)
AmNat	0,187 \pm 0,01 ^b	2,13 \pm 0,07 ^b	11,44 \pm 0,26 ^a
AmNat+COL	0,404 \pm 0,10 ^a	4,57 \pm 1,01 ^a	11,78 \pm 3,68 ^a
AmOx	0,184 \pm 0,03 ^b	2,09 \pm 0,43 ^b	11,36 \pm 0,69 ^a
AmOx+COL	0,482 \pm 0,10 ^a	5,00 \pm 0,70 ^a	10,48 \pm 0,71 ^a

Notas:

e (espessura); G (gramatura); d (densidade).

Resultados obtidos em triplicata e expressos em (média \pm desvio padrão).

a,b Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança segundo Teste *Tukey* ($p \leq 0,05$).

4.3.2 Umidade e Solubilidade dos Filmes

Os valores referentes à análise de solubilidade e umidade dos filmes estão apresentados na Tabela 3. De acordo com Beninca (2008), o grau de oxidação é uma determinação percentual de quantos grupos hidroxilas foram substituídos por grupos carbonilas. A partir disso, ao substituir os grupos hidroxilas (-OH) por

carbonilas (C=O), conclui-se que a interação da molécula de amido com a água, provavelmente será menor quando comparada à interação das hidroxilas com a água. Todavia, essa substituição não garante material com características totalmente hidrofóbicas.

O grau de oxidação é muito variável. Fatores como temperatura, estrutura molecular e organização do amido, concentração do reagente, pH e o tempo de reação, interferem na substituição dos grupos. Por conseguinte, para obter elevados percentuais de grupos carbonílicos e carboxílicos, é necessária uma rigidez no processo de oxidação do amido, proporcionando características mais hidrofílicas ao filme à base de amido oxidado (SPIER, 2010; ALMEIDA, 2012).

No presente trabalho, o amido de mandioca oxidado com hipoclorito de sódio apresentou um grau de oxidação baixo (0,72%), porém, maior que o observado no estudo realizado por Pereira (2014), que comparou a oxidação de amido de milho feita com peróxido de hidrogênio (1% e 2%) e hipoclorito de sódio (1% e 2%). Os resultados obtidos pelos autores foram de $0,371 \pm 0,016$, para concentração de 1% de NaClO e $0,537 \pm 0,031$ para concentração de 2% de NaClO.

Características hidrofílicas ou hidrofóbicas do filme dependem da disponibilidade e da quantidade dos grupos carbonílicos e carboxílicos presentes na molécula de amido, após a oxidação. Analisando a Tabela 3, os filmes dos tratamentos AmOx e o AmOx+COL não apresentaram diferenças ($p \geq 0,05$) nos valores de solubilidade, o mesmo ocorreu entre os tratamentos AmNat e AmNat+COL. No entanto, os filmes obtidos a partir de blendas de amido (nativo ou oxidado) com colágeno apresentou maiores valores de umidade.

Tabela 3 – Umidade e solubilidade dos filmes.

Formulação	w (%)	Sw (%)
AmNat	69,52 ± 3,32 ^b	37,32 ± 11,25 ^a
AmNat+COL	89,60 ± 0,54 ^a	26,10 ± 1,60 ^a
AmOx	72,34 ± 3,10 ^b	5,83 ± 1,17 ^b
AmOx+COL	86,67 ± 0,96 ^a	6,42 ± 5,19 ^b

Notas:

w (umidade); Sw (solubilidade em água).

Resultados obtidos em triplicata e expressos em (média ± desvio padrão).

a,b Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança segundo Teste *Tukey* ($p \leq 0,05$).

4.3.3 Propriedades Mecânicas dos Filmes

Os resultados obtidos no teste de tração estão expostos na Tabela 4. Durante a análise do teste de tração foram observadas duas fases poliméricas, resultando em um filme com aparência heterogênea (escamas). A formação de escamas no material pode ter ocorrido pela baixa interação entre os polímeros amido e o colágeno com o PVOH, ou ainda entre as três fases poliméricas presentes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) poderia contribuir para uma melhor observação da imiscibilidade entre as fases poliméricas. Este fato explicaria porque o filme AmOx+COL apresentou valores significativamente menores que os demais (2,67MPa), quanto à resistência à tração.

O filme AmOx+COL apresentou as mesmas características de heterogeneidade, resultando ainda, em uma coloração amarelada, diferente das demais formulações. Em relação ao alongamento da ruptura é possível observar que os filmes produzidos com colágeno não apresentaram, entre si, diferenças ($p \geq 0,05$) para esta variável (Tabela 4). Entretanto, o filme AmNat (418%) foi mais flexível ($p < 0,05$) que o AmOx (325%).

O colágeno pode atuar como agente de reforço em filmes à base de amido. Garcia et al. (2018) propôs o uso de proteína (sericina) como

compatibilizante em filme de amido e poliéster produzido por extrusão. Como tal, no presente trabalho os filmes com colágeno deveriam apresentar maiores resistência à tração. No entanto, a presença do colágeno não contribui para formação de filmes mais resistentes e tampouco flexíveis.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos filmes.

Formulação	σ (MPa)	ϵ (%)
AmNat	7,51 \pm 1,03 ^a	418,70 \pm 52,65 ^a
AmNat+COL	5,64 \pm 1,12 ^a	9,58 \pm 13,54 ^c
AmOx	7,48 \pm 1,58 ^a	325 \pm 45,45 ^b
AmOx+COL	2,67 \pm 0,37 ^b	5,65 \pm 2,39 ^c

Notas:

σ (resistência à tração); ϵ (alongamento na ruptura).

Resultados obtidos em triplicata e expressos em (média \pm desvio padrão).

a,b Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança segundo Teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Possivelmente, a metodologia de produção dos filmes (mistura das soluções poliméricas), a partir das observações realizadas, pode não ter favorecido a obtenção de filmes com melhores propriedades mecânicas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises de determinação do grau de oxidação, curvas de TG e DTG e a absorção de umidade contribuem para confirmação da oxidação do amido de mandioca com hipoclorito de sódio. O processo de oxidação do amido foi relevante, no entanto, a instabilidade do pH no meio reacional, pode ter interferido na substituição dos grupos hidroxilas ocasionando assim um grau de oxidação baixo (0,72%).

Desta maneira, em decorrência dos resultados obtidos e da experiência adquirida, é recomendado o reajuste e um controle maior do pH, a fim de aumentar a eficiência do processo de oxidação do amido e por fim obter propriedades desejadas, de acordo com a finalidade de aplicação dos filmes.

O amido de mandioca oxidado pode ser aplicado na produção de filmes biodegradáveis, devido às propriedades físico-químicas alteradas que permitiram características específicas à formação dos filmes.

Os filmes à base de amido oxidado apresentaram solubilidade relativamente alta quando comparado com a solubilidade dos filmes à base de amido nativo. Podemos considerar solubilidade dos filmes de AmOx aproximadamente 100%.

Quanto às propriedades mecânicas, os filmes contendo amido oxidado foram menos resistentes e flexíveis, independente da presença de colágeno. O filme AmOx+COL foi o tratamento que apresentou menor resistência à tração e alongamento na ruptura, possivelmente em razão de um filme quebradiço.

A caracterização das propriedades físicas dos filmes apresentou diferenças apenas para espessura e gramatura, já a densidade não variou entre os filmes. Esta análise ainda permite observar que os filmes produzidos no presente trabalho demonstraram integridade física mesmo após 7 dias de condicionamento à 0% de URE.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Elisândra Costa. **Amido modificado de taro (*Colocasia esculenta* L. Shott): propriedades funcionais**. 2012. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012. Disponível em: <encurtador.com.br/sBLS2>. Acesso em: 05 nov. 2019.

BEDOYA, S. A. O., et al. Caracterização de colágenos tipos I e III no estroma do carcinoma de células escamosas cutâneo em cães. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 68, n.1, 2016

BEMILLER, James N; HUBER, Kerry C. Carboidratos. In: FENNEMA, Owen R; DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L. **Introdução à Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. Cap. 3, Tradução: Plinho Francisco Hertz.

BENINCA, Cleoci. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008. Disponível em: <encurtador.com.br/bmIK9>. Acesso em: 22 out. 2019.

BERTAN, Larissa Canhadas. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma**. 2008. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008. Disponível em: <encurtador.com.br/QUW19>. Acesso em: 31 out. 2019.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 771 p. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, 3).

CHAMBI, H.; GROSSO, CARLOS. Edible films produced with gelatina and casein cross-linked with transglutaminase. **Food Research International**, v. 39, p. 458–466, 2006.

DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picollida. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 3, p.945-954, jun. 2009. Disponível em: <<https://bit.ly/2G74t09>>. Acesso em: 22 fev. 2019.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática**. Editora: Artmed, 2ª Ed. Porto Alegre – RS, 2010.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, Rio Claro - Sp, v. 29, n. 4, p.811-816, 24 mar. 2006. Disponível em: <<https://bit.ly/2VuZDPs>>. Acesso em: 05 abr. 2019.

GARCIA, Patrícia Salomão et al. Sericin as compatibilizer in starch/ polyester blown films. **Polímeros**, [s.l.], v. 28, n. 5, p.389-394, dez. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.05117>. Disponível em: <encurtador.com.br/gjDFR>. Acesso em: 05 nov. 2019.

GODBILLOT, L. et al. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 380-386, 2006.

HENRIQUE, Celina Maria; CEREDA, Marney Pascoli; SARMENTO, Silene Bruder Silveira. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p.231-240, mar. 2008. Disponível em: <encurtador.com.br/luz19>. Acesso em: 05 nov. 2019.

KITAHARA, K; COPELAND, L. Simple method for fraction at in debranched starch using a solid reversed-phase cartridge. **Cereal Science**. United States, p. 91-98. jan. 2004.

KUAKPETOON, Daris; WANG, Ya-jane. **Characterization of Different Starches Oxidized by Hypochlorite**. Department Of Food Science. Arkansas, Fayetteville, p. 211-218. maio 2001.

LANCELOTTI, C. **Preparação e Caracterização de Hidrogéis Neutros de Colágeno Aniônico: gelatina de sêmen te de uva**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n.1, jan./mar, 2006.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p.137-156, nov. 2009. Disponível em: <encurtador.com.br/iITy7>. Acesso em: 31 out. 2019.

MARTINS, Adriana H. **Amidos modificados**: Curso de nutrição - FAG-Tecnologia de alimentos 5º período. 2012. Disponível em: <<http://twixar.me/W311>>. Acesso em: 05 jul. 2019.

Moreno, Olga; Cárdenas Julián; Atarés, Lorena, Chiralt Amparo. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. **Carbohydrates Polymers**. V.178, p. 147-158, 2017.

OLIVER, L.; MENDERS, M. B. J. Dynamic water vapour sorption in gluten and starch films. **Journal of Cereal Science**, v. 54, p. 409-416, 2011.

PEREIRA, Lúcia Helena Garrido. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amido de mandioca (Manihot esculenta) oxidados e ácido-modificados**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008. Disponível em: <<https://bit.ly/2FVWW2R>>. Acesso em: 13 mar. 2019.

PEREIRA, Luciane Dias. **Caracterização do Amido Nativo e Modificação Química do Amido da Fruta-de-Lobo (*Solanum Lycocarpum*) com tripolifosfato de Sódio**. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2011. Disponível em: <<http://twixar.me/Wzd1>>. Acesso em: 05 jul. 2019.

PEREIRA, Juliana Marques. **OXIDAÇÃO DO AMIDO DE MILHO COM HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**. 2014. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014. Disponível em: <<http://twixar.me/kyd1>>. Acesso em: 05 jul. 2019.

RIBEIRO, Ana Paula Loura. **Estudo dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados por via química para utilização na indústria alimentícia**. 2011. 111 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011. Disponível em: <<https://bit.ly/2uWzI7z>>. Acesso em: 08 fev. 2019.

ROCHA, G. O. et al. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587-595, 2014.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10 ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, v.2, 2012.

SPIER, Franciela. **EFEITO DOS TRATAMENTOS ALCALINO, ÁCIDO E OXIDATIVO NAS PROPRIEDADES DE AMIDO DE MILHO**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010. Disponível em: <encurtador.com.br/bABNW>. Acesso em: 05 nov. 2019.

TURBIANI, Franciele Rezende Barbosa. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de sericina e PVA reticulados com dimetiloluréia**. Universidade Estadual de Maringá – UEM – Tese de Doutorado em Engenharia Química. Maringá, 2011.

WOLF, K. L.; SOBRAL, P. J. A.; TELIS, V. R. N. Physicochemical characterization of collagen fibers and collagen powder for self-composite film production. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1886–1894, 2009.

WURZBURG, Otto B. **Modified starches-properties and uses**. Boca Raton CRC Press Inc., cap. 1, p.4-15, 1989.