

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Fernanda Coutinho Soares

**LAMINADOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)/AMIDO
TERMOPLÁSTICO RECOBERTOS COM QUITOSANA
RETICULADA: OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Alfredo T. Nunes Pires
Coorientadora: Prof.^a Carmen Maria Olivera Müller

Florianópolis

2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

S6761 Soares, Fernanda Coutinho
Laminados de poli(ácido láctico)/amido termoplástico
recobertos com quitosana reticulada [dissertação] : obtenção
e avaliação das propriedades físico-químicas / Fernanda
Coutinho Soares ; orientador, Alfredo Tibúrcio Nunes Pires. -
Florianópolis, SC, 2012.
87 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. 3.
Ácido láctico. 4. Amido. 5. Quitosana. I. Pires, Alfredo
Tibúrcio Nunes. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Centro Tecnológico. III. Título.

CDU 620.1

Fernanda Coutinho Soares

**LAMINADOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)/AMIDO
TERMOPLÁSTICO RECOBERTOS COM QUITOSANA
RETICULADA: OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2012.

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do Curso

Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Orientador

Prof^ª. Carmen Maria Olivera Müller
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Pedro Luiz Manique Barreto
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alfredo Tibúrcio e à Carmen pela orientação, oportunidade, incentivo, exemplo, aprendizado, entre tantas outras contribuições. Muito obrigada!

À todo o pessoal do POLIMAT pelos bons momentos e em especial à Luanda, Maria, Paula e Rodrigo.

À minha família pelo grande apoio e carinho.

À minha grande amiga, Nilda, que fez toda a diferença durante a realização do mestrado.

Ao Diego, que não tenho palavras para expressar.

À Marly pelo auxílio nos ensaios de caracterização.

Ao Luiz Fernando, Luiz Gustavo e Solange pela amizade e caminhada juntos, durante o mestrado.

À CAPES pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

À todas as pessoas que participaram, mesmo indiretamente, para a realização deste trabalho.

A central lesson of science is that to understand complex issues (or even simple ones), we must try to free our minds of dogma and to guarantee the freedom to publish, to contradict, and to experiment. Arguments from authority are unacceptable.

(Carl Sagan, 1997)

RESUMO

A utilização de polímeros naturais em diferentes objetos do dia-a-dia é desejável, devido à renovabilidade e biodegradabilidade que estes materiais apresentam. Entretanto, nem sempre a utilização de um único componente é viável devido às suas características físico-químicas. Portanto, a combinação de materiais naturais com materiais sintéticos biodegradáveis é interessante para modificar as propriedades funcionais visando uma determinada aplicação, minimizando os impactos ao meio ambiente. Nesta perspectiva, foram estudados laminados de poli(ácido láctico)/amido termoplástico (PLA/ATp), com alto teor de amido (70 % em massa), recobertos com quitosana reticulada com glutaraldeído. Os laminados da blenda PLA/ATp foram preparados por termoprensagem (seguida de resfriamento lento ou rápido) e recobertos com quitosana utilizando dois diferentes procedimentos: i) aspensão da solução de quitosana por spray e ii) imersão da superfície do laminado em solução de quitosana; seguidas do processo de reticulação com glutaraldeído. Os laminados com e sem recobrimento foram avaliados com relação à morfologia, cristalinidade, resistência à tração, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água. Os laminados obtidos por resfriamento lento apresentaram índice de cristalinidade de 39 % o que refletiu em valores de resistência mecânica 58 % superiores e permeabilidade ao vapor d'água 50 % menor quando comparados aos laminados resfriados rapidamente. O procedimento de recobrimento produziu materiais com morfologia superficial mais irregular e observou-se um aumento de 150% na resistência mecânica, redução de 64% da solubilidade em água e 33% na permeabilidade ao vapor d'água, quando comparados aos laminados sem recobrimento. Os resultados obtidos para os laminados recobertos indicam uma modificação favorável das propriedades viabilizando a aplicação destes materiais no setor agroalimentar.

Palavras-chave: poli(ácido láctico), amido termoplástico, quitosana reticulada.

ABSTRACT

The use of natural polymers as an alternative to the production of routine facilities has taken a lot of attention due to the renewability and biodegradability of these materials. However, the possibility of using them as a single component is not always feasible due to their physicochemical intrinsic characteristics. Therefore, the blend of natural and biodegradable synthetic compounds is interesting once it is possible to modify some of their functional properties, minimizing their environment impact. Considering this perspective, poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blend laminates, with high starch content (70 % by weight), were covered with chitosan cross-linked with glutaraldehyde. The PLA/TPS laminates were prepared by thermopressing, subsequently cooled in a slow or fast way and then covered with chitosan using two different methods: i) by spraying a chitosan solution or ii) by immersing in chitosan solution. After these procedures the chitosan deposited over the laminates was cross-linked with glutaraldehyde. Both covered and uncovered laminates were evaluated with respect to their morphology, crystallinity, tensile strength, solubility and water vapor permeability. The laminates obtained by slow cooling showed a crystallinity degree of 39 %, which reflected in 58 % higher mechanical resistance and 50 % lower water vapor permeability compared to the quickly cooled laminate. The process of covering made the laminates surface morphology more irregular along with an increase of 150 % in the mechanical resistance, and decreases of 64 % in water solubility and 33 % in water vapor permeability compared to the uncovered laminates. The results obtained with the covered laminates indicated a positive modification of the properties enabling the use of these materials in agri-food field.

Keywords: poly(lactic acid), thermoplastic starch, cross-linked chitosan.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com a fonte de obtenção.....	26
Figura 2 – Fórmula estrutural da unidade de repetição da amilose.	27
Figura 3 – Fórmula estrutural da unidade de repetição da amilopectina.	28
Figura 4 – Micrografias obtidas por MEV: (a) amido nativo; (b) amido termoplástico.	29
Figura 5 – Fórmula estrutural da unidade de repetição do PLA.....	31
Figura 6 – Estrutura molecular das unidades monoméricas da quitosana, onde x e y denotam acetilada e desacetilada, respectivamente.....	33
Figura 7 – Representação esquemática da reticulação da quitosana com glutaraldeído.	34
Figura 8 – Fluxograma do procedimento experimental.	41
Figura 9 – Gráfico do decaimento da temperatura em função do tempo, durante o resfriamento rápido e lento.....	43
Figura 10 – Esquema de notação para identificação dos laminados produzidos, onde QT e GL denotam quitosana e glutaraldeído, respectivamente.	52
Figura 11 – Imagens de MEV das amostras tratadas por spray com 0,1 % QT (1 ^a . linha); imersão com 0,1 % QT (2 ^a . linha) e imersão com 0,5 % QT (3 ^a . linha). Tipos de recobrimento: 1 camada de quitosana (1 ^a . coluna); 1 camada de quitosana reticulada (2 ^a . coluna); anterior mais 1 camada de quitosana (3 ^a . coluna) e 2 camadas de quitosana reticulada (4 ^a . coluna).....	56
Figura 12 – Imagens de MEV das superfícies dos laminados da blenda sem recobrimento (a); com uma e duas camadas de quitosana reticulada por: spray 0,1% QT ((b), (c)); imersão 0,1% QT ((d), (e)); imersão 0,5% QT ((f), (g)).	58
Figura 13 – Imagens de MEV da fratura da blenda B25 sem recobrimento (a); imersa em clorofórmio por 24 h (b).	59

Figura 14 – Imagens de MEV da fratura da blenda B25 (a) resfriadas lentamente e (b) rapidamente. Essas mesmas amostras foram imersas em clorofórmio por 24 h, sendo (c) resfriadas lentamente e (d) rapidamente.	60
Figura 15 – Imagens de MEV da fratura da blenda B25 (a) resfriada lentamente; (b) resfriada rapidamente.	61
Figura 16 – Difratoograma de Raios-X dos laminados B25 e B30 resfriados lentamente e rapidamente.	62
Figura 17 – Solubilidade em água dos laminados B25 (■) e B30 (■) obtidos por resfriamento lento ou rápido.	69
Figura 18 – Solubilidade em água dos laminados de B25 (■) e B30 (■) obtidos por resfriamento rápido e recobertos com quitosana reticulada, por spray ou imersão.	71
Figura 19 – Permeabilidade ao vapor d' água dos laminados B25 (■) e B30 (■) obtidos por resfriamento lento ou rápido.	73
Figura 20 – Permeabilidade ao vapor d' água dos laminados B25 (■) e B30 (■) obtidos por resfriamento rápido e recobertos com quitosana reticulada, por spray ou imersão.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Notação para identificação das diferentes amostras de laminados produzidos.....	51
Tabela 2 – Espessura dos laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.....	54
Tabela 3 – Espessura dos laminados B25 e B30 resfriados rapidamente sem e com recobrimento com quitosana reticulada, utilizando procedimento de imersão ou spray.....	55
Tabela 4 – Índice de cristalinidade dos laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.	63
Tabela 5 – Valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico para os laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.....	65
Tabela 6 – Valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico para os laminados B25 e B30 resfriados rapidamente sem recobrimento e recobertos com quitosana reticulada, pelo procedimento de spray ou imersão.....	67
Tabela 7 – Solubilidade em água dos laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.	69
Tabela 8 – Solubilidade em água dos laminados B25 e B30 resfriados rapidamente sem recobrimento e recobertos com quitosana reticulada utilizando o procedimento de imersão ou spray.	72
Tabela 9 – Dados de permeabilidade ao vapor d'água dos laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.....	74
Tabela 10 – Dados de permeabilidade ao vapor d'água dos laminados B25 e B30 resfriados rapidamente sem recobrimento e recobertos com quitosana reticulada, por imersão ou spray.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing And Materials

ATp – Amido termoplástico

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

GD – Grau de desacetilação

IC – Índice de cristalinidade

L/D – Razão entre o comprimento e o diâmetro

m – Massa

MDI – Metileno difenil diisocianato

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PBAT – Poli(butileno adipato-*co*-tereftalato)

PBSA – Poli(butileno succinato-*co*-adipato)

PCL – Policaprolactona

PE – Polietileno

PEA – Poliesteramida

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PHA – Poli(hidroxialcanoato)

PLA – Poli(ácido láctico)

PS – Poliestireno

PVA – Permeabilidade ao vapor d'água

QT – Quitosana

SOL – Solubilidade em água

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

TPS – Thermoplastic starch

U – Umidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	25
3.1.1 Amido.....	27
3.1.1.1 Amido Termoplástico.....	28
3.1.2 Poli(ácido láctico)	31
3.1.3 Quitosana	32
3.1.3.1 Quitosana Reticulada.....	33
3.2 BLENDS COM AMIDO TERMOPLÁSTICO	35
3.3 RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES	38
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
4.1 OBTENÇÃO DAS BLENDS DE PLA/ATp	42
4.2 PRODUÇÃO DOS LAMINADOS DAS BLENDS DE PLA/ATp..	42
4.2.1 Resfriamento das Blendas	43
4.3 RECOBRIMENTO DOS LAMINADOS COM QUITOSANA	
RETICULADA.....	44
4.3.1 Recobrimento com Spray	44
4.3.2 Recobrimento por Imersão.....	45
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS OBTIDOS.....	45
4.4.1 Análise subjetiva.....	45
4.4.2 Espessura.....	46
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	46
4.4.4 Difração de Raios-X	46
4.4.5 Ensaio de Tração	47
4.4.6 Solubilidade em Água	48
4.4.7 Permeabilidade ao Vapor d'água	49
4.4.8 Análise Estatística	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 ANÁLISE SUBJETIVA	53
5.2 ESPESSURA.....	53

5.2.1 Efeito do Resfriamento	53
5.2.2 Efeito do Método de Recobrimento.....	54
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	55
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	61
5.4.1 Efeito do Resfriamento	61
5.5 ENSAIO DE TRAÇÃO	64
5.5.1 Efeito do Resfriamento	64
5.5.2 Efeito do Método de Recobrimento.....	66
5.6 SOLUBILIDADE EM ÁGUA.....	68
5.6.1 Efeito do Resfriamento	68
5.6.2 Efeito do Método de Recobrimento.....	70
5.7 PERMEABILIDADE AO VAPOR D`ÁGUA	73
5.7.1 Efeito do Resfriamento	73
5.7.2 Efeito do Método de Recobrimento.....	74
6 CONCLUSÕES	77
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos de origem petroquímica normalmente são utilizados em diversas aplicações, devido ao baixo custo e características funcionais. Porém, sua característica de não biodegradabilidade acaba produzindo grandes problemas ambientais, devido ao grande volume de resíduos relacionados ao descarte destes materiais sem fins adequados e aos longos períodos para degradação no meio ambiente. No intuito de minimizar estes problemas, tem-se procurado trabalhar com polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis como uma alternativa de substituição dos polímeros convencionais.

O amido é um material natural e biodegradável que tem recebido bastante atenção quando utilizado na forma de amido termoplástico (ATp) devido à sua produção a partir de fontes renováveis, disponibilidade e baixo custo. O ATp é obtido pela adição de um plastificante ao amido e posterior processamento por extrusão convencional (que envolve pressão, temperatura e cisalhamento), viabilizando sua aplicação industrial. Trabalhos têm sido baseados na combinação do ATp com outros polímeros biodegradáveis como, por exemplo, o poli(ácido láctico) (PLA), com intuito de melhorar as propriedades do material final e superar as limitações do ATp (higroscopicidade, propriedades mecânicas dependentes da umidade relativa ambiental e alta permeabilidade ao vapor d'água) (MARTIN; AVÉROUS, 2001; YU; DEAN; LI, 2006).

A obtenção de blendas de PLA/ATp pode ser uma maneira de equilibrar a questão custo-benefício e obter um material com melhor desempenho, pois o PLA é um material hidrofóbico e biodegradável, com propriedades equivalentes aos materiais convencionais, cuja aplicação é limitada pelo elevado custo (REN et al., 2009; RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010). Sendo assim, a obtenção de blendas onde a fase em maior quantidade (matriz) seja o amido se torna mais interessante do ponto de vista financeiro.

Porém, neste caso o PLA não é suficiente para superar as limitações do amido, por estar em menor proporção e também devido à imiscibilidade da blenda. Portanto, buscando modificar as propriedades mecânicas e de barreira à água da blenda supôs-se que o recobrimento da blenda, com quitosana reticulada, seria uma possibilidade de melhora dessas características.

A quitosana é um material biodegradável, com alta disponibilidade na natureza, apresenta boa capacidade de formar filmes

e quando reticulada suas cadeias macromoleculares formam uma estrutura rígida e estável quimicamente além de melhorar as propriedades físicas finais (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; BEPPU; ARRUDA; SANTANA, 1999) sendo assim, a quitosana é uma opção conveniente para ser utilizada como recobrimento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar laminados das blendas de poli(ácido láctico)/amido termoplástico recobertos com quitosana reticulada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da plastificação do ATP com glicerol nas características físico-químicas da blenda PLA/ATP;
- Analisar a mudança na cristalinidade dos laminados submetidos a diferentes taxas de resfriamento;
- Examinar o efeito do resfriamento nas propriedades mecânicas (ensaio de tração) e de barreira (solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água) dos laminados sem recobrimento;
- Avaliar a morfologia dos materiais obtidos;
- Investigar a influência do recobrimento dos laminados com camadas de quitosana reticulada nas propriedades mecânicas (ensaio de tração) e de barreira (solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Com a diminuição das reservas de petróleo e a crescente preocupação com o meio ambiente, nos últimos anos aumentou o interesse por produtos com apelo ambiental juntamente com a expansão das políticas de desenvolvimento sustentável. Consequentemente, os polímeros biodegradáveis têm sido o tópico de diversas pesquisas (CHANDRA; RUSTGI, 1998; VROMAN; TIGHZERT, 2009).

De acordo com a norma ASTM D6400 (1999), polímeros biodegradáveis são aqueles que sofrem degradação pela ação de microorganismos que ocorrem naturalmente, como bactérias, fungos e algas.

Complementarmente, Chandra e Rustgi (1998) definem biodegradação como um processo natural, no qual compostos químicos orgânicos no meio ambiente são convertidos em compostos mais simples, que serão mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares, como carbono, enxofre e nitrogênio.

Na literatura é possível encontrar diversas classificações para os polímeros biodegradáveis, contudo, a proposta por Avérous e Boquillon (2004) é aceita atualmente. Os autores classificaram os polímeros biodegradáveis em quatro famílias, conforme a Figura 1.

Na primeira família encontram-se os agropolímeros (p. ex. polissacarídeos) os quais são obtidos da biomassa. A segunda é a família dos poliésteres microbianos, obtidos por fermentação da biomassa ou a partir de plantas geneticamente modificadas, como por exemplo, o poli(hidroxialcanoato) (PHA). A terceira família é a dos poliésteres, polímeros sintetizados usando monômeros obtidos a partir da biomassa, como por exemplo, o poli(ácido láctico) (PLA). A quarta família é formada por poliésteres totalmente sintetizados pelo processo petroquímico (p.ex. policaprolactona (PCL), poliésteramida (PEA) e copoliésteres alifáticos ou aromáticos) (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Com exceção da quarta família, que é de origem fóssil, a maioria dos polímeros, da primeira à terceira família são obtidos de fontes renováveis (biomassa). Assim, é possível organizar os polímeros biodegradáveis em duas principais classes, os agropolímeros (primeira família) e os poliésteres (segunda à quarta família), também chamados biopoliésteres. (BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009).

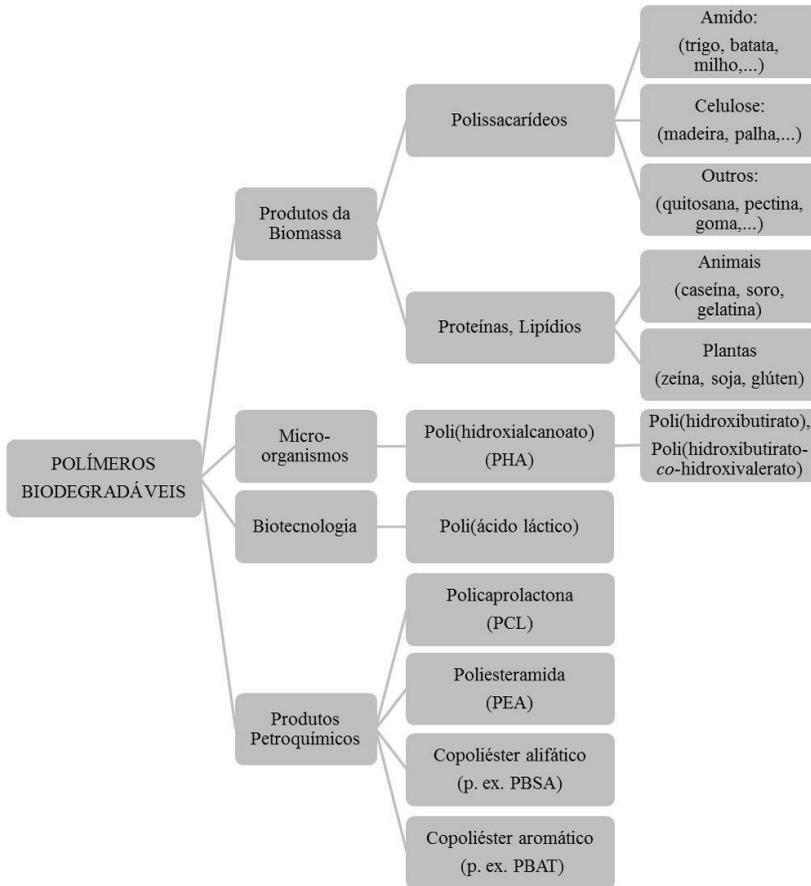


Figura 1 – Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com a fonte de obtenção. Adaptado de Avérous e Boquillon (2004).

A maior parte desses polímeros biodegradáveis já está disponível comercialmente. Alguns materiais apresentam propriedades comparáveis com polímeros não biodegradáveis, no entanto, o elevado custo e algumas propriedades específicas limitam o seu uso. Logo, surge a necessidade de modificar esses materiais para torná-los competitivos com os termoplásticos convencionais.

3.1.1 Amido

O amido, presente em cereais, legumes, tubérculos e raízes, localiza-se nas células das plantas e é armazenado na forma de grânulos. É um polissacarídeo, encontrado abundantemente na natureza, constituído essencialmente por amilose e amilopectina, que apresentam diferentes estruturas e propriedades.

A amilose, cuja estrutura química da cadeia polimérica é apresentada na Figura 2, é uma macromolécula linear, com poucas ramificações e massa molar da ordem de 10^5 a 10^6 g.mol⁻¹. A amilopectina (Figura 3) é uma macromolécula altamente ramificada com massa molar da ordem de 10^6 a 10^9 g.mol⁻¹ (MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007) cuja presença dos grupos hidroxilas confere a natureza hidrofílica ao amido (CORRADINI et al., 2007).

Os grânulos de amido apresentam proporções variáveis de amilose e amilopectina, dependendo da origem botânica, mas são predominantemente da ordem de 20 a 30 % de amilose e de 70 a 80 % de amilopectina, podendo apresentar formas ovais, esféricas, definidas ou irregulares. (MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007)

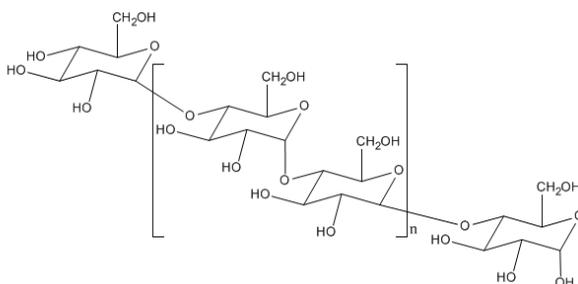


Figura 2 – Fórmula estrutural da unidade de repetição da amilose.

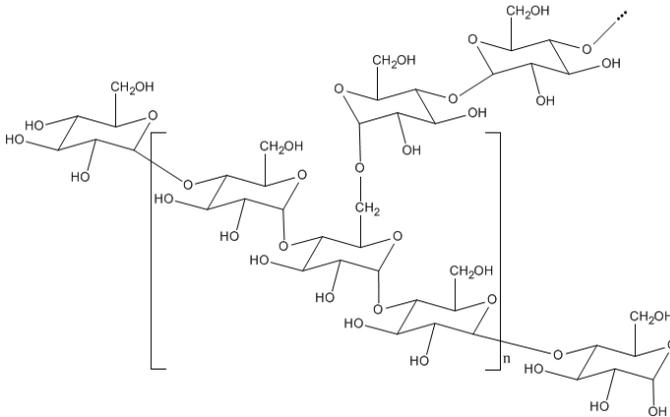


Figura 3 – Fórmula estrutural da unidade de repetição da amilopectina.

O amido se destaca entre as matérias-primas de origem renovável devido ao baixo custo e alta disponibilidade. Neste sentido, para possibilitar o processamento do amido pelos métodos convencionais da indústria de transformação plástica, muitos trabalhos tem se focado na transformação do amido nativo (granular) em amido termoplástico. (YU; GAO; LIN, 1996).

O uso do amido com o propósito de produzir materiais biodegradáveis iniciou com a sua utilização na forma granular, como carga em matriz de poliolefina (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001). Hoje é comum encontrar trabalhos onde o amido é usado como termoplástico, principalmente na forma de blendas (AVÉROUS; FRINGANT, 2001).

3.1.1.1 Amido Termoplástico

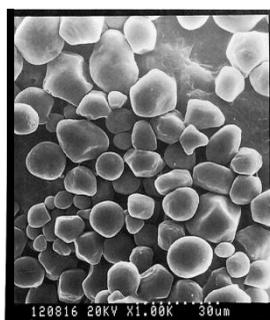
O amido no estado nativo se apresenta na forma de grânulos e não exibe característica termoplástica. A adição de plastificante (água, glicerol, sorbitol, etc.) em temperaturas elevadas (90 - 180 °C) e sob cisalhamento, induz o rompimento dos grânulos de amido, resultando um material com características plásticas, amido termoplástico (denotado por ATP) que pode ser moldado por extrusão ou injeção (AVÉROUS; FRINGANT, 2001; CEREDA; VILPOUX, 2004).

A água adicionada no processo de plastificação atua como agente para desfazer a estrutura granular do amido, agindo também como plastificante (CEREDA; VILPOUX, 2004).

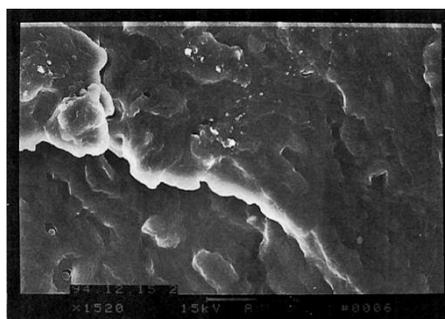
Os plastificantes melhoram a processabilidade e aumentam a flexibilidade, pois modificam a viscosidade do sistema, aumentando o volume livre e a mobilidade das cadeias macromoleculares, facilitando o processo de escoamento no estado fundido. A presença de plastificante modifica as temperaturas de fusão e de transição vítrea, bem como as propriedades físicas e mecânicas (aumento da elongação e diminuição da resistência à tração e módulo elástico) (RABELLO, 2000).

De acordo com isso, um dos parâmetros que afeta fortemente as propriedades dos amidos termoplásticos é o teor de plastificante adicionado.

Yu, Gao e Lin (1996) produziram amido termoplástico com glicol, glicerol e hexilenoglicol e observaram que esses plastificantes diminuíram a interação das moléculas, destruindo a estrutura cristalina do amido durante a extrusão. Estas modificações causaram diminuição da cristalinidade e da temperatura de transição vítrea e um aumento da elongação. Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que foram obtidas para o amido granular e termoplástico, Figura 4 (a) e (b), respectivamente, os pesquisadores observaram que após a extrusão restaram poucas regiões cristalinas na fase contínua amorfa.



(a)



(b)

Figura 4 – Micrografias obtidas por MEV: (a) amido nativo; (b) amido termoplástico.

Fonte: Yu, Gao e Lin (1996).

Alves e colaboradores (2007) estudaram as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de filmes de amido de mandioca, obtido por *casting*, com relação à concentração de glicerol e amilose. Estes autores verificaram que os filmes de amido produzidos sem a adição de glicerol eram muito frágeis o que não permitiu que os mesmos fossem analisados pelo ensaio de permeabilidade ao vapor d'água, pois quebravam durante os testes, ressaltando a importância do plastificante. Nos ensaios mecânicos de tração, os autores puderam comprovar a fragilidade dos filmes não plastificados, onde os valores de deformação foram muito menores e o módulo e tensão maiores, quando comparados aos filmes com adição de glicerol.

Mali et al. (2004) obtiveram filmes de amido termoplástico de inhame por *casting* e avaliaram o efeito da espessura dos filmes, bem como a concentração de plastificante. Os resultados obtidos indicaram que a permeabilidade ao vapor de água e ao O₂ aumentaram com o aumento da concentração de glicerol. Filmes finos se apresentaram transparentes, enquanto que o aumento da espessura, fez com que os filmes ficassem mais opacos. A deformação atingida pelo teste de perfuração foi maior quanto maior a concentração de glicerol.

A utilização do amido como material plástico, apesar de ser promissora, é ainda limitada por sua baixa resistência à água, retrogradação (recristalização) e pelas variações nas propriedades mecânicas com a umidade relativa (CORRADINI et al. 2007).

Para melhorar estas características, trabalhos desenvolvidos com este material sugerem a modificação química do amido, formação de blendas com polímeros sintéticos ou biodegradáveis, além da utilização de compósitos (CEREDA; VILPOUX, 2004).

Müller, Laurindo e Yamashita (2009) estudaram filmes compósitos de amido de mandioca e fibras de celulose e observaram que o aumento da concentração de celulose tornou os filmes mais resistentes, além de diminuir significativamente a permeabilidade ao vapor de água. Em outro trabalho os mesmos autores, Müller, Laurindo e Yamashita (2011) estudaram a adição de nanoargila em filmes extrudados de amido de mandioca e observaram uma diminuição significativa da permeabilidade ao vapor de água, o que associaram a um aumento da tortuosidade da matriz pela presença das estruturas lamelares da nanoargila.

Reddy e Yang (2010) reticularam filmes de amido com ácido cítrico com o intuito de melhorar a resistência e estabilidade. Filmes de amido reticulado tiveram resistência 150 % maior que os filmes não reticulados. A reticulação com ácido cítrico reduziu levemente a

permeabilidade ao vapor d'água enquanto que não afetou significativamente a cristalinidade e morfologia. Filmes não reticulados foram imediatamente dissolvidos em ácido fórmico, enquanto os filmes reticulados com 3 à 20 % de ácido cítrico apresentaram perda de massa na faixa de 15 e 25 %.

3.1.2 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) (PLA), cuja fórmula estrutural da unidade de repetição é mostrada na Figura 5, é um poliéster alifático produzido a partir do ácido láctico que é obtido da conversão do açúcar ou amido, através do processo de fermentação (LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

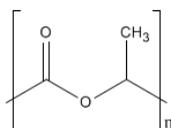


Figura 5 – Fórmula estrutural da unidade de repetição do PLA.

O PLA tem desempenho mecânico similar ao apresentado pelos polímeros comerciais como polietileno (PE) e poli(tereftalato de etileno) (PET) (YU, 2009) e pode ser moldado pelos métodos convencionais da indústria de processamento de materiais plásticos.

Auras et al. (2003) estudaram as propriedades mecânicas, físicas e de barreira de filmes de PLA com 94 e 98 % de L-lactide. As propriedades mecânicas obtidas para ambos os PLA foram comparáveis às propriedades do poliestireno (PS), porém menores que o PET. Pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC), a amostra com 98% de L-lactide apresentou T_g de 71,4 °C, T_m de 163,4 °C e cristalinidade de 40 %. Enquanto que para amostra com 94 % de L-lactide a T_g foi de 66,1 °C, a T_m de 140,8 °C e a cristalinidade foi de 25%. Os valores de coeficiente de permeabilidade ao dióxido de carbono e oxigênio foram menores que o PS e comparáveis ao PET, sob as mesmas condições. O coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água permaneceu constante independente da umidade relativa.

O poli(ácido láctico) é um material de grande interesse tecnológico por ser biodegradável e apresentar boas propriedades

mecânicas (adequadas para embalagens de descarte rápido), além de ser atóxico, biocompatível e bioabsorvível em contato com tecidos vivos (podendo ser utilizado em aplicações tais como implantes, suturas e encapsulação de fármacos).

Pati et al. (2010) pesquisaram a possibilidade de substituir as garrafas de vidro para engarrafar vinho por garrafas de PLA. Baseando-se em testes de permeabilidade ao O₂, parâmetros enológicos, atributos sensoriais e análise da fração volátil os autores consideraram que o armazenamento de vinho em embalagens de PLA é aceitável em um período máximo de três meses.

Baraúna (2007) estudou a produção e utilização de tubos bioreabsorvíveis de PLA como prótese tubular para regeneração do nervo ciático. Dados obtidos por DSC mostraram que o PLA se apresentava amorfo com T_g = 60 °C. O início da degradação ocorreu a partir da segunda semana de acordo com os resultados de cromatografia de permeação em gel, sendo que a degradação *in vitro* aconteceu mais rapidamente que a degradação *in vivo*, considerando o período de tempo estudado. Inicialmente as imagens de MEV mostravam estruturas densas, porém após o início da degradação, as micrografias apresentavam poros e trincas. Por microscopia ótica verificou-se a regeneração do nervo periférico com quatro semanas da aplicação do implante, mostrando a eficácia da técnica de tubulização e ressaltando a viabilidade da utilização do PLA nesta aplicação.

3.1.3 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo biodegradável, biocompatível, atóxico e de baixo custo, obtido através da desacetilação da quitina, considerada o segundo biopolímero mais abundante na natureza, depois da celulose. A quitina está presente no exoesqueleto de crustáceos, como caranguejo e camarão, podendo também ser encontrada em insetos e na parede celular de alguns fungos.

A estrutura da quitosana (Figura 6) é um copolímero formado pelas unidades β -(1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β -(1→4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose, sendo a primeira estrutura presente em maior quantidade, podendo apresentar diversos graus de desacetilação (GD = 40 à 99 %), que é definido como a proporção de resíduos desacetilados presentes na quitosana, após o processamento para sua obtenção.

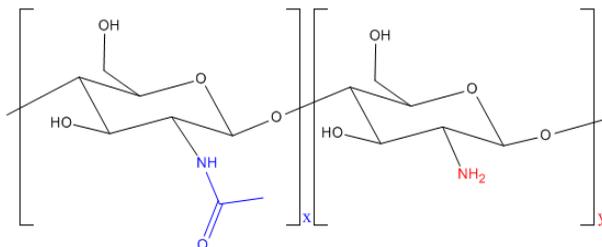


Figura 6 – Estrutura molecular das unidades monoméricas da quitosana, onde x e y denotam acetilada e desacetilada, respectivamente.

Uma das grandes vantagens da quitosana é a sua versatilidade de ser preparada em diferentes formas, tais como microesferas, pós, flocos, nanopartículas, fibras e filmes. Logo, o seu campo de aplicação é extenso, podendo citar as áreas farmacêutica, biomédica, alimentícia, ciência dos materiais, biotecnologia e agricultura.

Porém, devido ao fato da quitosana apresentar-se em parte desacetilada e decorrente disso apresentar caráter hidrofílico, o seu uso em algumas aplicações acaba sendo limitado. Para minimizar o caráter hidrofílico, alguns trabalhos se referem à realização da modificação química (reticulação) da quitosana (BEPPU; ARRUDA; SANTANA, 1999; GHOSH; ALI; WALLS, 2010)

3.1.3.1 Quitosana Reticulada

A quitosana apresenta três grupos funcionais reativos, sendo um amino e duas hidroxilas (primária e secundária) possibilitando a modificação química da quitosana.

Com o intuito de tornar a quitosana mais hidrofóbica, mais inerte quimicamente e resistente ao meio ácido, uma alternativa consiste em bloquear os grupos amino com um agente bifuncional (BEPPU; ARRUDA; SANTANA, 1999), sendo o glutaraldeído (1,5 pentanodial) um agente reticulante extensamente utilizado para quitosana.

Monteiro Jr e Airolói (1999) estudaram a reticulação da quitosana com glutaraldeído e a partir das técnicas de espectroscopia

(ressonância magnética nuclear de ^{13}C , infravermelho e Raman) identificaram a formação de uma ligação entre os grupos amina livre da quitosana e o grupo aldeído do glutaraldeído, gerando ligações iminas (representação esquemática mostrada na Figura 7). Os autores acrescentam que a formação de ligações cruzadas pode envolver duas unidades de quitosana pertencentes, ou não, à mesma cadeia polimérica. Utilizando a técnica de difração de Raios-X observaram que a cristalinidade da quitosana diminui com o aumento na concentração de glutaraldeído utilizado para reticulação.

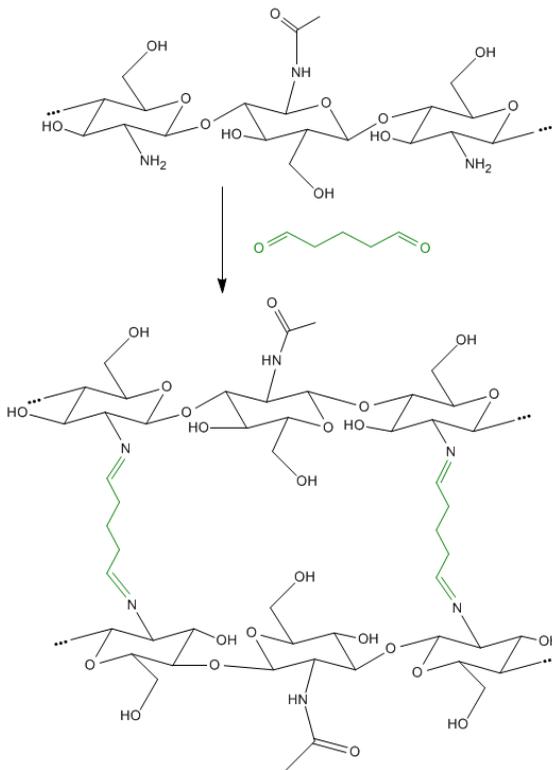


Figura 7 – Representação esquemática da reticulação da quitosana com glutaraldeído.

A ligação covalente entre o grupo amina e o grupo aldeído terminal do glutaraldeído é irreversível e resiste a diferentes pHs e

temperaturas, (BEPPU; ARRUDA; SANTANA, 1999) além de melhorar a estabilidade à água, enquanto mantém a biodegradabilidade (KAPLAN, 1998).

Ginani et al. (1999) estudaram a influência da natureza do reticulante (formaldeído e glutaraldeído) no comportamento de géis de quitosana. A partir de testes de gelificação verificaram que o glutaraldeído se mostrou mais eficiente como agente reticulante que o formaldeído. Estas observações estão de acordo com os resultados encontrados nos testes de intumescimento, onde o glutaraldeído também se destacou, com menores valores de intumescimento que o formaldeído. Os autores também afirmam que com o aumento da concentração do reticulante, ocorre uma redução do grau de intumescimento, devido a menor disponibilidade dos grupos amina livres da quitosana.

Mello (2009) trabalhou com membranas de quitosana para imobilização de pepsina, onde as membranas foram reticuladas com glutaraldeído e então comparadas com membranas não reticuladas. Pelo ensaio de resistência à solubilização sob agitação em pH ácido (pH = 2), a autora verificou que a membrana de quitosana liofilizada dissolveu-se completamente, enquanto que a membrana de quitosana reticulada liofilizada suportou o pH e a agitação, não solubilizou, tampouco perdeu a forma, confirmando a ocorrência de reticulação.

Torres (2001) estudou o comportamento reológico de géis de quitosana e a partir dos resultados de viscosidade observou que a modificação estrutural ocorrida após a reticulação reduziu a mobilidade e flexibilidade das cadeias poliméricas de quitosana. Acrescentando que as ligações covalentes estabelecidas durante a reticulação influenciam as características viscoelásticas da estrutura formada através do aumento do módulo de rigidez, sugerindo que interações hidrofóbicas estão envolvidas no mecanismo de reação.

3.2 BLENDA COM AMIDO TERMOPLÁSTICO

Considerando que um dos desafios da viabilidade no desenvolvimento e comercialização de materiais biodegradáveis é o custo, o amido entra como uma alternativa interessante, para a combinação deste com outros polímeros, que apresentem custo elevado, reduzindo assim o custo do produto final e melhorando as propriedades

mecânicas comparativamente ao amido e a biodegradabilidade comparativamente ao polímero adicionado.

Filmes de amido são frágeis, levando a propriedades mecânicas inadequadas. Para superar a fragilidade dos filmes costuma-se adicionar plastificantes, como glicerol e sorbitol, que são largamente usados para obtenção de amidos termoplásticos. A adição de plastificantes torna os filmes mais flexíveis, mas reduz a resistência à tração. Estas características têm levado ao desenvolvimento de blendas ou compósitos de modo a melhorar as propriedades funcionais do amido (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006).

Produzir blendas de amido com outros polímeros é um método simples, rápido e barato para superar suas desvantagens (YOKESAHACHART; YOKSAN, 2011).

Arvanitoyannis et al. (1998) produziram blendas de polietileno de baixa densidade e amido de arroz e batata por extrusão e verificaram que quando a adição de amido era superior a 10 %, a biodegradabilidade das blendas era melhorada. Essa melhora ocorreu, pois a presença do amido facilitou a acessibilidade dos micro-organismos ao polímero sintético. Desta maneira, os micro-organismos quebraram as moléculas da matriz polimérica resultando em uma redução do tempo de degradação, porém os fragmentos que restaram após a retirada do amido permanecem no ambiente por muito tempo (KHANNA; SRIVASTAVA, 2005).

Avérous e Fringant (2001) processaram diferentes formulações de amido termoplástico de trigo e diferentes poliésteres biodegradáveis: policaprolactona (PCL), poliésteramida (PEA), poli(butileno succinato-*co*-adipato) (PBSA) e poli(butileno adipato-*co*-tereftalato) (PBAT). Os autores verificaram que a associação de poliéster com o amido termoplástico faz com que haja diminuição da retração após a injeção independente do poliéster testado e a formulação de amido termoplástico. Uma vez que esta redução na retração é importante mesmo em baixa concentração de poliéster (10 % em massa), os autores consideram que a adição de poliéster biodegradável na formulação do amido termoplástico age como um melhorador de processamento.

Blendas de amido termoplástico e poli(butileno succinato) modificado foram estudadas por Zeng e colaboradores (2011). O poli(butileno succinato) foi modificado com o intuito de melhorar a miscibilidade entre os dois componentes. Em termos de propriedades mecânicas as blendas apresentaram maior resistência à tração alcançando valores comparáveis ao polietileno e polipropileno. Medidas de ângulo de contato indicaram a redução da hidrofobicidade da blenda

em comparação com o amido termoplástico. Com relação à absorção de água ocorreu a redução com a introdução do poli(butileno succinato) modificado ao amido, confirmando os dados obtidos nas medidas de ângulo de contato.

Reis et al. (2008) obtiveram, através da técnica de *casting*, filmes da blenda de poli(hidroxibutirato-co-hidroxicvalerato) e amido de milho (até 50 %). A adição de amido reduziu as propriedades mecânicas, sendo que os menores valores foram encontrados nas blendas com maiores percentagens de amido. Através da análise dos espectros de infravermelho verificaram que não ocorreu nenhuma interação intermolecular após a introdução do amido.

Kim et al. (1998) produziram blendas de PLA/ATp, sendo a matriz de PLA. Através da análise dos resultados obtidos por calorimetria diferencial de varredura e as observações através de microscopia eletrônica de varredura observaram que a blenda era imiscível. A resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram com o aumento da quantidade de amido. Por outro lado, no que se refere às características higroscópicas, observaram que a absorção de água foi maior nas blendas com maiores proporções de amido.

As propriedades térmicas, mecânicas e a morfologia de blendas de PLA/ATp variando de 0 à 100 % (em peso de amido) foi objeto de estudo de Martin e Avérous (2001) que também avaliaram o efeito da adição de plastificantes ao PLA puro. A adição de plastificantes ao PLA reduziu sua fragilidade, com redução do módulo elástico e diminuição das temperaturas de transição térmica. Para a blenda, a T_g foi dependente da composição, indicando um pequeno grau de miscibilidade entre os componentes da blenda, no entanto as características mecânicas diminuíram drasticamente com a diminuição na concentração de PLA.

Yokesahachart e Yoksan (2011) estudaram a obtenção de amido termoplástico, sendo o amido uma mistura de amido de mandioca e *mung bean starch* (70:30 em peso) com adição de glicerol e água como plastificante e moléculas anfifílicas (*tween* 60, ácido linoleico ou zeína) como aditivos para posteriormente produzir blendas com PLA (0-70 % em peso). A adição das moléculas anfifílicas melhorou a processabilidade e a flexibilidade do PLA. A processabilidade da blenda foi melhorada com a adição do PLA, sendo mais acentuada quanto maior a quantidade de PLA. A presença do PLA também aumentou os valores de tensão medidos no ensaio de tração e produziu materiais mais opacos. A melhor processabilidade pôde ser comprovada pelo ensaio de

índice de fluidez, no qual as blendas com maior quantidade de PLA apresentaram maior índice de fluidez.

Wang, Sun e Seib (2001) usaram pequenas quantidades de metileno difenil diisocianato (MDI) para melhorar a interface da blenda PLA e amido. Blendas com MDI apresentaram propriedades mecânicas melhoradas quando comparadas com as blendas sem MDI o que foi associado à ação do compatibilizante (MDI). Através da análise das imagens de microscopia concluíram que ocorreu a redução da tensão interfacial entre as duas fases. Por outro lado, o uso de compatibilizante não influenciou na absorção de água das blendas que não mostraram diferença entre si.

3.3 RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES

Utilizar o método de deposição de recobrimento ou filmes finos sobre superfícies com a finalidade de melhorar as propriedades do produto final pela escolha de um material com propriedades adequadas para suprir as deficiências do material base é de grande interesse.

Uma técnica possível de ser aplicada utiliza a via aquosa pela imersão do material em solução que contenha a molécula para o recobrimento. Assim, quando há evaporação do solvente, é formada uma camada por toda a superfície do material. Para a produção de um composto com multicamadas são feitas múltiplas imersões do material no solvente contendo as moléculas solubilizadas (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

O recobrimento de filmes de amido de milho com alto teor de amilose, por imersão em uma solução de zeína, foi estudado por Ryu e colaboradores (2002). Os filmes de amido foram obtidos por *casting* utilizando 20 % de sorbitol como plastificante. Avaliando as propriedades físicas dos filmes de amido e de zeína em separado e de amido recoberto com zeína, verificou-se que nas medidas de resistência à tração, os filmes recobertos se mostraram mais resistentes e flexíveis que os filmes em separado e houve redução da solubilidade em água, uma vez que a zeína usada para recobrimento é mais hidrofóbica que o amido.

Da Róz et al. (2010) trabalharam com filmes de celulose e adsorveram na superfície destes uma fina camada de quitosana pelo método de spin-coating, com o intuito de avaliar a eficiência deste método. O filme de celulose sofreu oxidação para a formação, na

superfície, de cargas negativas que serviram como sítios de ancoragem para a adsorção de quitosana carregada positivamente via interações eletrostáticas.

Na pesquisa desenvolvida por Behnisch et al. (1998), filmes de amido de milho e batata produzidos por extrusão foram recobertos por polimerização a plasma de hexametildisilazano e hexametildisiloxano. As medidas de ângulo de contato dos filmes recobertos foram maiores, independente do líquido usado e conseqüentemente a energia de superfície foi menor, indicando que o recobrimento desenvolveu caráter hidrofóbico para a superfície. Outra característica interessante foi que o recobrimento não alterou a biodegradabilidade dos filmes.

Thiré et al. (2004) recobriram filmes de amido com uma fina camada por meio de polimerização através de plasma frio. Os monômeros utilizados para a polimerização por plasma foram 1-buteno e 1,3-butadieno. Após o recobrimento, os filmes recobertos apresentaram redução de até 80 % na absorção de água e a hidrofobicidade decorrente da camada superficial foi comprovada por medidas de ângulo de contato, o qual sofreu aumento com o recobrimento.

Filmes de amido de mandioca foram recobertos com quitosana e estudados por Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006). Eles produziram os filmes por *casting* e os recobriram com um equipamento de recobrimento automático para então avaliar as propriedades físicas e mecânicas. Com o aumento da concentração de quitosana, as propriedades mecânicas foram alteradas, resultando em um aumento da tensão e módulo com conseqüente redução do alongamento. A resistência na direção do recobrimento foi maior do que na direção transversal devido à força aplicada durante o processo de recobrimento. Após o recobrimento, a absorção de água, molhabilidade e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes foram reduzidas devido ao caráter mais hidrofóbico da quitosana.

Não só o recobrimento de superfícies poliméricas, mas também de alimentos tem sido o foco de várias pesquisas. Assis e Leoni (2003) aplicaram coberturas comestíveis de quitosana em maçãs com o intuito de avaliar o comportamento do revestimento. Maçãs gala foram cortadas ao meio e revestidas por nebulização (utilizando spray) ou por imersão em solução de quitosana (20 g.L⁻¹). Após a secagem os filmes apresentaram boa aderência e ausência de coloração (estavam transparentes). Por imagens de microscopia de força atômica constataram que os filmes apresentavam certa porosidade residual e a espessura variou ao longo do fruto, porém não ultrapassando 1,5 mm.

Avaliando a capacidade protetora das coberturas, os frutos revestidos perderam menos massa ao longo de 10 dias de estocagem quando comparados aos frutos sem revestimento. O caráter antifúngico da quitosana foi avaliado qualitativamente (a partir de fotografias) mostrando a boa ação antifúngica, uma vez que as faces não recobertas apresentaram proliferação de fungos a partir do quinto dia.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As etapas utilizadas para preparação das blendas, obtenção dos laminados, recobrimento e técnicas utilizadas na caracterização são apresentadas no fluxograma da Figura 8.

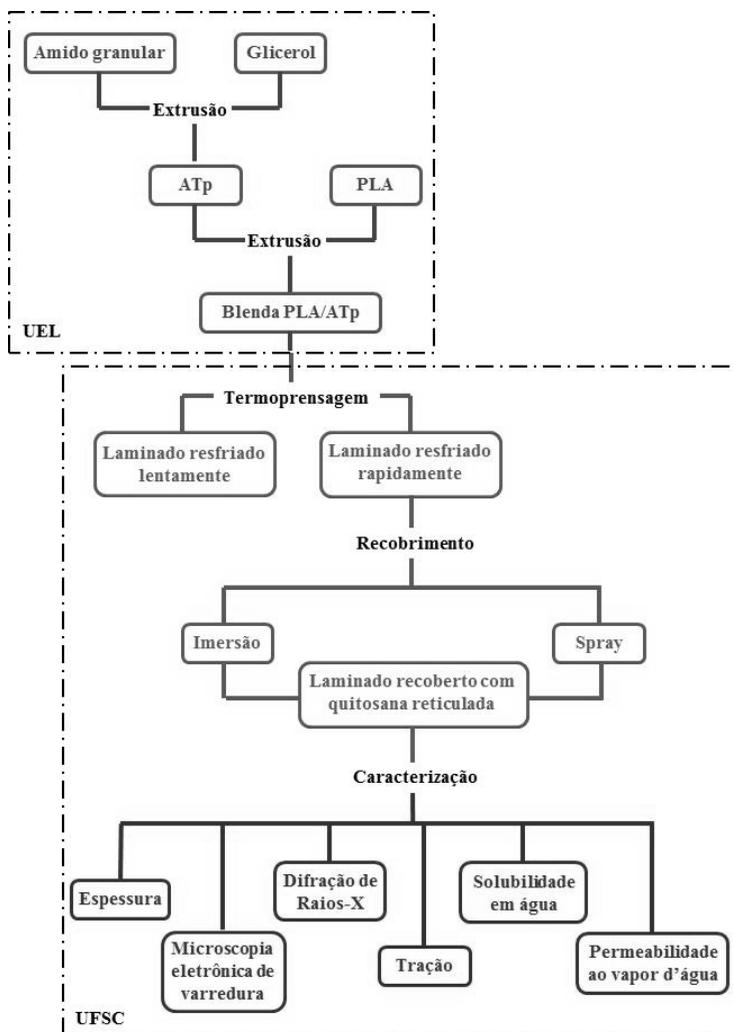


Figura 8 – Fluxograma do procedimento experimental.

4.1 OBTENÇÃO DAS BLENIDAS DE PLA/ATp

O amido de mandioca (*Manihot esculenta*) foi fornecido pela Indemil (AmidoMani - Diadema SP, Brasil), com teor de amilose entre 20 e 25 % e umidade de 12 %. O poli(ácido láctico) (PLA) foi fornecido pela empresa Cargill (INGEO™ 2002D - lote XA1428B122). O glicerol utilizado como plastificante foi fornecido pela Dinâmica, Brasil.

O amido termoplástico foi preparado nas composições de 0,25 g e 0,30 g de glicerol para 1,0 g de amido. A mistura prévia foi extrudada numa extrusora monorroscas, marca BGM (modelo EL-25, Brasil), com L/D igual a 30, na temperatura de 120 °C e rotação de 35 rpm para formação de *pellets*.

Em seguida, *pellets* de ATp e PLA foram misturados e extrudados na extrusora com as mesmas características descritas anteriormente, na temperatura de 150 °C, obtendo a blenda com composição de 30/70 (m/m) de PLA/ATp. Sendo a blenda com ATp na proporção de 0,25 g de glicerol/g de amido denotada por B25 e a blenda com ATp na composição de 0,30 g de glicerol/g de amido denotada por B30.

Tanto os *pellets* de ATp quanto a blenda de PLA/ATp foram preparados no Grupo de Pesquisa de Biofilmes do Departamento de Ciência e Tecnologia em Alimentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Desta maneira, a formulação da blenda PLA/ATp (30/70) foi definida de acordo com um trabalho anterior do grupo (MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012).

4.2 PRODUÇÃO DOS LAMINADOS DAS BLENIDAS DE PLA/ATp

Pellets das blendas B25 e B30 foram prensados em uma termoprensa hidráulica marca Schulz PHS à 150 °C.

Cada laminado foi produzido a partir de 15 g de *pellets* depositados entre duas placas de alumínio, intercaladas com folhas de acetato de celulose para evitar adesão do laminado ao alumínio. Inicialmente efetuou-se uma pré-prensagem sob pressão de 1,3 MPa durante 2 s, seguida de 2,6 MPa por mais 2 s.

4.2.1 Resfriamento das Blendas

Após a prensagem, tanto os laminados da blenda B25, quanto B30 passaram por dois métodos de resfriamento, chamados durante o trabalho de resfriamento rápido e lento.

No resfriamento rápido o laminado foi retirado da prensa, após a liberação da pressão, e colocado sobre a bancada para o resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Enquanto que, no resfriamento lento, o laminado foi mantido na prensa, sob pressão, após o desligamento do sistema de aquecimento até que a temperatura da prensa atingisse a temperatura ambiente, fazendo com que o laminado resfriasse juntamente com as placas da prensa.

Traçou-se então, um gráfico do decaimento da temperatura em função do tempo para cada procedimento de resfriamento (Figura 9) e a partir da regressão linear da região inicial do resfriamento calculou-se o coeficiente angular que se refere à taxa de resfriamento inicial.

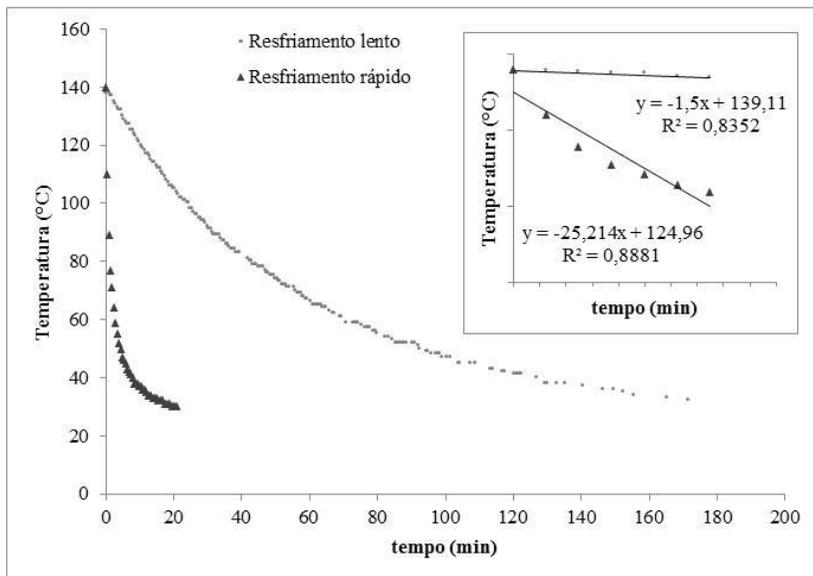


Figura 9 – Gráfico do decaimento da temperatura em função do tempo, durante o resfriamento rápido e lento.

4.3 RECOBRIMENTO DOS LAMINADOS COM QUITOSANA RETICULADA

Para efetuar o recobrimento dos laminados da blenda PLA/ATp, preparou-se duas soluções de quitosana com concentrações de 0,1 % e 0,5 % (m/v).

As soluções foram preparadas pela dissolução da quitosana (Sigma Aldrich, média massa molar, GD = 75 - 85 %) em solução de ácido acético 1 % (v/v) sob agitação magnética durante 24 h. A solução foi então, filtrada a vácuo, para remoção de material insolúvel.

A solução do agente reticulante foi preparada pela dissolução de 0,5 % (v/v) de glutaraldeído em água destilada, sendo esta a única concentração utilizada em todos os métodos.

Para o estudo do recobrimento, utilizaram-se apenas os laminados obtidos por resfriamento rápido, pois estes laminados levaram menor tempo para serem obtidos.

Como comparação, foi trabalhado com dois métodos para o recobrimento dos laminados de PLA/ATp com quitosana e posterior reticulação, sendo um com o auxílio de um spray e o outro por imersão.

4.3.1 Recobrimento com Spray

No processo de recobrimento por spray cada superfície do laminado foi aspergida com a solução de quitosana, seguida da aspersão da solução de glutaraldeído. Para eliminação do solvente o laminado foi mantido sob fluxo de ar quente durante 1 min 30 s. Quando este procedimento foi realizado apenas uma vez as amostras foram denominadas laminados com uma camada de recobrimento, quando repetiu-se o procedimento, denominou-se laminado com duas camadas de recobrimento.

Para este método a solução de quitosana depositada sobre os laminados foi de 0,1 %, considerando que a viscosidade da solução de quitosana 0,5 % impossibilitou a aspersão por spray. Para reticulação da quitosana foi utilizada solução de glutaraldeído 0,5 %.

4.3.2 Recobrimento por Imersão

A imersão completa do laminado na solução de quitosana favorece a solubilização do amido, um dos componentes da blenda. Para minimizar este efeito de solubilização, o processo de imersão consistiu na imersão de cada uma das superfícies do laminado na solução aquosa de quitosana e posteriormente na solução de glutaraldeído. Para a etapa de eliminação do solvente a face do laminado foi mantida sob um fluxo de ar quente por 1 min 30 s. Da mesma forma que no método por spray, na imersão o procedimento foi realizado uma e duas vezes denominando-se os laminados como uma e duas camadas de recobrimento, respectivamente.

Neste procedimento foram utilizadas soluções de quitosana de 0,1 % ou 0,5 % e solução de glutaraldeído de 0,5 %.

Os laminados recobertos com quitosana e posterior reticulação foram mantidos sob temperatura ambiente e exaustão de ar durante 24 h, para evaporação do solvente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS OBTIDOS

Os ensaios descritos a seguir foram realizados com os laminados das blendas recobertos com camadas de quitosana reticulada, obtidos pelos diferentes procedimentos para avaliação das características físico-químicas e propriedades mecânicas do produto final. Foram avaliados também os laminados das blendas sem recobrimento (obtidos por diferentes taxas de resfriamento) para comparação.

4.4.1 Análise Subjetiva

Para fazer uma avaliação subjetiva dos laminados empregaram-se os parâmetros estabelecidos por Gontard (1991).

As características avaliadas foram: continuidade (ausência de ruptura e fratura após o processamento), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis, bolhas de ar visíveis a olho nu ou zonas de

opacidade), manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura) e aparência geral.

4.4.2 Espessura

A espessura de todos os laminados foi determinada utilizando um micrômetro digital (Marathon) a partir da média aritmética de 10 medidas em pontos aleatórios de cada laminado.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise morfológica foram obtidas imagens da superfície e fratura dos laminados, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o microscópio (Philips XL-30) do Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica.

Devido às amostras apresentarem baixa condução elétrica, foram inicialmente colocadas sobre suportes metálicos e revestidas com uma delgada película de ouro, utilizando-se um metalizador (Baltec SCD 0005).

Todas as imagens foram obtidas por elétrons secundários. A voltagem e ampliação utilizadas são mostradas em cada imagem obtida.

Apenas os laminados das blendas B25 foram selecionados para microscopia, uma vez que foram considerados representativos dos sistemas estudados.

4.4.4 Difração de Raios-X

Para avaliação da cristalinidade das amostras obtidas por resfriamento lento e rápido, utilizou-se a técnica de difração de Raios-X. Os ensaios foram realizados no difratômetro Philips X'Pert (Holanda) do Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica. Os parâmetros para obtenção dos difratogramas foram: radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e

corrente de 30 mA. A varredura foi feita entre os ângulos $2\theta = 2^\circ$ e 60° , com passo de $0,05^\circ$ com tempo de contagem de 1 s.

Para o cálculo do índice de cristalinidade (IC) seguiu-se a metodologia proposta por Rulland (citado por Sebio, 2003), onde, a partir do difratograma obtido calculou-se a área total (A_T), correspondente à integração da região abaixo da curva até o eixo das abcissas; e pelo traçado de uma linha base delimitando a separação da região cristalina e amorfa do difratograma, calculou-se a área da região amorfa (A_A). A diferença entre a área total e a área amorfa corresponde a área cristalina (A_C). Então, de acordo com a equação (1), calculou-se o índice de cristalinidade.

$$IC = \frac{A_T - A_A}{A_T} \cdot 100 = \frac{A_C}{A_T} \cdot 100 \quad (1)$$

4.4.5 Ensaio de Tração

O ensaio para determinação das propriedades de tração dos laminados foi realizado segundo a norma ASTM D882 (2002). Neste ensaio, o corpo de prova, preso a duas garras pelas extremidades, foi alongado sob velocidade constante até a sua ruptura. A força ou resistência que o material ofereceu a essa deformação foi registrada.

Os laminados termoprensados foram cortados em tiras formando corpos de prova retangulares, com 9,5 mm de comprimento e 12,35 mm de largura, os quais ficaram condicionados em uma câmara com umidade relativa de $58 \pm 5\%$ (solução saturada de brometo de sódio) à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, por pelo menos 40 h antes da realização do ensaio. Foram utilizados dez corpos de prova para cada ensaio. A espessura média de cada laminado foi obtida da medida em três diferentes pontos, no centro (comprimento útil) do corpo de prova, antes do ensaio e expressa como a média aritmética das três medidas.

Os testes de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios (EMIC, modelo DL2000) sob a condição de tração, usando uma célula de carga TRD21 com capacidade máxima de 50 kgf. A distância inicial das garras para os ensaios foi de 50 mm e a velocidade de tração (afastamento das garras) foi de $12,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

A partir das curvas de tensão versus deformação foram determinados os seguintes parâmetros: tensão máxima, deformação e módulo elástico dos laminados.

As propriedades mecânicas só foram medidas para os laminados com duas camadas de recobrimento.

4.4.6 Solubilidade em Água

A solubilidade em água dos laminados foi definida pela quantidade de matéria seca que foi perdida depois de 24 h de imersão em água destilada e determinada em triplicata de acordo com o método utilizado por Irissin-Mangata et al. (2001), com algumas adaptações.

Dois corpos de prova, quadrados de 2 x 2 cm, de cada laminado, foram cortados e pesados (mi_1 e mi_2 , respectivamente). Um foi seco à 70 °C em estufa a vácuo por 24 h e pesado novamente (ms_1) para determinar a percentagem de umidade (U) do laminado, expressa em função da massa inicial do laminado através da equação (2):

$$U = \frac{(mi_1 - ms_1)}{mi_1} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde U é a umidade do laminado (%), mi_1 é a massa inicial da amostra (g) e ms_1 a massa seca final da amostra (g).

O outro laminado foi imerso em erlenmeyer contendo 200 mL de água destilada e mantido em banho à 25 ± 2 °C por 24 h. Após esse período, o laminado restante foi removido e seco à 70 °C em estufa a vácuo por 24 h para determinar a quantidade de massa seca final (ms_2). A solubilidade do laminado (SOL) foi calculada em função da massa seca inicial do laminado através da equação (3):

$$SOL = \frac{((mi_2 - m_a) - ms_2)}{(mi_2 - m_a)} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde os termos: *SOL* denota a solubilidade em água (%), mi_2 a massa inicial da amostra (g), m_a a massa de água calculada a partir da umidade, sendo $(mi_2 - m_a)$ a massa inicial do laminado em base seca e ms_2 a massa seca final da amostra (g).

4.4.7 Permeabilidade ao Vapor d'água

Os laminados foram caracterizados quanto à permeabilidade ao vapor d'água (PVA), por meio do método gravimétrico, segundo a norma ASTM E96 (2000). Este método é baseado no ganho de massa do dessecante colocado no interior da cápsula. As amostras de laminado foram cortadas em moldes circulares e fixadas na abertura superior (50 mm de diâmetro) das cápsulas parcialmente preenchidas com sílica gel (2 % de umidade relativa). Os sistemas foram acondicionados em uma cuba de vidro devidamente vedada, à temperatura ambiente e com umidade relativa controlada (solução saturada de cloreto de sódio, com umidade relativa correspondente à 75 %), criando um gradiente de umidade relativa para a passagem do vapor d'água para o interior da cápsula. Esse ensaio foi feito em triplicata.

Realizaram-se pesagens sucessivas, em intervalos de tempo de 1 h. Então, traçou-se o gráfico de ganho de massa (m , em gramas) em função do tempo de acondicionamento (t , em horas). A região da curva que se ajustou a uma reta por regressão linear (pela equação: $y = bx + a$) está associada a um estado estacionário de transferência de vapor de água através do laminado em análise, onde foi possível determinar o coeficiente angular (m/t) da reta e a permeabilidade ao vapor d'água (PVA) pela equação (4):

$$PVA = \frac{m/t \cdot e}{A \cdot p_s \cdot \left(\frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad (4)$$

Onde e é a espessura média da amostra de laminado (m), A é a área de permeação do laminado (m^2), p_s é a pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio, UR_1 é a umidade relativa no interior da cuba e UR_2 é a umidade relativa no interior da cápsula.

As medidas de espessura dos laminados foram tomadas em 10 diferentes partes do laminado e então calculou-se a média.

4.4.8 Análise Estatística

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %. O processamento dos dados foi realizado utilizando o programa computacional Statistica (Statsoft®).

Para facilitar a apresentação dos resultados em forma de gráficos e tabelas optou-se por utilizar siglas para os diferentes laminados com diferentes procedimentos de recobrimento. Essas notações estão relacionadas na Tabela 1, bem como no fluxograma da Figura 10.

Tabela 1 – Notação para identificação das diferentes amostras de laminados produzidos.

<i>Amostra</i>	<i>Notação</i>
Blenda de PLA/ATp	Blenda
Blenda de PLA/ATp (0,25 g glicerol/1,0 g amido)	B25
Blenda de PLA/ATp (0,30 g glicerol/1,0 g amido)	B30
Blenda obtida com resfriamento lento	RL
Blenda obtida com resfriamento rápido	RR
Blenda com 1 camada de quitosana reticulada por spray (0,1% QT)	S1-1C
Blenda com 2 camadas de quitosana reticulada por spray (0,1% QT)	S1-2C
Blenda com 1 camada de quitosana reticulada por imersão (0,1% QT)	I1-1C
Blenda com 2 camadas de quitosana reticulada por imersão (0,1% QT)	I1-2C
Blenda com 1 camada de quitosana reticulada por imersão (0,5% QT)	I5-1C
Blenda com 2 camadas de quitosana reticulada por imersão (0,5% QT)	I5-2C

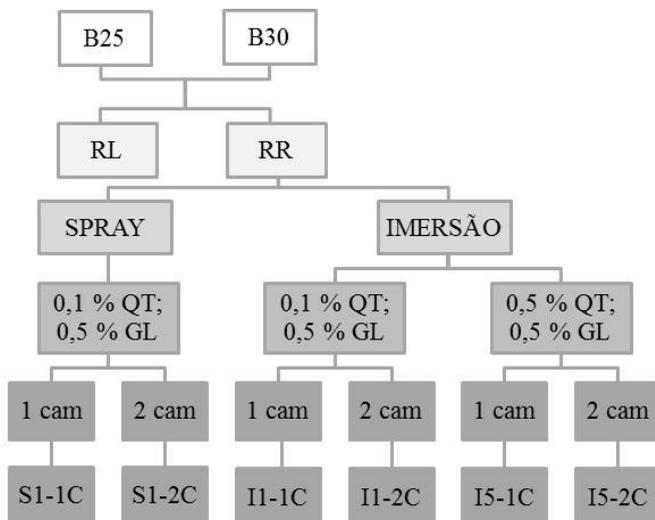


Figura 10 – Esquema de notação para identificação dos laminados produzidos, onde QT e GL denotam quitosana e glutaraldeído, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE SUBJETIVA

Durante a etapa de prensagem, não houve diferença entre as composições da blenda denotadas por B25 e B30, sendo usados os mesmos parâmetros e obtendo laminados de aspectos visuais (macroscópicos) idênticos.

Os laminados submetidos ao resfriamento lento se apresentaram mais translúcidos e mais homogêneos que os laminados resfriados rapidamente.

Ambos os resfriamentos geraram laminados contínuos e com boa manuseabilidade.

Visualmente verificou-se que o recobrimento foi homogêneo, ou seja, recobrindo toda a superfície dos corpos de prova, independente do método utilizado.

5.2 ESPESSURA

5.2.1 Efeito do Resfriamento

A média das espessuras medidas para ambos os laminados (B25 e B30) não foi afetada pelo método de resfriamento de acordo com a análise estatística, conforme mostram os valores da Tabela 2.

Esse comportamento indica que o método de moldagem dos laminados por termoprensagem permitiu um bom controle da espessura dos laminados produzidos.

Tabela 2 – Espessura dos laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.

<i>Amostra</i>	<i>Espessura (mm)</i>
B25	RL 0,87 ± 0,16 ^a
	RR 1,11 ± 0,12 ^a
B30	RL 0,78 ± 0,33 ^a
	RR 0,92 ± 0,06 ^a

Nota: Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey.

5.2.2 Efeito do Método de Recobrimento

Os laminados recobertos com quitosana também foram submetidos à medição de espessura (Tabela 3). Não houve alteração significativa neste parâmetro em função da formulação do amido termoplástico da blenda, da concentração de quitosana, do método de recobrimento e do número de camadas.

Tabela 3 – Espessura dos laminados B25 e B30 resfriados rapidamente sem e com recobrimento com quitosana reticulada, utilizando procedimento de imersão ou spray.

<i>Amostra</i>	<i>Espessura (mm)</i>	
	<i>B25</i>	<i>B30</i>
RR	1,11 ± 0,12 ^{a-A}	0,92 ± 0,06 ^{a-A}
S1-1C	1,15 ± 0,06 ^{a-A}	1,08 ± 0,02 ^{a-A}
S1-2C	1,18 ± 0,13 ^{a-A}	1,06 ± 0,20 ^{a-A}
I1-1C	1,17 ± 0,23 ^{a-A}	1,21 ± 0,21 ^{a-A}
I1-2C	1,19 ± 0,14 ^{a-A}	1,05 ± 0,12 ^{a-A}
I5-1C	1,14 ± 0,05 ^{a-A}	0,97 ± 0,12 ^{a-A}
I5-2C	1,18 ± 0,06 ^{a-A}	1,04 ± 0,15 ^{a-A}

Nota: Média ± erro padrão. Na mesma coluna, letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey. Na mesma linha, letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 11 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos laminados da blenda B25 em cada etapa do recobrimento, sendo dividido cada tipo de tratamento (spray com 0,1 % de quitosana; imersão com 0,1% de quitosana e imersão com 0,5 % de quitosana) em quatro imagens:

- 1) uma camada de quitosana, apenas;
- 2) deposição do glutaraldeído sobre a quitosana, (reticulação) formando uma camada de quitosana reticulada;
- 3) uma camada de quitosana sobre uma camada de quitosana reticulada, já depositada; e
- 4) deposição do glutaraldeído para reticulação da segunda camada de quitosana (duas camadas de quitosana reticulada).

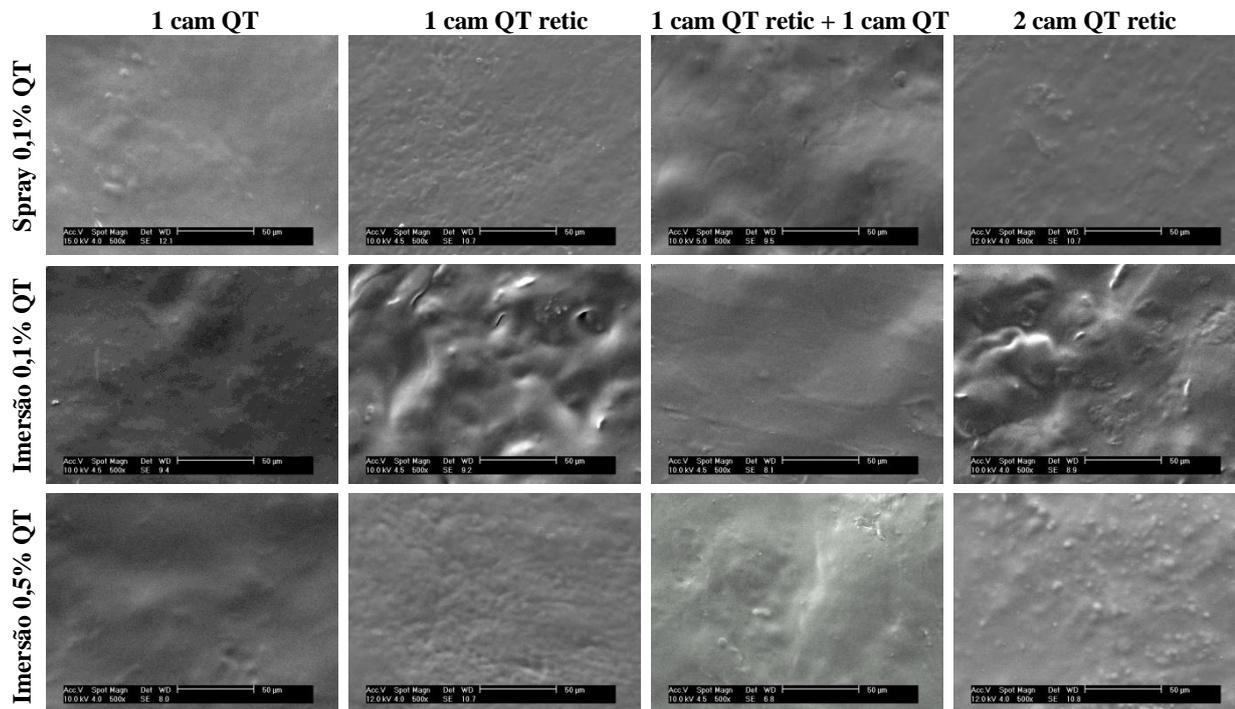


Figura 11 – Imagens de MEV das amostras tratadas por spray com 0,1 % QT (1ª. linha); imersão com 0,1 % QT (2ª. linha) e imersão com 0,5 % QT (3ª. linha). Tipos de recobrimento: 1 camada de quitosana (1ª. coluna); 1 camada de quitosana reticulada (2ª. coluna); anterior mais 1 camada de quitosana (3ª. coluna) e 2 camadas de quitosana reticulada (4ª. coluna).

As imagens apresentadas na Figura 11 sugerem que a deposição de quitosana, independente do procedimento utilizado, recobriu toda a superfície do laminado da blenda, formando um filme contínuo.

Quando se observam as amostras recobertas com quitosana reticulada, uma ou duas camadas (segunda e quarta coluna, respectivamente), verifica-se uma maior irregularidade superficial, quando comparadas às amostras recobertas apenas com quitosana (coluna um e três, respectivamente). Este aspecto deve-se, provavelmente, ao efeito da reticulação das cadeias de quitosana causando o aumento da rugosidade da superfície. Característica essa verificada independentemente do número de camadas.

Monteiro Jr e Airoidi (1999) estudaram o processo de reticulação de géis de quitosana com glutaraldeído e a partir das imagens de MEV para amostras de quitosana natural e quitosana reticulada constataram que a quitosana natural apresentou uma superfície mais regular, com aspecto fibroso e tamanho de partícula maior que a quitosana reticulada, cuja superfície era irregular com alguns buracos e as partículas estavam menores e mais compactas.

Essa diferença na superfície dos laminados pode ser mais claramente visualizada na Figura 12, referente a blenda de PLA/ATp sem recobrimento (B25), evidenciando o aspecto liso da superfície, a qual contrasta com as superfícies rugosas dos laminados recobertos com uma e duas camadas de quitosana reticulada, tanto pelo método de spray quanto pelo método de imersão.

É possível notar também que as amostras recobertas pelo método de imersão (0,1% QT), Figura 12 (d) e (e), se apresentaram mais rugosas superficialmente que as outras amostras recobertas. Isso se deve ao fato da concentração da solução de quitosana utilizada para fazer o recobrimento ter sido menor, acarretando em maior penetração de água (contida na solução) na matriz de amido do laminado. Fato este não verificado para as amostras recobertas pela mesma concentração de quitosana pelo método de spray, no qual o tempo de contato entre a solução e o laminado foi menor.

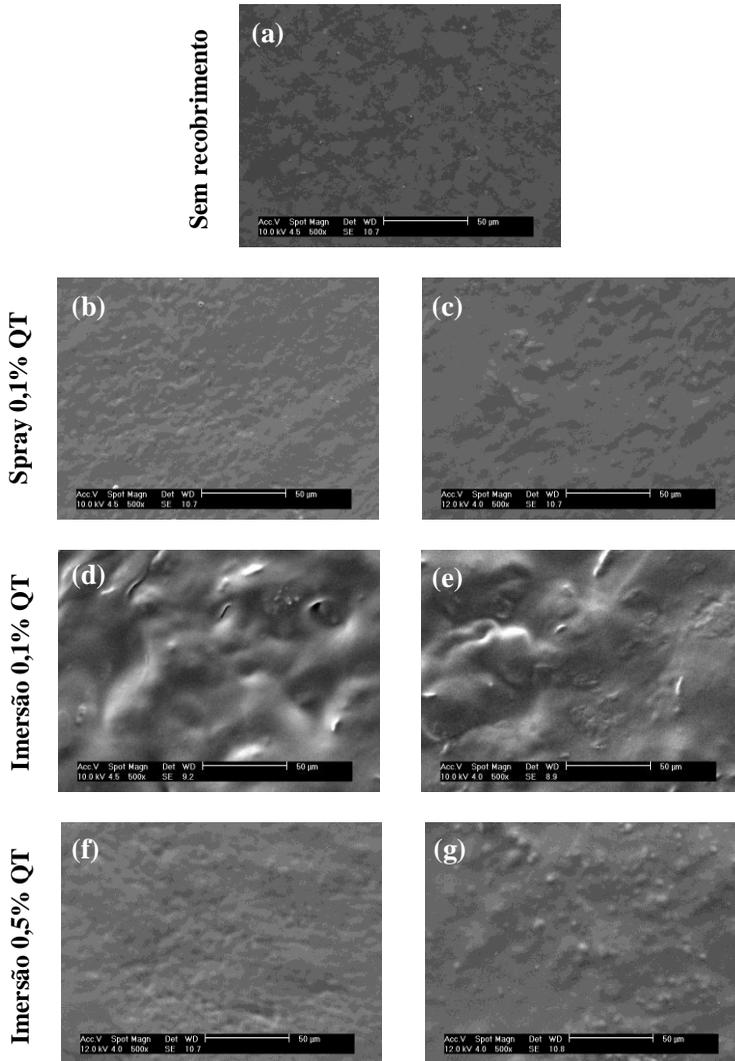


Figura 12 – Imagens de MEV das superfícies dos laminados da blenda sem recobrimento (a); com uma e duas camadas de quitosana reticulada por: spray 0,1% QT ((b), (c)); imersão 0,1% QT ((d), (e)); imersão 0,5% QT ((f), (g)).

A Figura 13 mostra as imagens de fratura de um laminado da blenda B25 resfriado rapidamente, sem recobrimento e o mesmo laminado imerso em clorofórmio por 24 h. A imersão em clorofórmio (não solvente do amido) solubilizou o PLA e dessa maneira foi possível evidenciar os espaços anteriormente ocupados pelo mesmo na blenda (Figura 13 (b)), sugerindo a imiscibilidade da blenda, ou seja, domínios de PLA na matriz de amido termoplástico.

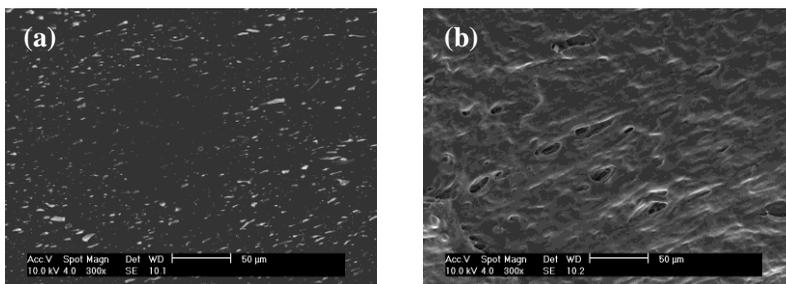


Figura 13 – Imagens de MEV da fratura da blenda B25 sem recobrimento (a); imersa em clorofórmio por 24 h (b).

Martin e Avérous (2001) avaliaram a morfologia de blendas de PLA/ATp (ATp em maior quantidade) extrudadas e posteriormente injetadas, fazendo o ataque com clorofórmio para evidenciar as regiões onde se encontrava PLA. Nas áreas onde antes havia PLA aparecem vazios, identificando que o ATp forma uma fase contínua, enquanto o PLA uma fase separada e irregular (grosseira). Pela identificação desta separação de fase os autores afirmam a imiscibilidade da blenda, a qual pode gerar mudanças indesejáveis nas propriedades mecânicas.

Huneault e Li (2007) estudaram blendas de PLA/ATp utilizando PLA com e sem enxerto com anidrido maleico. Na preparação das amostras para MEV, utilizaram ácido clorídrico para atacar o ATp e desta forma melhorar o contraste das imagens. Enquanto as regiões de ATp nas blendas não modificadas eram maiores e irregulares (tamanho de partícula entre 5 e 30 μm), nas blendas modificadas essas regiões eram bem menores (1 - 3 μm) e encontravam-se homoganeamente distribuídas. Esse fato faz com que os autores comprovem a ação compatibilizante do anidrido maleico em blendas de

PLA/ATp. Esta modificação também afetou as propriedades mecânicas, melhorando a ductilidade.

Para avaliar a influência do resfriamento nas características morfológicas das blendas foram feitas imagens da fratura dos laminados sem recobrimento e posteriormente dos laminados imersos em clorofórmio por 24 h. Essas imagens são apresentadas na Figura 14.

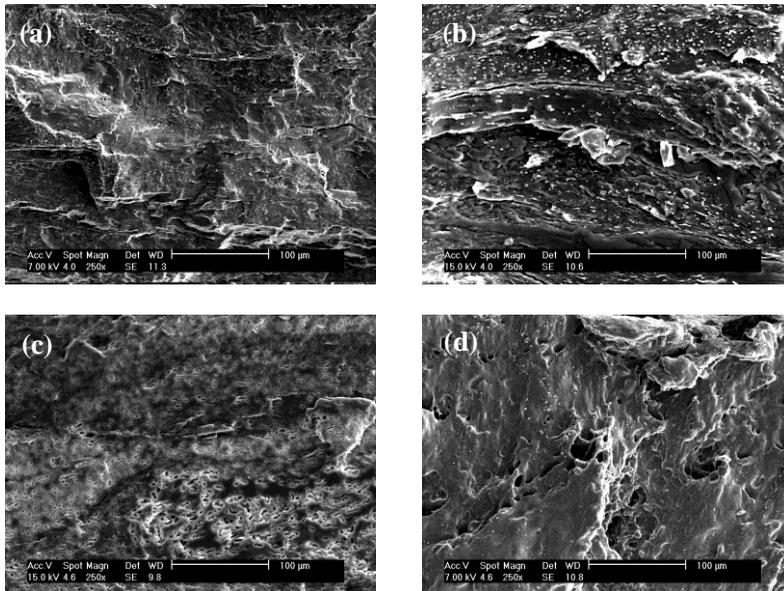


Figura 14 – Imagens de MEV da fratura da blenda B25 (a) resfriadas lentamente e (b) rapidamente. Essas mesmas amostras foram imersas em clorofórmio por 24 h, sendo (c) resfriadas lentamente e (d) rapidamente.

A partir das imagens apresentadas na Figura 14 é possível avaliar a distribuição dos domínios de PLA na matriz de ATp. Quando o laminado sofre resfriamento rápido (Figura 14 (b) e (d)), o material permanece menos tempo a temperaturas mais elevadas. Este fato gera uma distribuição heterogênea dos domínios e em alguns casos vazios maiores no interior, quando comparado aos laminados resfriados lentamente.

Na Figura 14 (c) visualizam-se os menores domínios e a melhor distribuição dos mesmos, o que conseqüentemente gerou laminados com

propriedades mecânicas e de barreira melhores que os resfriados rapidamente, segundo os testes realizados nesta pesquisa.

Pelas imagens da Figura 15 pode-se visualizar a presença de vazios na fratura do laminado resfriado rapidamente (Figura 15 (b)), os quais não aparecem na amostra resfriada lentamente (Figura 15 (a)). A justificativa pode ser devido ao fato de que durante a termoprensagem, vazios tenham sido formados pela água contida no interior da blenda, que com o aumento da temperatura mudou de estado físico, resultando no vazio percebido na micrografia, ou pela dissolução de gases durante a moldagem do material fundido. O que não ocorreu no resfriamento lento, uma vez que as moléculas de água ou gases foram difundidas para o exterior do filme ou homogeneamente dispersas, formando um laminado homogêneo. Esta observação pode justificar alguns resultados encontrados.

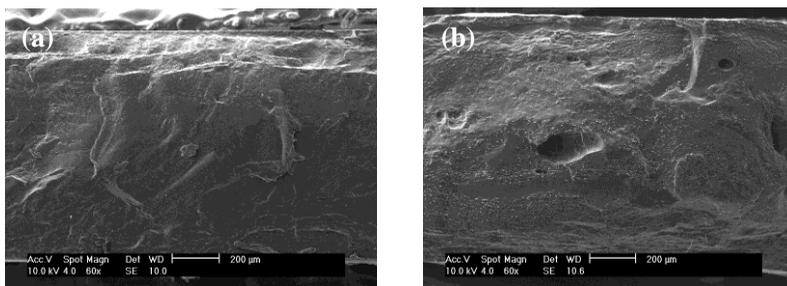


Figura 15 – Imagens de MEV da fratura da blenda B25 (a) resfriada lentamente; (b) resfriada rapidamente.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

5.4.1 Efeito do Resfriamento

Os difratogramas resultantes do ensaio de difração de Raios-X para os laminados das blendas B25 e B30 resfriados lentamente e rapidamente são mostrados na Figura 16.

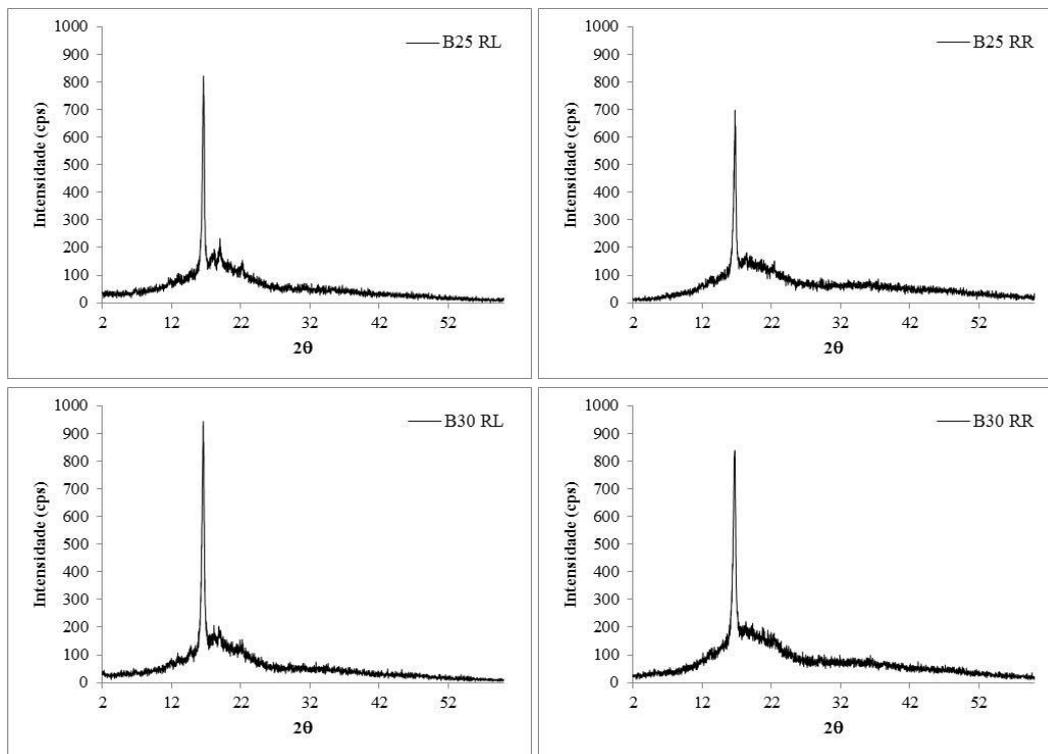


Figura 16 – Difratoograma de Raios-X dos laminados B25 e B30 resfriados lentamente e rapidamente.

Todas as amostras avaliadas apresentaram padrões de Raios-X parecidos, sendo o pico mais intenso encontrado em torno de $16,6^\circ$. Segundo os estudos de Rezende e Duek (2003) e também de Almeida (2010), o pico em aproximadamente 17° é referente à presença de região cristalina no PLA.

Com a mudança do resfriamento lento para rápido observa-se a diminuição da altura destes picos, tanto para a blenda B25, quanto para a B30.

A partir dos difratogramas obtidos foi possível calcular os índices de cristalinidade das amostras estudadas (Tabela 4).

Tabela 4 – Índice de cristalinidade dos laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.

<i>Amostra</i>	<i>IC (%)</i>	
B25	RL	39,0
	RR	32,2
B30	RL	39,6
	RR	31,3

Os valores de índice de cristalinidade dos laminados das blendas B25 e B30 foram muito parecidos. O índice de cristalinidade só foi maior para os laminados submetidos ao resfriamento lento, quando comparados aos laminados resfriados rapidamente.

Este comportamento era esperado uma vez que a taxa de resfriamento do polímero a partir da sua temperatura de fusão tem grande influencia na cristalinidade, pois durante o processamento de um termoplástico semicristalino, os cristais da fase cristalina se formam no período de resfriamento da fase fundida, sendo favorecida a ocorrência de uma maior organização das regiões cristalinas quando a taxa de resfriamento é menor.

Sarasua et al. (2005) estudaram vários *grades* de PLA a partir da formação de chapas por moldagem por compressão e solidificação sob três condições diferentes: choque térmico em água, resfriamento ao ar e resfriamento entre as placas do molde após desligar o sistema de aquecimento. A partir das curvas de DSC os autores calcularam a

crystalinidade das chapas e verificaram que as amostras que foram resfriadas entre as placas do molde alcançaram cristalinidades maiores (40 – 50 %), enquanto as amostras resfriadas ao ar obtiveram cristalinidade de 10 – 25 % e as amostras resfriadas em água tiveram os menores valores de cristalinidade, 7 %.

Salmoria et al. (2008) estudaram a cristalinidade de corpos de prova de polipropileno injetados em moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio e aço. O fluido de resfriamento utilizado foi a água em três temperaturas diferentes, 15, 32 e 75 °C. Independente do molde utilizado, os autores observaram o aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura do molde, sendo alcançada uma cristalinidade de 87,6 % para o molde de epóxi/alumínio com temperatura de 75 °C. Isso ocorreu pelo fato do molde em maior temperatura proporcionar menores taxas de resfriamento facilitando assim o aumento do grau de cristalinidade.

5.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

5.5.1 Efeito do Resfriamento

Os laminados com diferentes procedimentos de resfriamento, que foram avaliados mecanicamente através de ensaios de tração, apresentaram diferenças significativas nas propriedades quando comparados entre si, de acordo com os dados da Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico para os laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.

<i>Amostra</i>	<i>Tensão Máxima (MPa)</i>	<i>Deformação na Ruptura (%)</i>	<i>Módulo Elástico (MPa)</i>	
B25	RL	$2,7 \pm 0,4^c$	$9,8 \pm 1,6^a$	$130,6 \pm 19,8^c$
	RR	$1,7 \pm 0,1^b$	$19,2 \pm 2,2^b$	$59,8 \pm 9,3^b$
B30	RL	$1,5 \pm 0,3^b$	$14,1 \pm 4,2^{a,b}$	$49,9 \pm 18,3^{a,b}$
	RR	$1,0 \pm 0,1^a$	$17,2 \pm 6,1^b$	$31,8 \pm 7,2^a$

Nota: Média \pm erro padrão. Na mesma coluna, letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey.

Tanto para as blendas B25 quanto B30 o comportamento em relação às propriedades de tração foi análogo, pois houve aumento da tensão e módulo com consequente diminuição da deformação quando os laminados foram resfriados lentamente.

No entanto, menores valores foram obtidos para as blendas com maior percentagem de plastificante (B30). Isso pode ser explicado pela maior flexibilidade do polímero devido à presença das moléculas de plastificante entre as de polímero, diminuindo assim as forças de interação entre as cadeias de amido, facilitando a deformação.

Alves et al. (2007) estudaram o efeito do glicerol em filmes de amido de mandioca e encontraram resultados que condizem com os obtidos no presente trabalho, com o aumento da concentração do glicerol, a deformação na ruptura aumentou, ao contrário da tensão e do módulo que sofreram redução.

Com relação ao processo de resfriamento, a lenta redução da temperatura durante o resfriamento gerou laminados com maior índice de cristalinidade e consequentemente maior resistência e menor flexibilidade que os laminados resfriados rapidamente. A presença de vazios nos laminados resfriados rapidamente (conforme verificado na Figura 15 (b)) também influenciou no comportamento mecânico, reduzindo a tensão máxima.

Comportamento análogo, relacionado à relação da cristalinidade com o tempo de resfriamento foi discutido por Rabello e Wellen (2008) na cristalização do PET, mostrando a influência do grau de cristalinidade com as propriedades macroscópicas. Analisando as propriedades mecânicas das suas amostras, os autores verificam que a cristalinidade apresentou aumentos acentuados com o tempo de cristalização das amostras, resultados esses devidos ao maior empacotamento molecular, que gerou um aumento progressivo na resistência a tração, no módulo elástico e uma redução na deformação.

5.5.2 Efeito do Método de Recobrimento

Comparando as propriedades de tração das blendas B25 e B30 (Tabela 6), nota-se que os laminados com menor concentração de plastificante no amido termoplástico apresentaram uma maior rigidez e tenacidade que os laminados com 0,30 g de glicerol/g de amido. Este desempenho está associado ao maior grau de plastificação do laminado B30, conforme discutido anteriormente.

Tabela 6 – Valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico para os laminados B25 e B30 resfriados rapidamente sem recobrimento e recobertos com quitosana reticulada, pelo procedimento de spray ou imersão.

<i>Amostra</i>	<i>Tensão Máxima (MPa)</i>		<i>Deformação na Ruptura (%)</i>		<i>Módulo Elástico (MPa)</i>	
	B25	B30	B25	B30	B25	B30
RR	1,7 ± 0,1 ^{a-B}	1,0 ± 0,1 ^{a-A}	19,2 ± 2,2 ^{c-A}	17,2 ± 6,1 ^{b-A}	59,8 ± 9,3 ^{a-B}	31,8 ± 7,2 ^{a-A}
S1-2C	3,7 ± 0,5 ^{c-B}	1,6 ± 0,2 ^{b-A}	2,6 ± 0,5 ^{a-A}	9,1 ± 1,8 ^{a-B}	421,6 ± 22,5 ^{d-B}	71,5 ± 14,0 ^{b-A}
II-2C	2,8 ± 0,4 ^{b-B}	1,6 ± 0,2 ^{b-A}	5,5 ± 1,4 ^{b-A}	10,4 ± 1,7 ^{a-B}	213,8 ± 55,7 ^{b-B}	66,5 ± 13,0 ^{b-A}
I5-2C	4,3 ± 0,2 ^{d-B}	1,8 ± 0,2 ^{b-A}	3,6 ± 0,3 ^{a,b-A}	7,3 ± 1,2 ^{a-B}	314,2 ± 13,2 ^{c-B}	93,1 ± 9,7 ^{c-A}

Nota: Média ± erro padrão. Na mesma coluna, letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey. Na mesma linha, para cada parâmetro, letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey.

Comparando o efeito do recobrimento, observou-se que os laminados com recobrimento de quitosana reticulada apresentaram maiores tensões e módulos, e menores alongamentos, do que os laminados sem recobrimento. Este comportamento pode ser associado ao efeito da reticulação, uma vez que a reticulação da camada de recobrimento une as cadeias covalentemente, reduzindo a flexibilidade do corpo de prova.

Resultados de Kittur, Kumar e Tharanathan (1998) com filmes de quitosana produzidos por *casting* mostraram que após a reticulação dos filmes houve um decréscimo de 18 % no alongamento e um aumento de 33 % na tensão.

Para os laminados B30, em geral, não houve mudança significativa na tensão e na elongação na ruptura em função do método utilizado no recobrimento. Entretanto, observou-se que a deposição da camada por imersão usando 0,5 % de quitosana (I5-2C) produziu materiais mais rígidos, isto é, houve um aumento do módulo elástico quando comparados com os materiais onde se utilizaram outros métodos de recobrimento.

Por outro lado, nas blendas obtidas B25 observou-se mudança significativa nas propriedades mecânicas em função do método utilizado no recobrimento. Por exemplo, os laminados em que se utilizou o recobrimento com spray apresentaram uma diminuição de 86 % na deformação e um aumento de 605 % no módulo com relação aos laminados sem recobrimento. Maiores tensões foram encontradas para imersão (I5-2C) onde o aumento foi de 153 %.

5.6 SOLUBILIDADE EM ÁGUA

5.6.1 Efeito do Resfriamento

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de solubilidade, referentes aos laminados com resfriamento lento e rápido.

Tabela 7 – Solubilidade em água dos laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.

<i>Amostra</i>	<i>Solubilidade (%)</i>
B25	RL 32,80 ± 1,83 ^{a,b}
	RR 33,65 ± 1,26 ^{a,b}
B30	RL 32,00 ± 0,16 ^a
	RR 35,24 ± 0,71 ^b

Nota: Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey.

Os resultados indicam que o aumento na concentração de glicerol (de 0,25 para 0,30 g/g de amido) não provocou alterações significativas na percentagem de material solúvel dos laminados. Entretanto, na blenda com 0,30 g de glicerol/ g de amido, o resfriamento lento foi significativamente menor em relação ao resfriamento rápido (Figura 17).

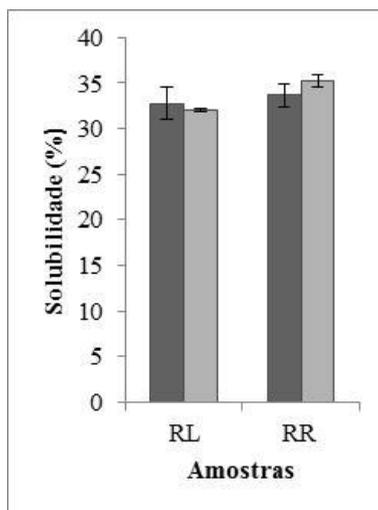


Figura 17 – Solubilidade em água dos laminados B25 (■) e B30 (■) obtidos por resfriamento lento ou rápido.

Não foi possível visualizar uma diferença significativa entre os laminados B25 e B30 provavelmente porque os laminados B25 apresentaram desvios padrões grandes quando comparados com as amostras B30.

Já para as amostras B30, avaliando o resfriamento, a solubilidade foi menor para os laminados resfriados lentamente, uma vez que estes são mais cristalinos.

Bertuzzi, Armada e Gottifredi (2007) obtiveram filmes de amido com alto teor de amilose a partir de um método de pré-tratamento alcalino do amido para redução da temperatura de gelatinização. Pela correlação dos dados obtidos para cristalinidade e solubilidade em água, os filmes com maior tempo de pré-tratamento se apresentaram mais cristalinos e conseqüentemente menos solúveis em água que os filmes tratados durante menos tempo.

5.6.2 Efeito do Método de Recobrimento

Analisando os dados de solubilidade em água da Figura 18, verificou-se que com o recobrimento ocorreu uma redução significativa da solubilidade, sendo esta redução independente do método de recobrimento, da concentração de quitosana e do número de camadas de recobrimento utilizados. A justificativa para esse comportamento está relacionada com a reticulação das cadeias macromoleculares de quitosana que recobrem o laminado de PLA/ATp formando uma barreira que reduz a solubilização do amido. Além disso, a quitosana é mais hidrofóbica que o amido e favorece o decréscimo da solubilidade em relação ao laminado sem tratamento.

Thiré et al. (2004) recobriu filmes de amido com 1,3-butadieno e 1-buteno, utilizando a técnica de plasma a frio, com o objetivo de diminuir a hidroflicidade dos filmes e comprovou que com a presença de plasma de 1,3-butadieno obteve uma redução máxima de 82 ± 4 % na absorção de água, sugerindo a redução da natureza hidroflica do filme e que os recobrimentos agiram como uma barreira física a absorção de água, este comportamento corrobora com os resultados obtidos nesta dissertação.

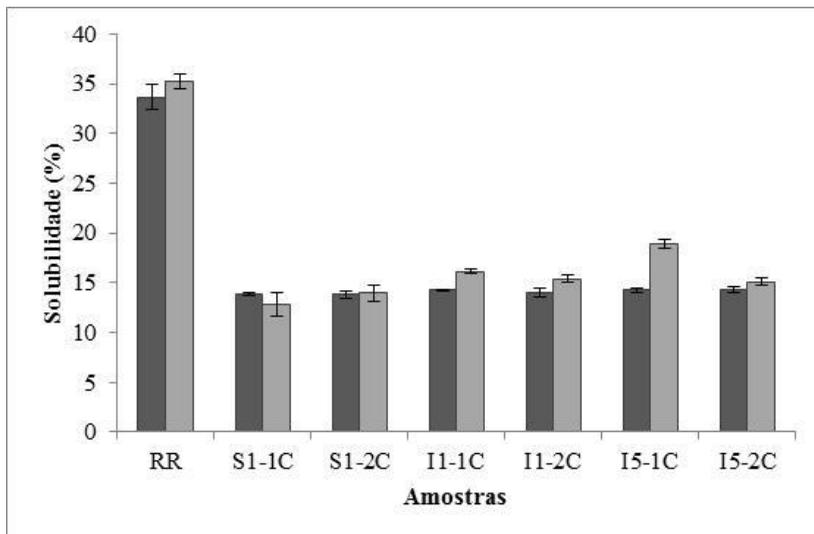


Figura 18 – Solubilidade em água dos laminados de B25 (■) e B30 (■) obtidos por resfriamento rápido e recobertos com quitosana reticulada, por spray ou imersão.

Para os laminados com a blenda B25, os métodos utilizados para recobrimento não tiveram diferença significativa entre si, sendo a redução da solubilidade em torno de 58 % quando comparados ao laminado referência (RR). Por outro lado, os laminados B30 recobertos com quitosana reticulada apresentaram diferença entre si, conforme Tabela 8, e o método de spray com uma camada (S1-1C) foi o que se mostrou mais efetivo na redução da higroscopicidade da blenda, causando uma redução da solubilidade de 64 %, quando comparado ao laminado sem tratamento.

Ginani e colaboradores (1999) estudaram o grau de intumescimento de géis de quitosana e verificaram a redução deste parâmetro com a reticulação da quitosana. Pois, com a adição de agente reticulante ocorre a formação de uma estrutura tridimensional mais fechada e rígida, além de diminuir a disponibilidade de grupos amina livres, de acordo com o aumento do número de ligações cruzadas.

Tabela 8 – Solubilidade em água dos laminados B25 e B30 resfriados rapidamente sem recobrimento e recobertos com quitosana reticulada utilizando o procedimento de imersão ou spray.

<i>Amostra</i>	<i>Solubilidade (%)</i>	
	<i>B25</i>	<i>B30</i>
RR	33,65 ± 1,26 ^{b-A}	35,24 ± 0,71 ^{e-A}
S1-1C	13,85 ± 0,17 ^{a-A}	12,79 ± 1,16 ^{a-A}
S1-2C	13,81 ± 0,37 ^{a-A}	13,93 ± 0,79 ^{a,b-A}
I1-1C	14,26 ± 0,05 ^{a-A}	16,14 ± 0,22 ^{c-B}
I1-2C	13,95 ± 0,46 ^{a-A}	15,39 ± 0,35 ^{b,c-B}
I5-1C	14,25 ± 0,20 ^{a-A}	18,94 ± 0,42 ^{d-B}
I5-2C	14,25 ± 0,31 ^{a-A}	15,11 ± 0,38 ^{b,c-B}

Nota: Média ± erro padrão. Na mesma coluna, letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey. Na mesma linha, letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey.

Comparando os laminados B25 e B30, observa-se que apenas o método de imersão se diferenciou significativamente, sendo os valores maiores referentes à blenda B30. Isso era esperado uma vez que esta blenda é mais higroscópica, devido a maior quantidade de plastificante quando comparado ao B25. O fato das amostras recobertas com spray e a amostra sem recobrimento não apresentarem diferenças significativas, se deve provavelmente ao fato destas apresentarem desvios padrões altos.

Da Róz et al. (2006) estudaram o efeito da adição de diversos plastificantes na obtenção de amido termoplástico. Pelo ensaio de absorção de água, os autores notaram que quanto maior a concentração de glicerol, maiores os valores de absorção de água de equilíbrio.

5.7 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA

5.7.1 Efeito do Resfriamento

Como pode ser visualizado na Figura 19, os laminados que foram resfriados lentamente apresentaram permeabilidade ao vapor d'água menores que aqueles laminados resfriados rapidamente, independente da concentração de glicerol na blenda.

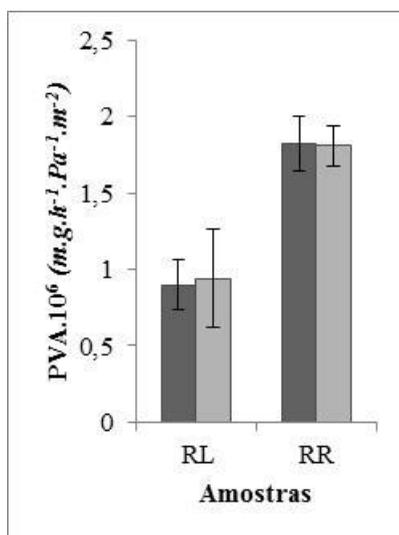


Figura 19 – Permeabilidade ao vapor d' água dos laminados B25 (■) e B30 (□) obtidos por resfriamento lento ou rápido.

Esse comportamento pode ser justificado devido ao menor grau de cristalinidade dos laminados resfriados rapidamente, além dos vazios observados na microscopia apresentada na Figura 15 (b).

Segundo Sarantópoulos et al. (2002), no ensaio de permeabilidade o transporte do permeante (vapor d'água) ocorre preferencialmente através das regiões não cristalinas, desta maneira a PVA foi significativamente maior para os laminados resfriados

rapidamente, conforme Tabela 9. Este fato aliado à presença de vazios maiores nestes laminados favorece a permeação do vapor d'água gerando blendas 102 % (para B25) e 92 % (para B30) mais permeáveis que as respectivas resfriadas lentamente.

Tabela 9 – Dados de permeabilidade ao vapor d'água dos laminados B25 e B30 obtidos por resfriamento lento ou rápido.

<i>Amostra</i>	<i>PVA . 10⁶ (m.g.h⁻¹.Pa⁻¹.m⁻²)</i>
B25	RL $0,90 \pm 0,16^a$
	RR $1,82 \pm 0,18^b$
B30	RL $0,94 \pm 0,32^a$
	RR $1,81 \pm 0,13^b$

Nota: Média \pm erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey.

De acordo com a literatura, quaisquer alterações de um polímero que aumentem a densidade, a orientação e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o coeficiente de difusividade (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

5.7.2 Efeito do Método de Recobrimento

Avaliando a propriedade de permeabilidade ao vapor d'água das blendas obtidas com diferentes percentagens de glicerol e recobrimentos, conforme dados da Tabela 10, é possível notar que para os laminados B25 o recobrimento por spray (uma e duas camadas) foi o método mais efetivo, assim como a imersão com duas camadas (I1-2C), sendo o método de spray (S1-1C) responsável pela maior redução da permeabilidade, equivalente a 33,5 %. Os outros laminados não apresentaram diferença significativa na permeabilidade quando comparados ao laminado padrão (RR).

Tabela 10 – Dados de permeabilidade ao vapor d'água dos laminados B25 e B30 resfriados rapidamente sem recobrimento e recobertos com quitosana reticulada, por imersão ou spray.

<i>Amostra</i>	<i>PVA . 10⁶ (m.g.h⁻¹.Pa⁻¹.m⁻²)</i>	
	<i>B25</i>	<i>B30</i>
RR	1,82 ± 0,18 ^{b-A}	1,81 ± 0,13 ^{b-A}
S1-1C	1,21 ± 0,07 ^{a-A}	1,78 ± 0,06 ^{b-B}
S1-2C	1,29 ± 0,06 ^{a-A}	1,74 ± 0,17 ^{b-B}
I1-1C	1,46 ± 0,30 ^{a,b-A}	1,55 ± 0,30 ^{a,b-A}
I1-2C	1,37 ± 0,17 ^{a-A}	1,22 ± 0,11 ^{a-A}
I5-1C	1,64 ± 0,11 ^{a,b-A}	1,58 ± 0,10 ^{a,b-A}
I5-2C	1,52 ± 0,09 ^{a,b-A}	1,60 ± 0,25 ^{a,b-A}

Nota: Média ± erro padrão. Na mesma coluna, letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey. Na mesma linha, letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey.

Reddy e Yang (2010) reticularam filmes de amido com ácido cítrico e avaliaram a PVA. Os autores notaram que os filmes reticulados apresentaram PVA ligeiramente menores (apenas 6%) que o filme controle (amido não reticulado), justificando o fato devido a reticulação que impediu o intumescimento do amido e restringiu o movimento das moléculas levando a diminuição na permeabilidade.

Já para as blendas B30, os laminados recobertos por duas camadas de imersão (I1-2C) foram os menos permeáveis, enquanto os outros métodos não mostraram diferença significativa.

Resultados semelhantes foram encontrados por Kolodziejska e Piotrowska (2007), os quais verificaram que os valores de PVA de filmes de quitosana e gelatina não foram alterados quando modificados com agente de reticulação.

Quando se compara os laminados com diferentes concentrações de glicerol (Figura 20), em geral não há variação entre os valores de PVA obtidos, a não ser o método de spray utilizado para recobrir a blenda B30, que apresentou permeabilidade maior quando comparado

ao B25. Esse aumento era esperado, pois com a adição de uma maior quantidade de plastificante na blenda, os laminados tenderiam a apresentar maiores valores de permeabilidade ao vapor d'água.

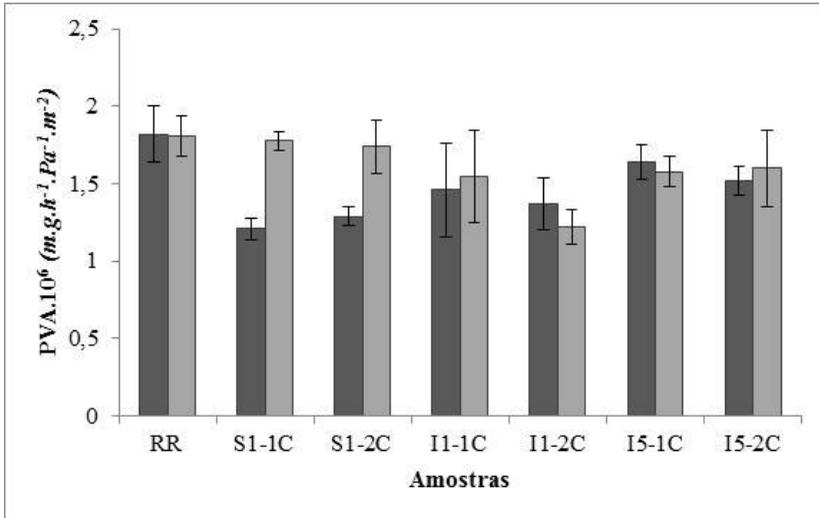


Figura 20 – Permeabilidade ao vapor d'água dos laminados B25 (■) e B30 (◻) obtidos por resfriamento rápido e recobertos com quitosana reticulada, por spray ou imersão.

Müller, Yamashita e Laurindo (2008) estudaram a influência da concentração de plastificante, glicerol e sorbitol na permeabilidade ao vapor d'água em filmes de amido de mandioca. De acordo com os resultados, o aumento na concentração de plastificante gerou um aumento na permeabilidade, uma vez que a adição de plastificante aumenta a higroscopicidade do filme.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, os laminados recobertos apresentaram melhores propriedades de tração e barreira ao vapor d'água, com redução da solubilidade em água quando comparados ao laminado da blenda sem recobrimento (resfriado rapidamente). Porém quando se comparam os laminados com diferentes resfriamentos, o laminado resfriado lentamente se destaca com melhores propriedades, uma vez que o seu índice de cristalinidade é maior, porém o seu tempo de obtenção torna-se longo e oneroso.

A morfologia dos laminados foi alterada após o recobrimento, mostrando a formação de uma camada contínua sobre o laminado da blenda e uma superfície mais irregular para os laminados recobertos com quitosana reticulada quando comparados ao laminado sem recobrimento. Pelas imagens de fratura, o laminado resfriado lentamente apresentou distribuição mais homogênea e em menor tamanho do PLA que os laminados resfriados rapidamente, os quais em algumas regiões apresentaram alguns vazios.

A concentração de glicerol afetou as propriedades dos laminados das blendas, tanto com e sem recobrimento, sendo mais significativa no ensaio de tração.

Pelos dados obtidos, o método de spray se destacou pelas mudanças mais significativas nas propriedades e até mesmo como o melhor método a ser utilizado em escala industrial.

Os diferentes métodos de recobrimento geraram laminados com uma ampla faixa de comportamento, possibilitando a utilização em aplicações específicas na cadeia agroalimentar.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o trabalho desenvolvido, seria interessante explorar alguns pontos:

- Utilizar um reticulante natural para a quitosana, como por exemplo, o genipin;
- Otimizar o processo utilizado;
- Determinar a biodegradabilidade da blenda sem e com recobrimento;
- Avaliar a hidrofiliabilidade da superfície dos laminados com e sem recobrimento, a partir de medidas de ângulo de contato;
- Testar a adição de agente expensor com o intuito de reduzir a densidade.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. A. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(L-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica.** 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ALVES, V. D. et al. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering.** v. 78, n. 3, p. 941-946, Feb. 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for compostable plastics,** ASTM D6400-99. Philadelphia: ASTM, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting,** ASTM D882-02. Philadelphia: ASTM, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for water vapor transmission of materials,** ASTM E96-00. Philadelphia: ASTM, 2000.

ARVANITOYANNIS, I. S. et al. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers.** v. 36, n. 2, p. 89-104, July 1998.

ASSIS, O. B. G.; LEONI, A. M. Filmes comestíveis de quitosana. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento.** n. 30, p. 33-38, jan./jun. 2003.

AURAS, R. A. et al. Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. **Journal of Plastic Film & Sheeting.** v. 19, n. 2, p. 123-135, Apr. 2003.

AVÉROUS L.; BOQUILLON N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111-122, June 2004.

AVÉROUS L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances on injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 6, p. 727-734, May 2001.

BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 1, p. 61-71, Jan. 2006.

BARAÚNA, G. S. **Obtenção e caracterização de membranas de PLDLA em aplicação como prótese para regeneração nervosa periférica**. 2007. 50 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BEHNISCH, J. et al. Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. **Surface and Coatings Technology**. v. 98, n. 1-3, p. 872-874, Jan. 1998.

BEPPU, M. M.; ARRUDA E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 163-169, out./dez. 1999.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 1, p. 17-25, Sep. 2007.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, p. 125-155, Feb. 2009.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. **Technology, use and potentialities of Latin American starchy tubers**. v. 3. São Paulo: ONG Raíces and Cargill Foundation, 2004.

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

CORRADINI, E. et al. **Amido Termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 2, p. 183-188, June, 2001.

DA RÓZ, A. L. et al. Adsorption of chitosan on spin-coated cellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 65-70, Mar. 2010.

DA RÓZ, A. L. et al. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 1, p. 417-424, Mar. 2006.

GHOSH, A.; ALI, M. A.; WALLS, R. Modification of microstructural morphology and physical performance of chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 2, p. 179-186, Mar. 2010.

GINANI, M. F. et al. Estudo da influência da natureza de reticulantes e aditivos orgânicos sobre o comportamento de géis de quitosana. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 801-804, nov./dez. 1999.

GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten**. 1991. 174 f. Thèse (Docteur en Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire – Science des Aliments) Université Montpellier, Montpellier.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polymer**, v. 48, n. 1, p. 270-280, Jan. 2007.

IRISSIN-MANGATA, J. et al. New plasticizers for wheat gluten films. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 11, p. 1533-1541, Aug. 2001.

KAPLAN, D. **Biopolymers from renewable resources**. Berlin: Springer, 1998.

KHANNA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p.607-619, Feb. 2005.

KIM, S. H. et al. Mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and starch. **Korea Polymer Journal**, v. 6, n. 5, p. 422-427, 1998.

KITTUR, F. S.; KUMAR, K. R.; THARANATHAN, R. N. Functional packaging properties of chitosan films. **Z Lebensm Unters Forsch A**, v. 206, p. 44-47, 1998.

KOŁODZIEJSKA, I.; PIOTROWSKA, B. The water vapour permeability, mechanical properties and solubility of fish gelatin-chitosan films modified with transglutaminase or 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and plasticized with glycerol. **Food Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 295-300, Oct. 2006.

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing Technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820-852, Aug. 2008.

MALI, S. et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 129-135, June 2004.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. **Propriedades químicas e tecnológicas do amido de mandioca e do polvilho azedo**. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, n. 14, p. 6209-6219, June 2001.

MELLO, K. G. P. C. **Imobilização de pepsina em membranas liofilizadas de quitosana e O-carboximetilquitosana**. 2009. 100 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MONTEIRO JR, O. A. C.; AIROLDI, C. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogenous system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 26, n. 2-3, p. 119-128, Nov. 1999.

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

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 605-610, May, 2011.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and activity on the barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n.1, p. 82-87, Apr. 2008.

MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N.; YAMASHITA, F. Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, 2012.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

PATI, S. et al. Biodegradable poly-lactic acid package for storage of carbonic maceration wine. **LWT – Food Science and Technology**, v. 43, n. 10, p. 1573-1579, Dec. 2010.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RABELO, M. S.; WELLEN, R. M. R. Estudo da cristalização a frio do poli(tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 1-9, ago. 2008.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 3, p. 338-356, Mar. 2010.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p.702-711, Feb. 2010.

REIS, K. C. et al. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 4, p. 361-369, Dec. 2008.

REN, J, et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p. 576-582, July, 2009.

REZENDE, C. A.; DUEK, E. A. P. Blendas de poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)/ poli(ácido láctico): degradação *in vitro*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 36-44, jan./mar. 2003.

RYU, S. Y. et al. Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. **LWT – Food Science and Technology**, v. 35, n. 8, p. 680-686, Dec. 2002.

SALMORIA, G. V. et al. Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio nas propriedades de PP moldado por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 262-269, jul./set. 2008.

SARASUA, J. R. et al. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, n. 5, p. 745-753, Apr. 2005.

SARANTÓPOULOS, C. I. et al. **Embalagens flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SEBIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira**. 2003. 158 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

THIRÉ, R. M. S. M. et al. Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 57-62, jan./mar. 2004.

TORRES, M. A. **Propriedades viscosas e viscoelásticas de soluções e géis de quitosana**. 2001. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307-344, Apr. 2009.

WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 7, p. 1761-1767, Sep. 2001.

YOKESAHACHART, C.; YOKSAN, R. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 22-31, Jan. 2011.

YU, L. **Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources**. New Jersey: Wiley, 2009.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 6, p. 576-602, 2006.

YU, J.; GAO, J.; LIN, T. Biodegradable Thermoplastic Starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, p.1491-1494, 1996.

ZENG, J. B. et al. Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption. **Carbohydrate polymers**. v. 83, n. 2, p. 762-768, Jan. 2011.