

EFEITO DA ADIÇÃO DE QUITOSANA EM LAMINADOS DE AMIDO E POLI(ÁCIDO LÁTICO) PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO

Matheus Luz Alberti¹, Sílvio José de Souza¹, Heliberto Gonçalves¹, Fabio Yamashita², Marianne Ayumi Shirai^{1,*}

¹Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão – PR

²Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina – Londrina – PR

* marianneshirai@utfpr.edu.br

Resumo: Pesquisas sobre o uso de blendas contendo polímeros biodegradáveis, como o amido e o poli (ácido láctico) (PLA), vem ganhando espaço considerável no setor de embalagens para alimentos. Além disso, o uso da quitosana tem-se destacado, pois este composto apresenta atividade antimicrobiana e possui aplicabilidade na produção de embalagens biodegradáveis ativas para alimentos. O objetivo deste trabalho foi de produzir laminados biodegradáveis de amido de mandioca e PLA incorporados com quitosana pelo processo de extrusão plana (calandragem) e avaliar as propriedades mecânicas, microestruturais e de barreira ao vapor de água. Com o intuito de simplificar a obtenção dos materiais a partir da redução de etapas de processamento, todos os componentes da blenda foram homogeneizados em apenas uma etapa de extrusão. A incorporação de quitosana ao laminado diminuiu em torno de 50% a resistência máxima a tração, o módulo de Young, a elongação na ruptura e a densidade. Além disso, as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram a formação de misturas não homogêneas, com presença de poros entre os compostos e isso comprometeu as propriedades de barreira a partir do aumento da permeabilidade ao vapor de água, dos coeficientes de solubilidade e de difusão. Com esse trabalho concluiu-se que embora a adição de quitosana aos laminados não tenha contribuído para obtenção de materiais com propriedades satisfatórias, foi possível a sua produção pelo processo de extrusão plana em escala piloto e estudos sobre métodos de sua incorporação em laminados de amido e PLA ainda são necessários.

Palavras-chave: Polímero biodegradável. Propriedades mecânicas. Transferência de massa. Microestrutura

Effect of chitosan addition in starch and poly(lactic acid) sheets produced by extrusion: The use of blends containing biodegradable polymers like starch and poly (lactic acid) (PLA) has gained considerable attention, especially for the food packaging production. Current research has also highlighted the use of chitosan because their antimicrobial activity, biodegradability and applicability in the production of active biodegradable food packaging. The objective of this work was to produce cassava starch and PLA sheets incorporated with chitosan by flat extrusion process (calendering-extrusion), and evaluate the mechanical, water vapor barrier and microstructural properties. In order to simplify the obtainment of the material reducing processing steps, all components of the blend were homogenized in one step extrusion. The incorporation of chitosan in the starch/PLA sheets decreased significantly the tensile strength, Young's modulus, elongation at break and density. In addition, the scanning electron microscopy images showed the formation of non-homogeneous mixtures with the presence of pores between the blend compounds, and this fact affected the water vapor barrier properties increasing water vapor permeability, solubility and diffusion coefficients. It was possible to conclude that although the incorporation of chitosan to the starch/PLA sheets has not contributed to obtain materials with suitable properties, it was able to produce them by calendering-extrusion process in pilot scale. Studies about chitosan incorporation in starch and PLA sheets still needed.

Keywords: *Biodegradable polymer. Mechanical properties. Mass transfer. Microstructure*

Recebido: 26 de Fevereiro de 2015; aceito: 15 de Abril de 2015, publicado: 08 de Maio de 2015.

DOI: 10.14685/rebrapa.v6i1.208

INTRODUÇÃO

Os plásticos sintéticos possuem uma vasta aplicabilidade, devido às suas propriedades, versatilidade de uso e preço relativamente acessível. Geralmente são formados por polímeros derivados do petróleo, tais como polietileno (PE) e poli (tereftalato de etileno) (PET), e são resistentes à degradação natural, isto é, quando descartados em aterros sanitários e lixões acabam se acumulando no meio ambiente. A degradação destes materiais é lenta e dificultada, porque possuem alta massa molecular e hidrofobicidade que dificultam a ação de microrganismos e de suas enzimas na sua superfície (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Neste sentido, os polímeros biodegradáveis vêm ganhando espaço destacado na indústria de embalagens. O grande desafio deste setor é produzir materiais com durabilidade em uso semelhante aos polímeros sintéticos e biodegradabilidade após descarte. Materiais biodegradáveis são aqueles que são degradados pela ação de microrganismos como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural a compostos de menor massa molecular (BABU; O'CONNOR; SEERAM, 2013, FALCONE; AGNELLI, 2007).

O amido é um dos biopolímeros mais estudado e pesquisado atualmente na produção de filmes biodegradáveis. É um polímero semi-cristalino armazenado como fonte de reserva na maioria dos vegetais. Apresenta algumas vantagens como biodegradabilidade, facilidade de obtenção e um custo menor em comparação com outros polímeros sintéticos biodegradáveis. Porém, este apresenta limitações quanto ao seu uso como, por exemplo, comportamento hidrofílico e alterações das propriedades mecânicas quando exposto a alta umidade relativa (AVELLA *et al.*, 2005; KALAMBUR; RIZVI, 2006; LI; HUNEAULT, 2011).

Uma alternativa para suprir as limitações do amido é a realização de blendas com outros biopolímeros hidrofóbicos como o poli (ácido láctico) (PLA), poli (caprolactona) (PCL) e poli (hidroxibutirato) (PHB). Entre estes, o que possui maior destaque é o PLA, um polímero constituído de moléculas de ácido láctico que são

obtidas a partir da fermentação de açúcares presentes no milho, batata, beterraba e cana de açúcar. O PLA possui algumas propriedades semelhantes às do poli (tereftalato de etileno) (PET) e polipropileno (PP), como resistência ao impacto e à tensão, transparência e chama atenuação por ser considerado biodegradável e de fonte renovável (BABU; O'CONNOR; SEERAM, 2013, BIE *et al.*, 2013, MARTIN; AVEROUS, 2001).

Blendas de amido e PLA estão sendo estudadas como uma alternativa para produção de novas embalagens para alimentos, pois ambos materiais são biodegradáveis e provenientes de fonte renovável (KOZLOWSKI *et al.*, 2007; LIM *et al.*, 2008; MARTIN; AVÉROUS, 2001; SHIRAI *et al.*, 2013a; SHIRAI *et al.*, 2013b; SHIRAI *et al.*, 2015; TEIXEIRA *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2007). Frente aos benefícios ambientais propostos pelo uso de blendas de amido e PLA, a viabilidade econômica e tecnológica destes materiais seria incrementada se estes atuassem como uma matriz para a incorporação de compostos antimicrobianos.

Há muitos estudos relacionados com a aplicação de agentes antimicrobianos em filmes e seu efeito sobre os microrganismos patogênicos. O uso de quitosana para esse fim tem aumentado muito em diversas áreas, pois é considerado um composto não tóxico, biodegradável, biocompatível e com atividade antimicrobiana. A quitosana é um biopolímero obtido a partir da desacetilação da quitina, geralmente encontrada em carapaças de crustáceos (caranguejo, lagosta e camarões) e insetos, podendo ser produzida também por fungos (*Aspergillus niger*, *Mucor rouxii* e *Penicillium notatum*). Sua estrutura química é composta por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações do tipo β (1-4) (ABDOU *et al.*, 2008; ELSABEE; ABDOU, 2013). As propriedades físico-químicas da quitosana, como solubilidade, viscosidade, barreira ao oxigênio, permeabilidade ao vapor de água dependem do grau médio de acetilação (PELLISSARI, 2009).

Bie *et al.* (2013) produziram filmes a partir de blendas de amido, PLA e quitosana pelo processo de extrusão e verificaram que estes apresentaram atividade antimicrobiana frente a

Escherichia coli e *Staphylococcus aureus*. Filmes de amido e PLA produzidos por termoprensagem foram reticulados com quitosana pela técnica de imersão e aspersão (SOARES *et al.*, 2013). Neste estudo os autores verificaram que os filmes reticulados com quitosana apresentaram-se mais resistentes e menos permeáveis ao vapor de água, entretanto, a atividade antimicrobiana não foi avaliada.

O objetivo deste trabalho foi produzir laminados biodegradáveis de amido de mandioca e poli (ácido lático) incorporados com quitosana pelo processo de extrusão plana e avaliar as propriedades mecânicas, microestruturais e de barreira ao vapor de água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para a produção dos laminados foram utilizados PLA Ingeo 4043D (Natureworks LLC, Cargill, EUA), amido de mandioca nativo (Indemil, Brasil), glicerol (Dinâmica, Brasil) e quitosana (Florien, Brasil).

Produção dos laminados

Os laminados foram produzidos pela técnica de extrusão plana (calandragem) utilizando quatro formulações diferentes, sendo uma formulação o controle, sem adição de quitosana, e as outras três com adição de 3, 5 e 10% (p/p) de quitosana, que substituiu a quantidade de amido (Tabela 1). A concentração de glicerol e de PLA foram constantes em todas as formulações, sendo de 12,5% (p/p) e 50% (p/p) respectivamente.

A produção dos materiais foi em escala piloto como descrito por Shirai *et al.* (2015) e a homogeneização dos componentes da blenda foi feita em apenas uma etapa de extrusão. Todos os materiais foram pesados, misturados manualmente em um béquer até homogeneização completa e posteriormente extrusados em forma de filamentos cilíndricos em extrusora mono-rosca (BGM, modelo EL-25, Brasil) com velocidade de rotação do parafuso de 30 rpm e perfil de temperatura de 90 / 180 / 180 / 180 °C nas 4 zonas.

Tabela 1 – Composição dos laminados de PLA, amido e quitosana.

Formul. *	PLA (%)	GL (%) **	AMD (%) ***	QTS (%) ****
Controle	50	12,5	37,5	0
Q3	50	12,5	34,5	3
Q5	50	12,5	32,5	5
Q10	50	12,5	27,5	10

*Formulação; **Glicerol; ***Amido; ****Quitosana

Os filamentos cilíndricos foram peletizados e então processados na extrusora dupla-rosca (BGM, modelo D-20, Brasil) acoplada a uma calandra laminadora (AX-Plásticos, Brasil) para produzir os laminados. O perfil de temperatura na mesma foi de 90 / 170 / 170 / 170 / 170 °C, as velocidades de rotação do parafuso e de alimentação foram de 104 rpm e 33 rpm, respectivamente. A distância entre os rolos da calandra foi de 0,8 mm e a velocidade de rotação dos rolos foi ajustada de acordo com a formulação, de tal maneira, para manter o processo contínuo. Depois de prontos, os filmes foram cortados e armazenados em sacos aluminizados e hermeticamente fechados para evitar a absorção de umidade.

Caracterização dos laminados

Espessura e densidade

Dez corpos de prova de cada formulação de laminado foram cortados em dimensões de 10 x 100 mm e a espessura foi medida com micrômetro digital, marca Starrett (São Paulo, Brasil) com resolução de 0,001mm. Foram medidos três pontos aleatórios sobre a superfície de cada corpo de prova e o resultado final foi a média das medidas dos dez corpos de prova.

Para determinar a densidade foram cortadas amostras nas dimensões de 20 x 20 mm e mantidas no dessecador por dez dias contendo sílica gel para remoção da umidade. As amostras foram pesadas na balança semi-analítica e a densidade foi calculada através da Equação 1, de acordo com Müller, Laurindo e Yamashita (2012).

$$d = \frac{m}{v} = \frac{m}{e \cdot A} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

d = densidade (g/cm³)

m = massa do filme (g)

A = área do filme (cm²)

e = espessura do filme (cm)

Propriedades mecânicas

Os testes de tração foram feitos em texturômetro da marca Stable Micro Systems, modelo TA XTplus (Inglaterra), conforme os métodos e normas da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-00, 2001). As amostras foram cortadas nas dimensões de 10 x 100 mm e previamente condicionadas em dessecadores contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio com Umidade Relativa (UR) de 53% a 25°C pelo período de 48 horas. Os laminados foram ajustados às garras pneumáticas do equipamento e a distância estabelecida entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 0,8 mm/s. Para cada tratamento foram preparados 10 corpos de prova. As propriedades determinadas foram resistência máxima a tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade ou de Young (MPa).

Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada por método gravimétrico, conforme a ASTM E-96-00 (2000). As amostras foram cortadas em formato circular com 60 mm de diâmetro, e previamente condicionadas sob UR de 53% durante 48 horas a 25°C. Em seguida, foram fixadas nas cápsulas de alumínio, vedada nas extremidades com graxa de silicone e presos hermeticamente com os anéis para garantir que a migração de umidade ocorresse através da amostra. O interior da cápsula foi previamente preenchido com cloreto de cálcio anidro (~0% UR) e o sistema foi condicionado em dessecador contendo solução salina de cloreto de sódio (75% UR) a 25°C.

Sucessivas pesagens foram realizadas a cada 12 horas, por um intervalo de tempo de 5 dias. O

ganho de massa (m) foi plotado em função do tempo (t) sendo determinado o coeficiente angular através da equação da reta obtida por regressão linear e a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) calculada através da Equação 2.

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad (\text{Equação 2})$$

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada a partir da Equação 3:

$$PVA = \frac{(TPVA \times e)}{p_s \times (UR_1 - UR_2)} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

PVA = Permeabilidade ao vapor de água (g.dia⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹)

e = Espessura média do corpo de prova (m)

P_s = Pressão de saturação de vapor a temperatura do ensaio (Pa)

UR₁ = Umidade relativa dentro do dessecador (%)

UR₂ = Umidade relativa dentro da Cápsula (%)

TPVA = Taxa de permeabilidade ao vapor de água (g.dia⁻¹.m²)

m = Ganho de massa de água (g)

t = Tempo (dia)

A = Área de permeação do corpo de prova (m²)

Isoterma de sorção de água

Os laminados foram cortados nas dimensões 5 x 5 mm e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio por 3 semanas para remoção da umidade. Após este período as amostras foram acondicionadas a 25° C em potes herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais (LiCl, MgCl₂.6H₂O, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂.6H₂O, NaCl e KCl) que proporcionaram URE diferentes. As amostras foram então pesadas até atingirem o equilíbrio e em seguida tiveram sua umidade absoluta determinada por método

gravimétrico de secagem em estufa a 105° C por 4 horas.

As isotermas foram obtidas a partir da plotagem dos dados de umidade atingida pelas amostras no equilíbrio versus URE e ajustadas por regressão ao modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), conforme Equação 4. Os parâmetros da equação foram determinados por regressão não linear utilizando o software Statística 7.0 (Stat-Soft, Tulsa, OK, USA).

$$X_w = \frac{C \times K \times m_0 \times A_w}{[(1 - K \times A_w)(1 - K \times A_w + C \times K \times A_w)]} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

X_w = Umidade de equilíbrio (g de água/g de matéria seca).

C = Constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada.

K = Calor de sorção das múltiplas camadas.

m_0 = Teor de água na monocamada.

A_w = Atividade de água.

Transferência de Massa

A transferência de massa foi estimada através do cálculo dos coeficientes de solubilidade (β) e de difusão (D^w). O coeficiente de solubilidade (β) dos laminados (g água/ g sólido seco) foi calculada de acordo com a metodologia proposta por Larotonda *et al.* (2005), como sendo igual a primeira derivada do modelo que correlaciona a umidade de equilíbrio em função da atividade de água conforme Equação 5 e dividida pela pressão de vapor de água (p_s) na temperatura que a isoterma foi determinada. A atividade de água (A_w) adotada para os cálculos foi equivalente à média do gradiente utilizado na obtenção da PVA.

$$\beta = \frac{CKm_0}{P_s} \left[\frac{1}{(1 - KA_w)(1 - KA_w + CKA_w)} \cdot \frac{A_w}{[(1 - KA_w)(1 - KA_w + CKA_w)]} \left[-K(1 - KA_w + CKA_w) + (1 - KA_w)(-K + CK) \right] \right] \quad (\text{Equação 5})$$

A partir da determinação dos valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficiente de solubilidade (β) e da densidade (d), o coeficiente de difusão (D^w) foi calculado utilizando a Equação 6.

$$D^w = \frac{PVA}{d \times \beta} \quad (\text{Equação 6})$$

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microestrutura dos laminados foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (Philips, modelo FEI Quanta 200, Japão) do laboratório de microscopia da Universidade Estadual de Londrina. As amostras foram previamente secas em dessecador contendo sílica gel por 14 dias e após este período foram fraturadas em nitrogênio líquido e fixadas sobre *stubs* com fitas de carbono. As amostras foram recobertas com ouro em um *Sputter Coater* (BAL-TEC, modelo SCD-050, Balzers, Liechtenstein) e em seguida foram visualizadas em microscópio eletrônico de varredura, com potência de aceleração de 20 kV, para análise da superfície e da área de fratura. A magnitude de observação foi de 1600x para área de fratura e de 800x para superfície.

Análise dos Dados

Os resultados obtidos foram avaliados por análise de variância (ANOVA) pelo programa STATISTICA 7 e as médias dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aparência geral e microestrutura

Cabe ressaltar que não foi possível produzir laminados com maiores concentrações de quitosana. Ao processar a formulação contendo 10% de quitosana (Q10), os extrusados não saíram com forma adequada da matriz da extrusora e isso dificultou a peletização e a manutenção da continuidade do processo de extrusão.

Avaliando as imagens dos laminados (Figura 1), observa-se que as amostras contendo quitosana apresentaram superfície mais rugosa e clara em comparação com o controle. As imagens de microscopia tanto da fratura quanto da superfície dos laminados Controle (sem adição de quitosana) e com adição de quitosana (Q3 e Q5) também se encontram na Figura 1.

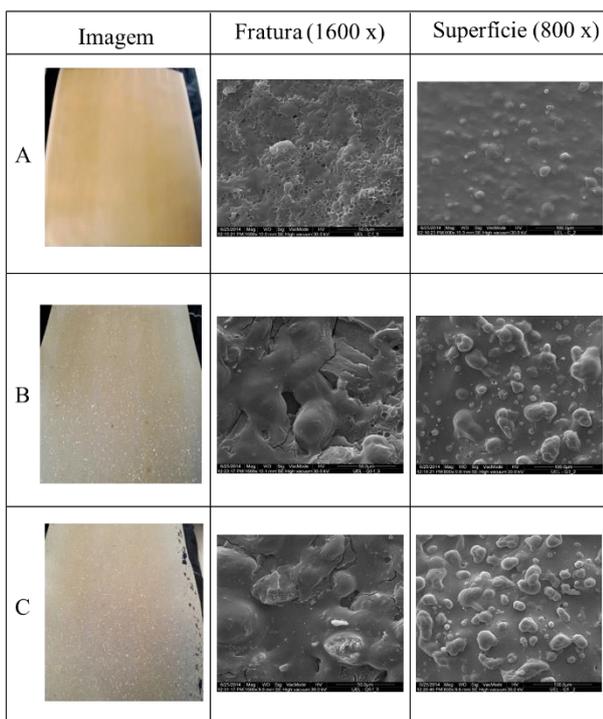


Figura 1 - Microscopia eletrônica de varredura dos laminados de amido, PLA e quitosana. A = Controle; B = Q3; C = Q5.

Analisando a imagem de MEV de fratura da amostra controle percebe-se que esta possui uma estrutura levemente porosa e mostra que o amido e o PLA foram fundidos e homogeneizados (Figura 1 – A). De uma forma

geral pode-se concluir pelo MEV que o processo de mistura dos componentes pela extrusão foi eficiente.

Nas formulações adicionadas de quitosana, a superfície dos laminados (Figuras 1 B e C) possui uma aparência mais rugosa e houve presença de aglomerados dispersos na matriz polimérica, sendo a quitosana e grânulos de amido, conforme também relatado no trabalho de Bie *et al.* (2013).

Nas imagens de fratura (Figura 1B e C) observa-se que não houve a formação de uma mistura homogênea, com aglomerados dispersos na matriz e formação de pequenas cavidades. Tal fato pode ter ocorrido, porque a quitosana comercial utilizada no presente trabalho possuía um baixo grau de pureza e os aglomerados podem ser impurezas contidas na mesma.

Espessura e Densidade

Na Tabela 2 encontram-se os valores de espessura e densidade dos laminados. Para a espessura houve diferença significativa entre as formulações dos laminados, sendo que a amostra contendo 3% de quitosana apresentou maior valor de espessura, o que possivelmente indica uma difícil homogeneização da quitosana na matriz do laminado.

Tabela 2 – Espessura e densidade dos laminados de PLA, amido e quitosana.

Formulação	Espessura (μm)	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Controle	$302 \pm 18\text{a}$	$1,31 \pm 0,06\text{a}$
Q3	$775 \pm 39\text{b}$	$1,10 \pm 0,06\text{b}$
Q5	$626 \pm 65\text{c}$	$0,77 \pm 0,04\text{c}$

a, b, c Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5% ($p < 0,05$).

A densidade é uma razão entre a massa da amostra pelo volume, e o volume dos laminados foi calculado multiplicando-se a espessura pela área. Assim, elevados valores de espessura

implicam em maiores volumes e consequentemente menores valores de densidade. Para a densidade, também se verificou que houve diferença significativa entre as formulações dos laminados, tendo o controle com maior valor ($1,31 \text{ g.cm}^{-3}$). Isto se justifica porque o controle teve menor espessura média, diferente das amostras contendo quitosana.

Quando se avalia a densidade de um material, deve-se considerar o tipo de estrutura polimérica, o peso molecular, e as interações entre os componentes presentes nos laminados (PELISSARI *et al.*, 2013). Portanto, é possível deduzir que a quitosana ficou dispersa na matriz de amido e PLA, formando agregados que tornou a estrutura polimérica mais porosa e consequentemente menos densa. Soares *et al.* (2013) produziu laminados de amido termoplástico e PLA recobertos com quitosana pela técnica de spray e imersão, e não foi observada diferença significativa nos valores de densidade entre as amostras.

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos laminados são de suma importância para que estes possam ser utilizados como embalagens, permitindo assim que o alimento mantenha sua integridade e proteção durante o transporte, e ao mesmo tempo, tenha flexibilidade para eventuais deformações do produto sem que ocorra dano mecânico (MALI *et al.*, 2004).

Os resultados das propriedades mecânicas, sendo eles, resistência máxima à tração, módulo de Young e alongação na ruptura dos laminados estão apresentados na Tabela 3. Para a resistência à tração observa-se uma diminuição conforme se aumenta a concentração de quitosana, tendo então uma diferença significativa entre os laminados. Essa propriedade está diretamente ligada à adesão interfacial entre os compostos da blenda. Quando esses polímeros não estão bem distribuídos, podem ocorrer zonas de concentração de tensões que reduzem a transmissão de tensão através do material.

O módulo de Young indica a rigidez do material, sendo assim, quanto maior seu valor mais rígido será o laminado. Conforme a Tabela 3, para os

laminados com adição de quitosana não houve diferença significativa para o módulo de Young, ao passo que o material sem quitosana (controle), seu valor foi maior. Isso se dá pelo fato de que durante a extrusão dos laminados o amido e PLA formaram uma blenda mais compacta e homogênea, conforme observado nas imagens de MEV, ao contrário dos materiais contendo quitosana. Com isso, os laminados apresentaram-se mais frágeis e quebradiços, explicando os menores valores de módulo de Young.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de laminados de PLA, amido e quitosana.

Formulação	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Elongação na ruptura (%)
Controle	$20,9 \pm 1,4a$	$459 \pm 40a$	$12,8 \pm 3,5a$
Q3	$8,8 \pm 0,6b$	$185 \pm 11b$	$3,8 \pm 0,7b$
Q5	$2,3 \pm 0,5c$	$187 \pm 16b$	$0,4 \pm 0,2c$

a, b, c Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5% ($p < 0,05$).

A alongação na ruptura indica a flexibilidade e a capacidade de estiramento do material, sendo expressa como porcentagem de mudança no comprimento em relação ao material antes de ser tracionado. Para esta propriedade também houve diferença significativa, indicando que os laminados contendo quitosana são menos rígidos e flexíveis. O aumento na concentração de quitosana afetou negativamente todos os parâmetros mecânicos avaliados.

Bie *et al.* (2013) produziram laminados de amido, PLA e quitosana (5% e 10%) e verificaram comportamento semelhante ao encontrado no presente trabalho, tendo uma diminuição nos valores da resistência à tração, módulo de Young, alongação na ruptura conforme aumentou-se a quantidade de quitosana nos laminados.

Isoterma de sorção de água

As curvas de isotermas de sorção de água dos laminados (controle, Q3 e Q5) estão apresentados na Figura 2 e os parâmetros do modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) na Tabela 4.

Pode-se observar de acordo com a Figura 2 que todos os laminados apresentaram isotermas de sorção do tipo sigmoidal, devido à presença de material hidrofílico como o amido. Para atividade de água entre 0 a 0,33 os materiais apresentaram comportamentos semelhantes quanto à sorção de umidade, porém a partir de atividade de água igual a 0,43 este comportamento se diferenciou tendo maiores sorções os laminados incorporados com quitosana. Esse aumento na sorção de água, principalmente no laminado contendo 5% de quitosana, pode ser explicado pela homogeneização ineficiente que ocorreu na blenda criando assim poros que fizeram com que a sorção de água aumentasse. Comportamentos semelhantes foram observados em outros trabalhos como Shirai *et al.* (2015), que produziu filme de PLA e TPS, e Pizzoli (2014) que produziu filme de PLA, TPS e gelatina.

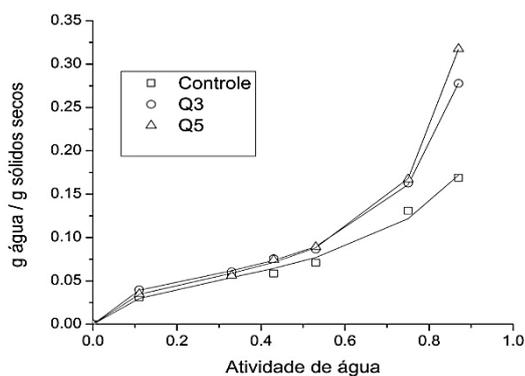


Figura 2 - Isoterma de sorção de água dos laminados de amido e PLA adicionados de quitosana.

O teor de água na monocamada (m_0) representa a quantidade máxima de água que pode ser adsorvida em uma única camada por grama de matéria seca e indica a medida do número de sítios de adsorção (MALI *et al.*, 2005). De

acordo com a Tabela 4, os valores de m_0 não apresentaram variação significativa com a adição de quitosana, estando de acordo com o apresentado na Figura 9, onde a sorção de água não variou entre atividade de água de 0 a 0,33. Segundo Mali *et al.* (2005) os valores obtidos estão dentro de uma faixa comum para produtos amiláceos e valores próximos foram reportados por Pizzoli (2014) e Shirai *et al.* (2015).

Tabela 4 – Parâmetros estimados do modelo de GAB dos laminados de amido, PLA e quitosana.

Amostras	C	K	m_0	R^2
Controle	13,7	0,849	0,046	0,99
Q3	29,2	0,964	0,045	0,99
Q5	19,2	0,992	0,044	0,99

C = constante relacionada ao calor de sorção na monocamada; K = constante relacionada ao calor de sorção na multicamada; m_0 = teor de água na monocamada; R^2 = coeficiente de correlação.

Os parâmetros C e K indicam a energia de sorção na monocamada e multicamada respectivamente. A amostra Q3 apresentou maior valor de C e os valores obtidos foram maiores que reportado por Shirai *et al.* (2015). Quando o valor de $K=1$ admite-se que não há interações do vapor de água nas multicamadas ou que não há variação da energia de sorção nas multicamadas.

Como pode ser observado nos laminados contendo quitosana, estes apresentaram valores de K maiores e mais próximo de 1, indicando que a quitosana pode contribuir com a diminuição da hidroflicidade do material. Valores próximos de K foram encontrados nos filmes de amido, poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e óleo de soja de Brandelero, Grossmann e Yamashita (2013) e laminados de amido e PLA produzidos por Shirai *et al.* (2015).

Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficientes de solubilidade e de difusão

Uma das funções das embalagens para alimentos é que a mesma deve prevenir ou reduzir a transferência de umidade para o alimento do meio em que se encontra, portanto, a PVA deve ser a mínima possível (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). Os valores de PVA, coeficientes de solubilidade e de difusão dos laminados estão apresentados na Tabela 5.

A incorporação de 3% de quitosana nos laminados causou uma elevação nos valores de PVA de $3,24 \times 10^{-6}$ g/m.Pa.dia para $6,44 \times 10^{-6}$ g/m.Pa.dia. Com a redução da concentração de amido nos laminados, esperava-se que os valores de PVA fossem menores, pois a hidrofiliabilidade do material seria diminuída a partir da interação por ligações de hidrogênio entre a quitosana e o amido, reduzindo assim a disponibilidade dos grupos hidrofílicos (grupos hidroxilas). Porém tal fato não foi observado, isso pode ter ocorrido porque a quitosana ficou dispersa na matriz de amido e PLA, não formou uma mistura homogênea e criou poros que facilitaram a passagem de vapores de água através dos laminados.

Tabela 5 – Parâmetros estimados do modelo de GAB dos laminados de amido, PLA e quitosana.

Amostras	PVA x 10 ⁶ (g/m. Pa. dia)	β x 10 ⁵ (g/g.Pa)	Dw x 10 ⁵ (m ² /dia)
Controle	3,24 ± 0,16a	3,27	0,76
Q3	6,44 ± 0,13b	3,68	1,59
Q5	8,32 ± 0,87c	3,89	2,76

a, b, c Médias dos valores de PVA seguidas de letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5% (p<0,05).

Pode-se observar pela Tabela 5 que tanto os valores dos coeficientes de solubilidade e de difusão aumentaram conforme se aumentou a porcentagem de quitosana nos laminados, indicando que uma maior quantidade de vapor de água se solubilizou no material e conseqüentemente a difusão de vapor de água

pelo material também foi maior, assim como ocorreu com a PVA. Diferente do observado neste trabalho, a quitosana contribuiu melhorando as propriedades de barreira ao vapor de água em laminados de amido e PLA produzidos por termoprensagem (Soares et al., 2013).

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível elaborar laminados biodegradáveis de amido de mandioca e PLA incorporados com quitosana, utilizando a técnica de extrusão plana em escala piloto.

Os laminados contendo quitosana apresentaram baixa resistência à tração, módulo de Young e alongação na ruptura, pois os compostos da blenda não formaram uma mistura homogênea, como mostrado pelas imagens de MEV, tendo a formação de aglomerados dispersos na matriz que atuaram como concentradores de tensão. A permeabilidade ao vapor de água, a sorção de água e os coeficientes de solubilidade e de difusão também foram afetados, tendo um aumento nos mesmos com a adição de quitosana ao material.

Embora os laminados de amido e PLA adicionados de quitosana não apresentassem resultados satisfatórios no que tange as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, estes ainda são válidos, pois permitiu saber que não é possível utilizar a quitosana na produção dos materiais sem purificação prévia e que a reticulação da quitosana na superfície dos laminados seria uma alternativa mais viável ao invés de misturá-la com todos os componentes da blenda.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o laboratório de microscopia da UEL pela realização das análises de MEV, o CNPq e a UTFPR-CM pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

ABDOU, E. S.; NAGY, K. S. A.; ELSABEE, M. Z. Extraction and characterization of chitin

and chitosan from local sources. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1359-1367, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for water vapor transmission of material – E96-00, Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D-882-02, Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 2002.

AVELLA, M.; DE VLIJGER, J. J.; ERRICO, M. E.; FISCHER, S.; VACCA, P.; VOLPE, M. G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v.93, p. 467-474, 2005.

BABU, R. P.; O'CONNOR, K.; SEERAM, R. Current progresso n bio-based polymers and their future trends. **Progress in Biomaterials**, v. 2, n. 8, 2013.

BIE, P.; LIU, P.; YU, L.; LI, X.; CHEN, L.; XIE, F. The properties of antimicrobial films derived from poly (lactic acid)/starch/chitosan blended matrix. **Carbohydrate Polymers**, v.98, p.959-966, 2013.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/ poli (butileno adipato co-tereftalato) (Pbat) adicionados de Tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 270-275, 2013.

ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S. Chitosan based edible films and coating: A Review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, p. 1819-1841, 2013.

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; DE FARIA, L. I. L. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. **Polímeros**, v.17, n.1, p. 5-9, 2007.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, p. 811-816, 2006.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

KALAMBUR, S.; RIZVI, S. S. H. Biodegradable and Functionally Superior Starch–Polyester Nanocomposites from Reactive Extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 4, p. 1072–1082, 2005.

KOZLOWSKI, M.; MASIREK, R.; PIORKOWSKA, M.; LIPMAN-GAZICKI, M. Biodegradable blends of poly (L-lactide) and starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 269-277, 2007.

LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 394-402, 2005.

LI, H.; HUNEAULT, M. A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 2439-2448, 2011.

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

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

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable

multiphase systems. **Polymer**, v. 42, p. 6209-6219, 2001.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 504-510, 2012.

PELISSARI, F. M. **Produção e Caracterização de Filmes de Amido de Mandioca, Quitosana e Glicerol com Incorporação de Óleo Essencial de Orégano**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain banana (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 681-690, 2013.

PIZZOLI, A. P. O. **Produção e Caracterização de Laminados Biodegradáveis e Antimicrobianos para Embalagens de Alimentos**. Dissertação (mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F.; GARCIA, P. S.; MÜLLER, C. M. O. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticizers with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 19-22, 2013a.

SHIRAI, M. A.; OLIVATO, J. B.; GARCIA, P. S.; MÜLLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly(lactic acid) addition. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, p. 4112-4117, 2013b.

SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F. Adipate and citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid)/thermoplastic starch sheets. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, p. 54-61, 2015.

SOARES, F. C.; YAMASHITA, F.; MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N. Thermoplastic starch/poly(lactic acid) sheets coated with cross-linked chitosan. **Polymer Testing**, v. 32, p. 94-98, 2013.

TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; GLENN, G. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly(lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 61-68, 2012.

WANG, N.; YU, J.; MA, X. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**, v. 56, p. 1440-1447, 2007.