

Produção de laminados de amido/poli(ácido láctico) contendo ácido cítrico e citrato de tributílica

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo produzir laminados a partir de blends de amido termoplástico e poli(ácido láctico) (PLA) adicionados de citrato de tributílica (TBC) e ácido cítrico por extrusão plana (calandragem). A adição de TBC e ácido cítrico reduziu a rigidez dos materiais e elevou a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e a densidade. Isso ocorreu porque, provavelmente, estes compostos atuaram como plastificante para o PLA e amido. Com isso, concluiu-se que foi possível a produção de laminados de amido e PLA pelo processo de extrusão, mas estudos ainda são necessários para encontrar a concentração adequada de TBC e ácido cítrico que não comprometam de forma significativa as propriedades de barreira ao vapor de água.

PALAVRAS-CHAVE: Biopolímeros; Plastificante; Extrusão termoplástica; Propriedades mecânicas; Permeabilidade ao vapor de água

Silvio José Souza

silvio.souza93@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Nicolli Grecco Marchiore

nicolliqgmarchiore@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Marcella Vitória Galindo

rpmarcella@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Fabio Yamashita

fabioy@uel.br

Universidade Estadual de Londrina

Marianne Ayumi Shirai

marianneshirai@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

INTRODUÇÃO

O impacto ambiental causado pelo descarte de resíduos não biodegradáveis aliado à dificuldade de sua reciclagem tem motivado a pesquisa e o desenvolvimento de materiais biodegradáveis com características que permitam seu uso na produção de embalagens alimentícias em escala comercial.

Neste contexto o amido se destaca como um material em potencial, pois é abundante, barato e pode ser aplicado na produção de filmes biodegradáveis. O amido não é um verdadeiro termoplástico, mas na presença de plastificante (água, glicerol, sorbitol, etc), altas temperaturas (90-180°C) e cisalhamento, ele funde e flui, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como para os plásticos sintéticos (VILPOUX; AVEROUS, 2003). Durante a obtenção do material termoplástico a base de amido, sua estrutura granular semicristalina é destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001; SOUZA; ANDRADE, 2002).

O amido termoplástico (ATP) apresenta algumas limitações devido à sua natureza hidrofílica, que resulta em modificações nas suas propriedades mecânicas quando exposto em ambientes com umidade relativa elevada (AVELLA et al., 2005; KALAMBUR; RIZVI, 2006; ZULLO; IANNACE, 2009). Além da sensibilidade à umidade, o fato dos biopolímeros apresentarem propriedades mecânicas que se alteram com o tempo, a baixa resistência ao impacto e no caso dos produtos termoformados, a pequena espessura dos produtos formados, limitam o uso dos derivados de amido (AVEROUS; FRINGANT; MORO, 2001; CONTRERAS; PERILLA; ENCISO, 2008).

Uma forma de suprir as necessidades do ATP e manter a sua biodegradabilidade seria a realização de blendas com outros biopolímeros. Um dos polímeros promissores é o poli(ácido láctico) (PLA), obtido pela polimerização controlada de monômeros de ácido láctico produzidos a partir da fermentação de açúcares (PILLIN.; MONTRELAY; GROHENS, 2006).

A produção de laminados a partir de blendas de ATP e PLA é uma alternativa viável, porém os compósitos obtidos são rígidos e quebradiços devido à incompatibilidade e falta de adesão interfacial entre esses dois polímeros (KOZLOWSKI et al., 2007; MARTIN; AVEROUS, 2001; LIM; AURAS; RUBINO, 2008). A processabilidade e a flexibilidade das blendas de ATP e PLA podem ser melhoradas pela incorporação de plastificantes. O citrato de tributílica (TBC) tem se destacado como plastificante por ser miscível com o PLA, por contribuir nas propriedades mecânicas melhorando a flexibilidade dos materiais e por não ser tóxico, permitindo seu uso em embalagens para alimentos (LABRECQUE et al., 1997; LJUNGBERG; WESSLÉN, 2003; SHIRAI et al., 2013; SHIRAI et al., 2015; ZENKIEWICZ; RICHERT; ROZANSKI, 2010).

Como já descrito anteriormente, outro fator a se considerar durante a produção de blendas de amido e PLA é que esses dois polímeros são imiscíveis e isso interfere significativamente nas propriedades dos materiais obtidos. Diferentes estratégias de compatibilização encontram-se descritas na literatura, sendo a utilização de ácidos carboxílicos, como o ácido cítrico, uma delas (ABDILLAHY et al., 2013; WANG et al., 2010; CHABRAT et al., 2012). Em alguns estudos, a incorporação de ácido cítrico melhorou a interação entre as fases

poliméricas do ATP e PLA por reação inter cruzada (esterificação e ligação de hidrogênio), produzindo materiais com melhores propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água (SHIRAI et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2012; WANG et al., 2010).

Este trabalho teve como objetivo produzir laminados biodegradáveis de amido termoplástico e PLA por extrusão plana utilizando-se citrato de tributílica (TBC) como plastificante e ácido cítrico como compatibilizante.

MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAL

Os materiais foram produzidos utilizando-se PLA Ingeo (Natureworks LLC, Cargill, USA), amido de mandioca nativo (Indemil, Brasil), glicerol (Dinâmica, Brasil) como plastificante para o amido, citrato de tributílica (360,44 g/mol, Sigma Aldrich, Alemanha) como plastificante para o PLA e ácido cítrico (Nuclear, Brasil) como compatibilizante.

PRODUÇÃO DOS LAMINADOS

A formulação dos laminados de amido termoplástico (ATP) e PLA encontra-se na Tabela 1. Foram avaliadas duas concentrações de plastificante TBC (4,5 e 8,5 %, p/p) e uma de ácido cítrico (0,75%, p/p) que substituíram a quantidade de PLA. A quantidade de amido e glicerol foi mantida constante em todas as formulações.

Tabela 1. Formulação dos laminados de amido e PLA produzidos por extrusão

Formulação	TBC (%)	AC (%)	PLA (%)	Amido (%)	Glicerol (%)
Controle	0	0	50	37,5	12,5
L1	4,5	0	45,5	37,5	12,5
L2	8,5	0	41,5	37,5	12,5
L3	4,5	0,75	44,75	37,5	12,5
L4	8,5	0,75	40,75	37,5	12,5

TBC = Citrato de tributílica; AC = Ácido cítrico; PLA = poli(ácido láctico).

Primeiro todos os componentes da blenda foram misturados manualmente e em seguida alimentados em extrusora dupla rosca co-rotacional (marca BGM, modelo D-20, Brasil). As condições de processo foram: diâmetro das roscas de 20 mm, velocidade dos parafusos de 100 rpm, velocidade do alimentador de 30 rpm e perfil de temperatura 100 / 180 / 180 / 180 / 180°C.

Em uma segunda etapa, os extrusados obtidos na forma de perfis cilíndricos foram pelletizados e processados novamente em extrusora dupla rosca para produção dos laminados. O perfil de temperatura empregado será de 100 / 170 / 170 / 170 / 175°C, a velocidade do alimentador e do parafuso serão iguais ao da etapa de preparação das blendas. Próximo à matriz da extrusora foi acoplada uma calandra laminadora, (AX- plásticos, Brasil) em 45°, composta de sistema de resfriamento dos cilindros por água, puxador, bobinador e painel de controle de

rotação dos cilindros. A distância entre os cilindros foi de 0,8 mm e a rotação foi ajustada conforme a formulação para manter a continuidade do processo.

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Análise visual

As amostras foram avaliadas quanto à continuidade (ausência de rupturas), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis e bolhas) e manuseabilidade.

Espessura e densidade

A espessura foi medida com um micrômetro digital, marca Starrett (São Paulo). Foram medidos 10 pontos aleatórios sobre a superfície de cada filme e o resultado final foi a média dessas medidas.

Para obter a densidade, as amostras foram cortadas em 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 e a densidade foi calculada de acordo com Müller; Laurindo e Yamashita (2012).

Propriedades Mecânicas

Os testes de tração nas amostras foram feitos em texturômetro, marca Stable Micro Systems, modelo TA XTplus (Inglaterra), conforme os métodos e normas da American Society for Testing and Material (ASTM D-882-02). As dimensões dos corpos de prova foram de 10 x 100 mm, a velocidade de tração de 0,8 mm/s e a distância inicial entre as garras de 50 mm. As propriedades determinadas foram resistência máxima a tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade ou de Young.

Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor foi determinada por método gravimétrico, conforme a ASTM E-96-00. Os filmes foram cortados em formato circular com 60 mm de diâmetro e condicionados em dessecador com UR de 53% durante 48 horas. Em seguida, foram fixados na cápsula, vedada nas extremidades com graxa de silicone e presos hermeticamente com os anéis para garantir que a migração de umidade ocorresse através do filme. O interior da cápsula foi previamente preenchido com cloreto de cálcio anidro (0% UR) e o sistema foi condicionado em dessecador a 75% UR (solução salina de cloreto de sódio) a 25°C.

Sucessivas pesagens serão 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 (1):

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

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada a partir da equação (2):

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{P_s \times (UR_1 - UR_2)} \quad (2)$$

Onde:

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

e = Espessura média do corpo-de-prova (m)

P_s = Pressão de saturação e 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.m²)

m = Ganho de massa de água (g)

t = Tempo (dia)

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

Análise estatística

Os resultados foram avaliados pela análise de variância (ANOVA) e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância (p<0,05), utilizando-se o software Statistica 7.0 (Stat-Soft, Tulsa, OK, EUA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi possível a produção de laminados de ATP e PLA pelo processo de extrusão plana em escala piloto. Os materiais apresentaram coloração levemente amarelada, devido à presença do amido e superfície lisa, sugerindo uma boa homogeneização dos componentes da blenda pelo processo de extrusão. Com relação à manuseabilidade dos laminados, observou-se que as amostras L2 e L4 apresentaram superfície levemente pegajosa, possivelmente, pelo excesso de plastificante que foi adicionado à blenda e que acabou migrando para superfície.

Ljungberg e Wesslén (2003) relatam que a matriz de PLA se torna saturada de plastificante em determinadas concentrações, causando a separação de fases.

Os valores de espessura e densidade dos laminados encontram-se na Tabela 2. Diferente do controle, as demais formulações apresentaram-se menos espessas e isso pode estar relacionada com a presença do plastificante que permitiu maior estiramento dos materiais durante o processo de calandragem. A densidade variou de 1,099 a 1,291 g/cm³ e as amostras L1 e L2 apresentaram menores valores, possivelmente devido ao efeito plastificante do citrato de tributila (TBC) que aumentou a mobilidade das cadeias, afastando-as uma das outras. O mesmo não foi verificado com as amostras contendo ácido cítrico (AC), que pode ter causado hidrólise do PLA e amido, facilitando a aproximação das cadeias, o que ajudou a formar uma estrutura mais compacta e conseqüentemente mais densa. Valores de densidade próximos foram reportados por Shirai et al. (2015) em blendas de amido e PLA adicionados de ésteres de citrato e adipato e Pizzoli et al. (2016) em laminados de amido, gelatina e PLA revestidos com nanopartículas de prata e valores inferiores foram obtidos por Alberti et al. (2015) em blendas de amido, PLA e quitosana.

Tabela 2 – Valores médios de espessura e densidade de laminados de ATP e PLA.

Formulação	Espessura (µm)	Densidade (g/cm ³)
Controle	829 ± 48	1,196 ± 0,054
L1	629 ± 23	1,099 ± 0,013
L2	567 ± 31	1,058 ± 0,020
L3	587 ± 54	1,229 ± 0,039
L4	608 ± 69	1,291 ± 0,070

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados de propriedades mecânicas, em termos de resistência máxima à tração (T), módulo de Young (MY) e alongação na ruptura (E), e de permeabilidade ao vapor de água (PVA). Avaliando as propriedades mecânicas, a adição de TBC reduziu os valores de T, MY e E, possivelmente pelo seu efeito plastificante que aumentou a mobilidade das cadeias de PLA. Além disso, os plastificantes como o TBC penetram entre as cadeias das macromoléculas e diminuem a força intermolecular entre elas. Neste contexto, a adição de plastificante reduziu a resistência a tração devido à baixa adesão molecular (LEMMOUCHI et al., 2009).

A incorporação de ácido cítrico (L3 e L4) como compatibilizante não contribuiu para aumentar a resistência dos materiais. É possível que a concentração do mesmo tenha sido excessiva e que tenha atuado como plastificante como relatado em outros estudos (ABDILLAHI et al., 2013; CHABRAT et al., 2012; SHIRAI et al., 2016). De acordo com Wang et al. (2010), o excesso de ácido também pode causar hidrólise das cadeias de amido e PLA comprometendo significativamente as propriedades mecânicas da blenda.

Tabela 3. Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água de laminados de ATP e PLA.

	T (MPa)	MY (MPa)	E (%)	PVA x 10 ⁶ (m/g.Pa.dia)
Controle	28,6 ^a ± 1,0	583 ^a ± 6	6,9 ^b ± 1,9	2,32 ^e ± 0,03
L1	11,7 ^b ± 0,4	319 ^b ± 12	4,8 ^b ± 1,2	5,19 ^d ± 0,05
L2	6,3 ^c ± 0,6	145 ^c ± 34	5,7 ^b ± 1,6	8,80 ^c ± 0,67
L3	7,6 ^c ± 2,1	150 ^c ± 30	4,7 ^b ± 1,8	10,4 ^b ± 0,09
L4	7,5 ^c ± 0,9	110 ^c ± 28	16,5 ^a ± 6,0	56,2 ^a ± 0,02

T = Resistência máxima à tração; MY = módulo de Young; E = Elongação na ruptura; PVA = Permeabilidade ao vapor de água.

* Letras diferentes na coluna indicam diferença significativa (p<0,05) entre as médias pelo teste de Tukey.

O valor de PVA aumentou significativamente (p<0,05) com a adição de TBC e ácido cítrico, sugerindo um caráter mais hidrofílico do material. A formulação L4 apresentou um incremento de aproximadamente 24 vezes em relação ao controle. Como já comentado anteriormente, a concentração de ácido foi excessiva, causando despolimerização, tanto das cadeias de amido como de PLA, diminuindo o tamanho das moléculas. Além disso, o ácido cítrico atuou como plastificante, aumentando a mobilidade e formação de espaços entre as cadeias, promovendo a difusividade de vapor de água através do material (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011). Os valores de PVA obtidos neste trabalho foram maiores que os relatados por Shirai et al. (2015), Alberti et al. (2015) e Pizzoli et al. (2016).

CONCLUSÕES

Foi possível produzir laminados de ATP e PLA adicionados de TBC e AC pelo processo de extrusão em escala piloto. Entretanto, os materiais obtidos apresentaram-se menos resistentes e com maior caráter hidrofílico devido ao efeito plastificante do TBC e do AC. Desta forma, estudos ainda são necessários com o objetivo de obter materiais com melhores propriedades utilizando-se de outros plastificantes e compatibilizantes.

Production of starch/poly(lactic acid) sheets containing citric acid and tributyl citrate

ABSTRACT

In this work thermoplastic starch and poly(lactic acid) (PLA) sheets added of tributyl citrate (TBC) and citric acid was produced by flat extrusion (calendaring-extrusion). The incorporation of TBC and citric acid reduced the rigidity, increased the water vapor permeability (WVP) and density of the sheets. This occurred probably because these compounds acted as plasticizer for PLA and starch. Thus, it was possible to conclude that it was possible to produce starch and PLA blended sheets by extrusion, but studies are still required to find the appropriate concentration of TBC and citric acid that does not significantly impair the water vapor barrier properties.

KEY-WORDS: Biopolymers; Plasticizer; Thermoplastic extrusion; Mechanical properties; Water vapor permeability.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à Fundação Araucária pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

ABDILLAH, H.; CHABRAT, E.; ROULLY, A.; RIGAL, L. Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 104-11, 2013.

ALBERTI, M. L.; SOUZA, S. J.; GONÇALVES, H.; YAMASHITA, F.; SHIRAI, M. A. Effect of chitosan addition in starch and poly(lactic acid) sheets produced by extrusion. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, v. 6, p. 80-90, 2015

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). Standard test methods for water vapor transmission of materials. E96-00, Philadelphia: ASTM, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D-882-02, Philadelphia: ASTM, 2002.

AVELLA, M., DE VLIÉGER, 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.

AVEROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. **Starch/Starke**, v. 53, n.8, p. 368-371, 2001.

CHABRAT, E., ABDILLAH, H., ROUILLY, A., RIGAL, L. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 238-246, 2012.

CONTRERAS, O. I. P.; PERILLA, J. E. P.; ENCISO, N. A. A. A review of using organic acids to chemically modify starch. **Revista Ingeniería e Investigación**, v. 28, n.3, p. 47-52, 2008.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 229-235, 2011.

KALAMBUR, S., RIZVI, S. S. H. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. **Journal of plastic film & sheeting**, v. 22, p. 39-58, 2006.

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.

LABRECQUE, L. V.; KUMAR, R. A.; DAVE, V.; GROSS, R. A.; MCCARTHY, S. P. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1507-13, 1997.

LEMMOUCHI, Y.; MURARIU, M.; SANTOS, A. N.; AMASS, A. J.; SCHACHT, E.; DUBOIS, P. Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(D,L-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 2839 – 2848, 2009.

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

LJUNGBERG, N.; WESSLÉN, B. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging. **Polymer**, v. 44, p. 7679-7688, 2003.

MARTIN, O., AVEROUS, 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

PILLIN, I.; MONTRELAY, N.; GROHENS, Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? **Polymer**, 47, 4676-4682, 2006.

PIZZOLI, A. P. O.; MARCHIORE, N. G.; SOUZA, S. J.; SANTOS, P. D. F.; GONÇALVES, O. H.; YAMASHITA, F.; BRACHT, L.; SHIRAI, M. A.; LEIMANN, F. V. Antimicrobial PLA/TPS/gelatin sheets with enzymatically crosslinked surface containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v.133, p. 43039, 2016.

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) plasticized with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 19-22, 2013.

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

SHIRAI, M. A.; ZANELA, J.; KUNITA, M. H.; PEREIRA, G. M.; RUBIRA, A. F.; MÜLLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Influence of Carboxylic Acids on Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch Biodegradable Sheets Produced by Calendering–Extrusion. **Advances in Polymer Technology**, 2016.

SOUZA, R.; ANDRADE, C. Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch. **Advances in Polymer Technology**, 21, 17-24, 2002.

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.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. In: Cereda, M. P.; Vilpoux, O. (Coord.). Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Cargill, v. 3, p. 500-530, 2003.

WANG, N.; ZHANG, X.; HAN, N.; FANG, J. Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly(lactic acid) blend containing citric acid. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 23, p. 19–34, 2010

ZENKIEWICZ, M.; RICHERT, J.; ROZANSKI, A. Effect of blow moulding ratio on barrier properties of polylactide nanocomposite films. **Polymer testing**, v. 29, p. 251-257, 2010.

ZULLO, R., IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 376-383, 2009.

Recebido: 25 jan. 2016.

Aprovado: 27 jun. 2016.

DOI: 10.3895/rebrapa.v7n3.3705

Como citar:

SOUZA, S. J. et al. Produção de laminados de amido/poli(ácido láctico) contendo ácido cítrico e citrato de tributila. **Brazilian Journal of Food Research**, Campo Mourão, v. 7, n.2, p. 173-184, mai./ago. 2016. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/rebrapa>

Correspondência:

Marianne Ayumi Shirai

Departamento de Engenharia de Alimentos - Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina – Londrina - PR, Brasil.

Direito autorial: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

