

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CAMPUS DE CAMPO MOURÃO

MATHEUS LUZ ALBERTI

**ADIÇÃO DE QUITOSANA EM LAMINADOS
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLI (ÁCIDO LÁTICO)
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO PLANA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2014

MATHEUS LUZ ALBERTI

**ADIÇÃO DE QUITOSANA EM LAMINADOS
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLI (ÁCIDO LÁTICO)
PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO PLANA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Profa. Dra. Marianne Ayumi Shirai.

CAMPO MOURÃO

2014



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL
DO PARANÁ
Campus Campo Mourão
Departamento Acadêmico de Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO

ADIÇÃO DE QUITOSANA EM LAMINADOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E POLI (ÁCIDO LÁTICO) PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO PLANA

por

MATHEUS LUZ ALBERTI

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 19 de Dezembro de 2014 como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Marianne Ayumi Shirai
Orientador

Prof. Dr. Alberto Cavalcante Vitorio
Membro da banca

Prof. Dr. Manuel Salvador Vicente
Plata Oviedo
Membro da banca

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no Departamento Acadêmico de Alimentos da UTFPR Campus Campo Mourão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e pela fé, por todo o ensinamento e confiança para vencer batalhas e conseqüentemente as dificuldades enfrentadas e que ainda estão por vir.

Agradeço a todos meus familiares destacando principalmente meus pais Ana Lúcia Luz Alberti e Haroldo Alberti pelos puxões de orelha, mantimentos, ajuda financeira e total suporte em todos os aspectos, acreditando sempre na minha formação tanto profissional quanto pessoal.

A todos os meus professores pelo ensinamento acadêmico, pessoal, pelos bons momentos de alegria e diversão bem como as inúmeras noites sem dormir e desespero, pois é com estes que crescemos na vida, e ao apoio para a realização de projetos. Agradeço em especial a minha orientadora prof^a. Dra. Marianne Ayumi Shirai, por seu conhecimento, paciência e amizade, que contribuiu para a realização de uma importante etapa da minha vida.

Agradeço mais por consideração mesmo aos meus amigos Edgar (Virge), Francisco (Cachorro), Rafael (Bob), Gilson (Gordin), Wesley (Azoia), Nelson Joly, Fábio Matins (Fabão), Mateus Gonzales (Tiozão), Edson (Bolinha), Fagner (Bola), Heliberto Gonçalves e Silvio José pelas brincadeiras, companheirismo, convivência nesses 5 anos de alegria, apoio e aprendizado.

Um agradecimento em especial para a pessoa mais importante da minha vida, minha companheira, minha amiga, minha namorada e porque não dizer minha futura noiva Rafaela Cruz Alves, por estar ao meu lado em todos os momentos de grande felicidade e de incertezas, apoiando e me ajudando em tudo que precisei e que ainda precisarei, nos nossos planos futuros, sem a qual eu jamais conseguiria.

Ao Prof. Dr. Fabio Yamashita da Universidade Estadual de Londrina por ceder o espaço, os materiais e os equipamentos para a realização das análises deste trabalho.

Muito obrigada a todos!

Grazie a tutti!

ALBERTI, MATHEUS L. Adição de quitosana em laminados biodegradáveis de amido e poli (ácido lático) produzidos por extrusão plana. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2014.

RESUMO

Um dos maiores problemas ambientais enfrentados atualmente é o acúmulo de plástico sintético no meio ambiente. É fato que estes possuem uma vasta aplicabilidade em inúmeros setores da indústria pelas suas propriedades e preço acessível, porém alternativas devem ser desenvolvidas para esse problema. Assim, o estudo utilizando blendas contendo polímeros biodegradáveis, como o amido e poli (ácido lático) (PLA), vem ganhando espaço considerável, principalmente no setor de embalagens para alimentos. Pesquisas atuais também vêm destacando o uso da quitosana, 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 e avaliar as propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e a atividade antimicrobiana. A incorporação de quitosana ao laminado diminuiu 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. A quitosana não proporcionou atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* nas concentrações utilizadas. Com esse trabalho concluiu-se que embora a incorporação 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. O uso da quitosana ainda pode ser viável desde que esta seja purificada e incorporada aos laminados por meio de reticulação na superfície.

Palavras-chaves: Polímero biodegradável. Atividade antimicrobiana. Propriedades mecânicas. Transferência de massa.

ALBERTI, MATHEUS L. Addition of chitosan in starch and poly(lactic acid) biodegradable sheets produced by flat extrusion. 42 f. Trabalho de conclusão de curso – Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2014.

ABSTRACT

Currently, one of the major environmental problems is the accumulation of synthetic plastics in the environment. It is a fact that they have a wide applicability in many industry sectors due their good mechanical and barrier properties coupled with low cost. Furthermore alternatives should be studied and developed to decline this problem. In this sense, 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 its 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, and evaluate the mechanical, water vapor barrier and antimicrobial properties. 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. Chitosan did not provide antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* in the concentrations employed in this work. 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 produced them by flat extrusion process in pilot scale. The use of chitosan can be viable with their purification and incorporation by surface crosslinking.

Key-words: Biodegradable polymer. Antimicrobial activity. Mechanical properties. Mass transfer.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA QUÍMICA DA AMIOLOSE.....	15
FIGURA 2. ESTRUTURA QUÍMICA DA AMILOPECTINA.	16
FIGURA 3. ESTRUTURA QUÍMICA DO POLI (ÁCIDO LÁTICO).	17
FIGURA 4. COMPARAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DA CELULOSE E QUITOSANA. .	19
FIGURA 5. ESQUEMA DE UMA EXTRUSORA.	22
FIGURA 6. ELABORAÇÃO DOS LAMINADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA ACOPLADA À CALANDRA. ...	24
FIGURA 7. IMAGENS DOS LAMINADOS DE AMIDO, PLA E QUITOSANA.	30
FIGURA 8. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS LAMINADOS DE AMIDO, PLA E QUITOSANA.....	31
FIGURA 9. GRÁFICOS DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA DOS LAMINADOS.....	35

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - FORMULAÇÕES DOS LAMINADOS DE AMIDO E PLA CONTENDO QUITOSANA.	23
TABELA 2 - SOLUÇÕES SALINAS E SUAS UMIDADES RELATIVAS DE EQUILÍBRIO A 25°C.....	28
TABELA 3 - VALORES DE ESPESSURA E DENSIDADE DOS LAMINADOS DE AMIDO, PLA E QUITOSANA.	32
TABELA 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS LAMINADOS DE AMIDO, PLA E QUITOSANA.....	33
TABELA 5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS LAMINADOS DE AMIDO, PLA E QUITOSANA.....	36
TABELA 6 - PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA), COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE (B) E DE DIFUSÃO (D^w) DOS LAMINADOS DE AMIDO, PLA E QUITOSANA.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

β	Coeficiente de Solubilidade.
C.....	Calor de Sorção na Monocamada.
D^w	Coeficiente de Difusão.
GAB.....	Guggenheim-Anderson-de Boer
K.....	Calor de Sorção na Multicamada.
MEV.....	Microscopia Eletrônica de Varredura.
m_0	Teor de Água na Monocamada.
PVA.....	Permeabilidade ao Vapor de Água.
PLA.....	Poli (Ácido Lático).
TPS.....	Amido Termoplástico.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	O AMIDO	15
3.2	POLI (ÁCIDO LÁTICO)	17
3.3	QUITOSANA	18
3.4	BLENDAS DE AMIDO, POLI (ÁCIDO LÁTICO) E QUITOSANA	20
3.5	PRODUÇÃO DE LAMINADOS BIODEGRADÁVEIS POR EXTRUSÃO PLANA	21
4	MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	23
4.1	LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO	23
4.2	MATERIAL	23
4.3	ELABORAÇÃO DOS LAMINADOS	23
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	25
4.4.1	Espessura	25
4.4.2	Densidade	25
4.4.3	Propriedades Mecânicas	25
4.4.4	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	26
4.4.5	Isoterma de sorção de água	27
4.4.6	Transferência de Massa	28
4.4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
4.4.8	Análise Microbiológica	29
4.4.9	Análise dos Dados	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1	AVALIAÇÃO VISUAL	30
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	31
5.3	ESPESSURA E DENSIDADE	32
5.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	33

5.5	ISOTERMA DE SORÇÃO DE ÁGUA	34
5.6	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA), COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE E DE DIFUSÃO.....	36
5.7	ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	37
6	CONCLUSÃO	38
7	REFERÊNCIAS	39

1 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 utilizando-se de polímeros de fonte renovável. 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. Trata-se de um polímero semi-cristalino armazenado como fonte de reserva na maioria dos vegetais. Apresenta algumas vantagens como biodegradabilidade, boa barreira contra oxigênio e dióxido de carbono, 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, 2005, LI; HUNEAULT, 2011).

Uma alternativa para suprir as limitações do amido é a realização de blendas com outros biopolímeros hidrofóbicos e o que vem se destacando é o poli (ácido láctico) (PLA), obtido a partir da polimerização de moléculas de ácido láctico produzidas por fermentação de açúcares presentes no milho, batata, beterraba e cana de açúcar (BIE et al, 2013, MARTIN; AVÉROUS, 2001).

Para produção de novas embalagens para alimentos blendas de amido e PLA estão sendo estudadas como uma alternativa, pois ambos os materiais são biodegradáveis e provenientes de fonte renovável. Sua aplicação seria

significativamente incrementada na área alimentícia a partir da incorporação de compostos antimicrobianos como a quitosana, um biopolímero que apresenta atividade antimicrobiana sobre microrganismos patogênicos (KOZLOWSKI et al., 2007, LIM et al., 2008, MARTIN; AVÉROUS, 2001, SHIRAI et al., 2013a, SHIRAI et al., 2013b, SHIRAI et al., 2014, TEIXEIRA et al., 2012, WANG et al., 2007).

O presente trabalho teve como objetivo produzir blendas de amido, PLA e quitosana e avaliar as propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e atividade antimicrobiana frente a microrganismos patogênicos geralmente encontrados em alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho foi produzir laminados biodegradáveis de amido de mandioca e poli (ácido lático) incorporados com quitosana pelo processo de extrusão plana.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Incorporar diferentes concentrações de quitosana em laminados de amido e PLA produzidos pela técnica de extrusão plana;
- Determinar as propriedades mecânicas, microestruturais, os parâmetros de transferência de massa e de barreira ao vapor de água dos laminados produzidos;
- Avaliar a atividade antimicrobiana dos laminados frente aos microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O AMIDO

O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e sua obtenção advém de inúmeras fontes, como cereais, raízes, tubérculos, frutas e legumes, mas em nível comercial grande parte é extraída de cereais, raízes e tubérculos (HERNÁNDEZ-URIBE, 2003). Esse carboidrato é encontrado em abundância na natureza, competindo somente em quantidade com a celulose, sendo a fonte de energia de maior importância na dieta tanto humana quanto de animais. Nos cereais os principais representantes que possuem amido são o trigo e o arroz, já em tubérculos ou raízes tem-se a batata e a mandioca. Conforme as diferentes fontes, o amido é armazenado na forma de grânulos semi-cristalino e possui composição, tamanho e forma variados (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

O amido é formado basicamente por dois polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, ambos possuem diferentes estruturas e funcionalidade, das quais destacasse o peso molecular e o grau de polimerização. A amilose é um polímero linear formado por unidades de α -D-glicose unidas por ligações glicosídicas α (1-4) conforme representado na Figura 1 (ELLIS et al., 1998). As cadeias de amilose, devido à linearidade, mobilidade e inúmeros grupos hidroxilas, possuem a tendência a se orientarem paralelamente, e se aproximando de tal maneira para formarem ligações de hidrogênio entre as hidroxilas, sendo capazes de absorver até 25 vezes seu peso em água e resultando em pastas opacas (JONHED, 2006).

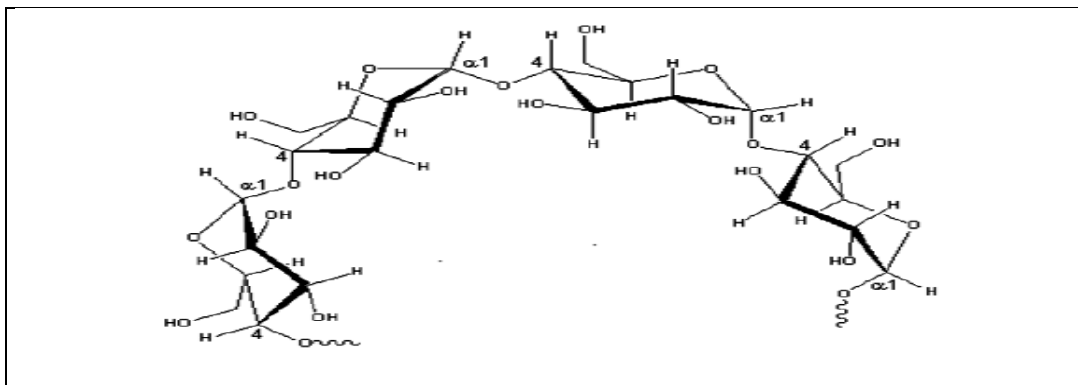


Figura 1. Estrutura química da amilose.
Fonte: DENARDIN E SILVA (2009).

A amilopectina representada na Figura 2 é um polímero altamente ramificado, sendo formada por cadeias de resíduos de α -D-glicopirranose unidos por ligações (α

1-4) e com cerca de 4% a 6% das ligações ramificadas em (α 1-6) (DENARDIN; SILVA, 2009). Devido às ramificações das cadeias de amilopectina, a mobilidade desta é reduzida e, portanto, previne a sua aproximação formação de ligações de hidrogênio, resultando em soluções aquosas transparentes e mais resistentes à formação de gel (JONHED, 2006).

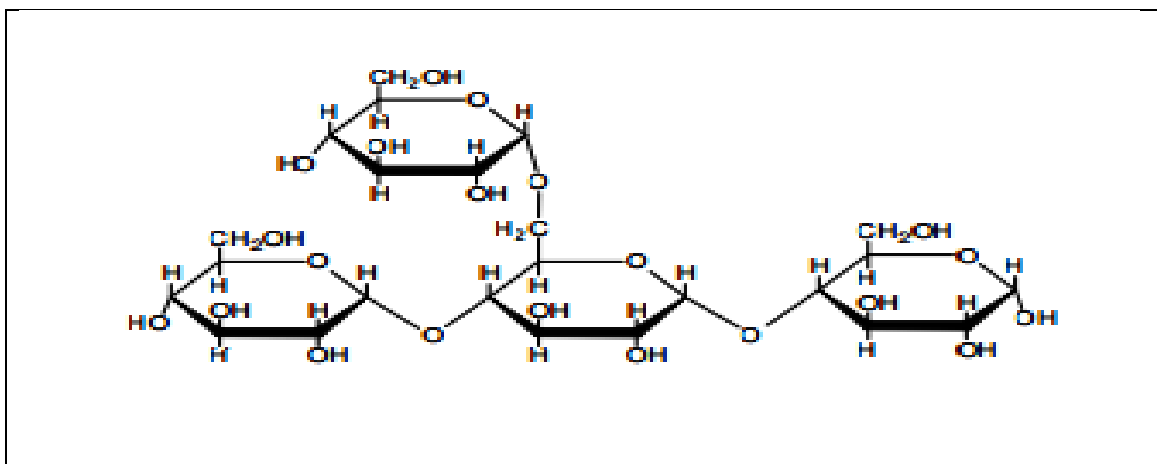


Figura 2. Estrutura química da amilopectina.

Fonte: JONHED (2006).

O amido nativo possui uma ampla aplicação em indústrias têxtil, de papel, farmacêutica, plástica e alimentícia. Dentro deste contexto, a mandioca é uma das culturas agrícolas mais tradicionais no Brasil, tendo na região Sul grande concentração de unidades processadoras de farinha e amido. O amido nativo de mandioca apresenta grande interesse industrial no que tange suas características físico-químicas (APLEVICZ; DEMIATE, 2007).

As diferentes proporções de amilose e amilopectina encontradas entre as variedades de amido influenciam nas propriedades funcionais e de processamento, esta proporção varia com o comprimento da cadeia, tamanho do grânulo e conteúdo de lipídio (JONHED, 2006).

Em média o amido de mandioca possui teores de amilose e amilopectina entre 18% e 82% respectivamente. Ao passo que outros tipos de cultivares como o milho e trigo possuem respectivamente teores de amilose e amilopectina entre 25% e 75%, batata entre 21% de amilose e 79% de amilopectina (ZOBEL; STEPHEN, 1995). A amilopectina é responsável por absorver água durante a cocção do amido, sendo então a causa do inchamento do grânulo, conseqüentemente amidos com altos teores desse polímero são mais solúveis em água (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997).

3.2 POLI (ÁCIDO LÁTICO)

O Poli (ácido lático) (PLA) é um polímero biodegradável que vem recebendo muita atenção em pesquisas para a produção de novo materiais para embalagens. O PLA é um poliéster alifático, produzido de fontes renováveis, sendo, portanto facilmente biodegradado. Comercialmente é obtido pela polimerização de monômeros de ácido lático a partir da fermentação de açúcares presentes no milho, batata, beterraba e cana de açúcar (MARTIN; AVÉROUS, 2001).

A produção do PLA em escala comercial é feita a partir da polimerização por abertura de anel (*ring opening polymerization*) do lactídeo, que foi patenteado pela Cargill Dow em 1992 (VINK et. al., 2003). O processo se inicia com uma reação de condensação do ácido lático para obter o PLA de baixa massa molar, denominado de pré-polímero (1.000 a 5.000 Da). Logo em seguida este pré-polímero é convertido em uma mistura de estereoisômeros de dímeros de lactídeos através do uso de catalisadores, como octanoato de estanho, para melhorar a taxa e seletividade da reação de ciclização intramolecular. Esta mistura de lactídeos é purificada por meio de destilação a vácuo e então o PLA de alta massa molar é produzido via polimerização por abertura do anel na presença de catalisadores adequados (AURAS; HARTE; SELKE, 2004, LIM; AURAS; RUBINO, 2008). A estrutura molecular do PLA está representada pela Figura 3.

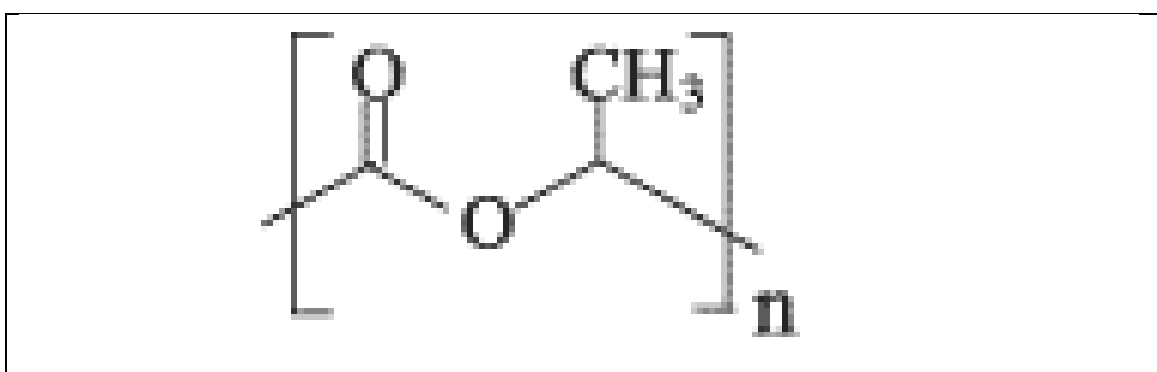


Figura 3. Estrutura química do PLA.

Fonte: FRANCHETTI (2006).

O PLA possui algumas propriedades semelhantes às do poli (tereftalato de etileno) (PET) e polipropileno (PP), como resistência ao impacto e à tensão e transparência (BIE et. al., 2013, MARTIN; AVÉROUS, 2001). Essas propriedades são significativamente afetadas de acordo com o grau de pureza óptica do PLA, o

mesmo é definido pela porcentagem de isômeros L e D-polilático (GARLOTTA, 2001).

O nível de cristalinidade do PLA modela a atuação do mesmo frente a sua permeabilidade, desempenho ao processo térmico, mecânico e biodegradação. Polímeros mais cristalinos possuem maiores quantidades de L-lactídios, ao passo que polímeros com elevados níveis de D-lactídios são amorfos (VINK et. al., 2003).

3.3 QUITOSANA

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 *Penecillium notatum*). Sua estrutura química é composta por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose unidas por ligações do tipo glicosídicas β (1-4) (ABDOU et. al., 2008, ELSABEE; ABDOU, 2013).

Para a produção de quitosana, primeiramente a quitina é separada de outros compostos presentes nas carapaças de crustáceos por um processo de desmineralização e desproteínização utilizando ácido clorídrico e hidróxido de sódio diluídos, seguido por descoloração com permanganato de potássio e ácido oxálico. Essa quitina obtida contém grupos acetil que são então desacetilados utilizando hidróxido de sódio concentrado originando assim a quitosana (AZEVEDO et. al., 2007).

As propriedades físico-químicas da quitosana, como solubilidade, viscosidade, barreira ao oxigênio, permeabilidade ao vapor de água dependem do grau médio de acetilação (PELISSARI, 2009).

A quitosana é um biopolímero considerado não tóxico, biodegradável, biocompatível e com atividade antimicrobiana, sua estrutura representada pela Figura 4 é muito semelhante ao da celulose diferenciando-se apenas pela presença de um grupo amina no carbono secundário ao invés de uma hidroxila como no caso da celulose (ELSABEE; ABDOU, 2013).

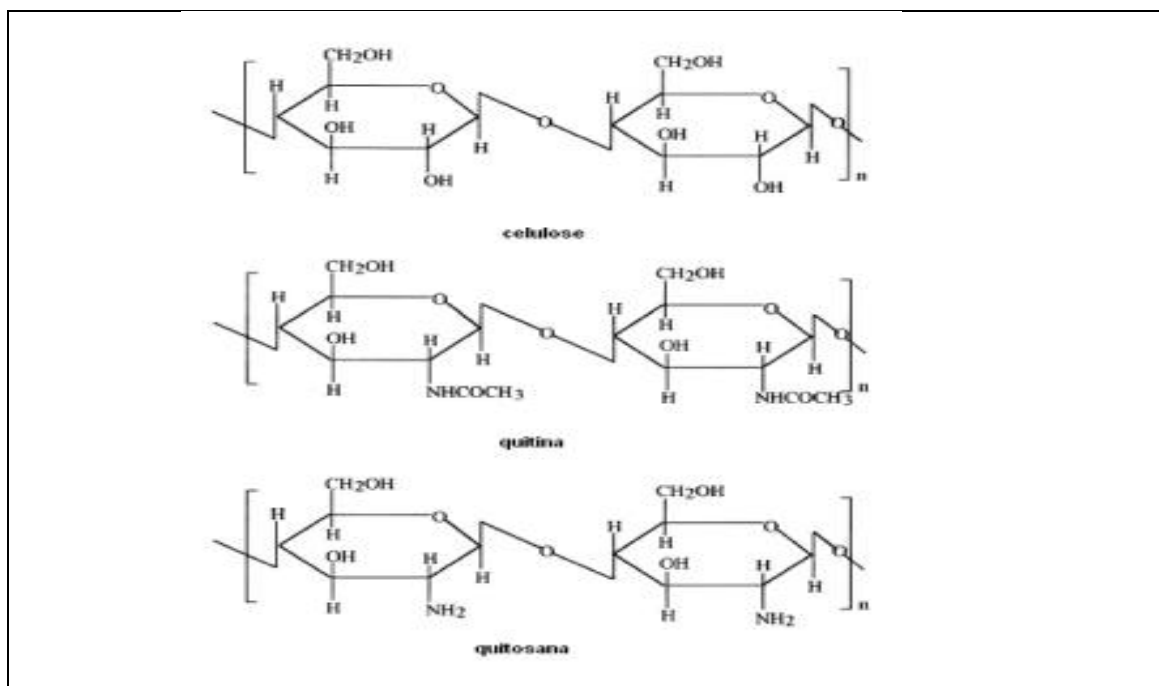


Figura 4. Comparação das estruturas químicas da celulose e da quitosana.
 Fonte: KUMAR (2000).

A hidrólise da quitina pode ser feita em meio ácido ou alcalino, porém, em meio ácido, não é uma técnica muito empregada, pois há susceptibilidade de hidrólise ácida das ligações glicosídicas. Quando realizada em meio alcalino, a desacetilação da quitina dificilmente é completa, a reação é parada quando a quitosana atinge um grau de desacetilação em torno de 60% ou mais, o prolongamento da reação provoca severa degradação da cadeia polimérica. Portanto, se o objetivo é a obtenção de quitosana com elevada massa molar, condições muito severas de reação como, uso de solução alcalina concentrada, temperatura e tempo de contato elevadas são evitadas. A reação de desacetilação mais comumente empregada é aquela que se utiliza de solução aquosa de hidróxido de sódio, tendo como principais fatores que afetam a eficiência da desacetilação e características da quitosana são (AZEVEDO et. al., 2007):

- Temperatura e tempo de reação;
- Concentração da solução de álcali e adição de diluente;
- Razão entre quitina e álcali;
- Tamanho das partículas de quitina;

A crescente procura por parte dos consumidores por alimentos sem conservantes químicos é significativa, devido a isso, substâncias naturais bioativas com atividade antimicrobiana como a quitosana, tem recebido uma atenção especial em estudos nos últimos anos frente a diferentes grupos de microrganismos, tais

como, bactérias, leveduras e fungos. Existem diversas proposições quanto ao mecanismo exato de ação antimicrobiana da quitina, quitosana e seus derivados. Um deles é a interação entre as moléculas carregadas positivamente da quitosana e as membranas das células microbianas carregadas negativamente, fazendo com que haja a extravasão de componentes proteicos do interior da célula (KUMAR, 2000).

A quitosana atua como um agente quelante, sequestrando traços de metais presentes nas células microbianas, inibindo a síntese de toxinas e o crescimento da célula. Outro mecanismo é pela penetração e ligação da quitosana ao DNA do microrganismo inibindo a síntese de RNA mensageiro interferindo assim na produção de proteínas necessário do microrganismo (SHAHIDI; ARACHCHI; JEON, 1999).

3.4 BLENIDAS DE AMIDO, POLI (ÁCIDO LÁTICO) E QUITOSANA

Um dos maiores desafios no desenvolvimento e comercialização de materiais biodegradáveis é o custo e sua viabilidade, frente a isso, o amido é uma excelente alternativa para a combinação com outros biopolímeros, que apresentam custo elevado (SOARES, 2012).

Os materiais constituídos somente por amido são quebradiços, devido à elevada força intermolecular. Com isso, as propriedades mecânicas dos mesmos são de baixa resistência mecânica, o que os tornam insatisfatórios para algumas aplicações, como por exemplo, a utilização para embalagens (TÁPIA-BLÁCIDO et. al., 2004).

Portanto, blendas de poli (ácido lático) e amido são um ótimo atrativo, devido à sua biodegradabilidade, ser de fonte renovável e pelo auxílio na redução de custo frente ao alto valor do poli (ácido lático). A compatibilidade entre esses compostos é foco de diversos estudos, sem o uso de algum compatibilizante, o amido que é hidrofílico se desagrega da matriz de poli (ácido lático) que é altamente hidrofóbico fazendo com que as propriedades mecânicas do material se reduzam (BIE et. al., 2013, SHIRAI et. al., 2014).

Blendas poliméricas constituem-se de misturas de dois ou mais polímeros sem que haja necessariamente uma relação ou reação química entre os mesmo. As blendas formadas pela combinação de biopolímeros possuem uma enorme importância em diversas áreas, pois é possível unir as propriedades de cada

composto em um único material, melhorando assim as propriedades mecânicas, biológicas, físico-químicas e de processamento do mesmo (TONHI; PLEPIS, 2002).

Um parâmetro de suma importância em blendas de amido é a sua concentração, pois isso determinará as propriedades funcionais das blendas. Normalmente as propriedades mecânicas como, resistência à tração e alongação na ruptura diminuem e a permeabilidade ao vapor de água aumenta com a elevação da concentração do amido, devido à sua natureza hidrofílica (NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN, 2010, KÓVACS; TÁBI, 2011).

Soares et al. (2013) produziram filmes de amido e PLA por termoprensagem e reticularam os mesmos com quitosana pela técnica de aspensão e imersão na presença de glutaraldeído como agente reticulante. 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.

Bie et al. (2013) produziram blendas de poli (ácido láctico), amido e quitosana. As propriedades antimicrobianas foram satisfatórias nas blendas contendo 10% de quitosana, entretanto as propriedades mecânicas foram comprometidas com diminuição da resistência a tração e módulo de elasticidade.

3.5 PRODUÇÃO DE LAMINADOS BIODEGRADÁVEIS POR EXTRUSÃO PLANA

Para a produção de filme comercial tradicional e também de filmes biodegradáveis é muito utilizada a técnica de extrusão, pois esta possui inúmeras vantagens como versatilidade, baixo custo operacional, menor espaço por unidade de operação e permitiu uma produção contínua sem a geração significativa de resíduos (SOTHORNVIT et. al., 2007).

O processo de extrusão consiste no arraste do material sob altas pressões por uma rosca sem fim através de um canhão que possui resistências elétricas que mantêm altas temperaturas. O material sofre então um intenso cisalhamento e por fim é expelido por uma matriz ou orifício como representado pela Figura 5 (SHIRAI, 2013).

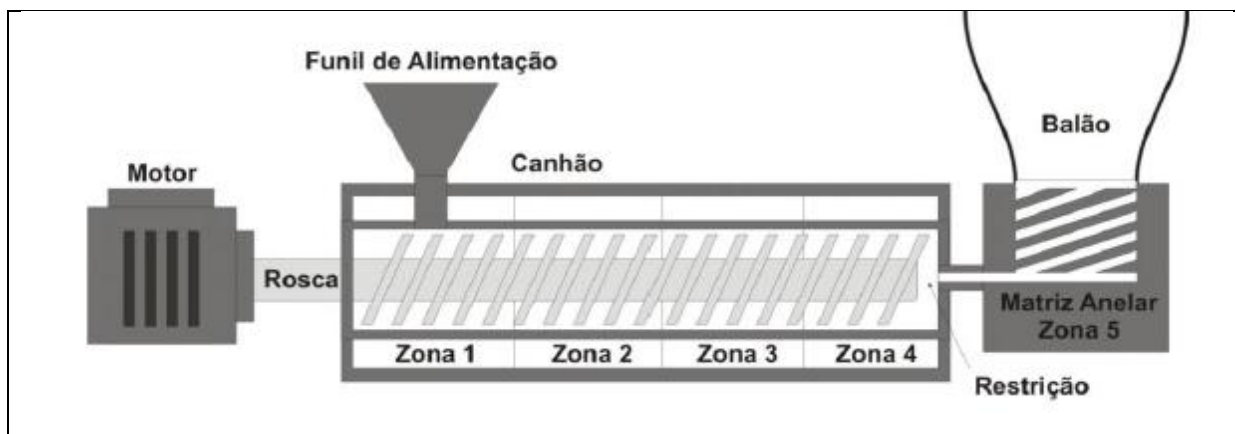


Figura 5. Esquema de uma extrusora.
Fonte: SHIRAI (2013).

Comercialmente existe extrusoras mono-rosca e dupla-rosca. As extrusoras dupla rosca são mais utilizadas no preparo e mistura de blends poliméricas, ao passo que, para a obtenção do produto final, por serem mais simples e com um menor custo as extrusoras mono-rosca são mais usadas (CRIPPA, 2006).

O componente de suma importância na extrusora é a rosca, esta possui a função de transportar, fundir, homogeneizar e plastificar o polímero, e devido ao seu movimento e constante cisalhamento, a rosca gera em torno de 80% da energia térmica necessária para modificar o material, o restante da energia é advindo de resistências elétricas externas (MANRICH, 2005).

A extrusão plana é bastante empregada na produção de filmes e laminados. Neste processo o material previamente fundido passa entre cilindros refrigerados com água. Esses cilindros giram em velocidades diferentes para permitir a solidificação e formação do laminado. A espessura do material é controlada pelo espaçamento dos rolos finais da calandra, o filme então pode ser bobinado ou cortado dependendo da rigidez do material (RODOLFO-JR et. al., 2006).

O processo de extrusão plana foi utilizado com sucesso na produção de laminados de amido e PLA plastificados com ésteres de adipato e citrato (SHIRAI et. al., 2014), laminados de amido, PLA e gelatina (PIZZOLI, 2014) e filmes de amido nativos de milho, milho ceroso, batata e amido fosforilado de milho, adicionados de fibras de bagaço de cana-de-açúcar e plastificados com glicerol (GALICIA-GARCÍA et. al., 2011).

4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

4.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho foi realizado nos Laboratórios de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Campus Campo Mourão. A produção dos materiais pelo processo de extrusão plana e os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório do Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, Brasil. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no laboratório de microscopia da Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

4.2 MATERIAL

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).

4.3 ELABORAÇÃO DOS LAMINADOS

Os laminados foram produzidos pela técnica de extrusão plana utilizando três formulações diferentes, sendo uma formulação o controle, sem adição de quitosana, e as outras duas com adição de 3 e 5% (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.

Tabela 1 - Formulações dos laminados de amido e PLA contendo quitosana.

Formulação	Amido (%)	Quitosana (%)	PLA (%)	Glicerol (%)
Controle	37,5	0	50	12,5
Q 3	34,5	3	50	12,5
Q 5	32,5	5	50	12,5

A produção dos materiais foi como descrito por Shirai et al. (2014). Os compostos 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.

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.

A Figura 6 mostra os laminados cortados após saída da calandra e a extrusora dupla rosca utilizada acoplada a calandra laminadora.



Figura 6. Elaboração dos laminados em extrusora dupla rosca acoplada a calandra.

Fonte: Autoria própria

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.4.1 Espessura

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.

4.4.2 Densidade

Foram cortadas as amostras 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 semi-analítica marca Marconi, modelo AL500C (Piracicaba – SP, Brasil), e a densidade foi calculada através da Equação 1.

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

Onde:

d = densidade (g/cm³)

m = massa do filme (g)

A = área do filme (cm²)

e = espessura do filme (cm)

4.4.3 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).

4.4.4 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

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 (Synth, Diadema – SP, Brasil) (~0% UR) e o sistema foi condicionado em dessecador contendo solução salina de cloreto de sódio (F. Maia, São Paulo – SP, Brasil) (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 ($\text{g} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)

e = Espessura média do corpo de prova (m)

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

UR_1 = Umidade relativa dentro do dessecador (%)

UR_2 = Umidade relativa dentro da Cápsula (%)

TPVA = Taxa de permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{m}^2$)

m = Ganho de massa de água (g)

t = Tempo (dia)

A = Área de permeação do corpo de prova (m^2)

4.4.5 Isoterma de sorção de água

Os laminados foram cortados nas dimensões 5 x 5 mm e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio P.A 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 que proporcionaram URE diferentes, conforme descrito na Tabela 2. 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 Statistica 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.

Tabela 2 – Soluções salinas e suas umidades relativas de equilíbrio a 25°C.

Sal	Nome	URE a 25°C
LiCl	Cloreto de Lítio Anidro P.A.	11%
MgCl ₂ .6H ₂ O	Cloreto de Magnésio Hexaidratado P.A.	33%
K ₂ CO ₃	Carbonato de Potássio Anidro P.A.	43%
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato de Magnésio Hexaidratado P.A.	53%
NaCl	Cloreto de Sódio Anidro P.A.	75%
KCl	Cloreto de Potássio P.A.	85%

4.4.6 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.

$$\beta = \frac{Ck m_2}{P_s} \left[\frac{1}{(1-ka_w)(1-ka_w + Cka_w)} - \frac{a_w}{[(1-ka_w)(1-ka_w + Cka_w)]^2} [-k(1-ka_w + Cka_w) + (1-ka_w)(-k + Ck)] \right] \quad (\text{Equação 5})$$

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.

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

4.4.7 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, modeloSCD-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.

4.4.8 Análise Microbiológica

Para esta análise, inicialmente, as bactérias *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva) e *Escherichia coli* (Gram-negativa) foram reativadas em caldo Müller Hinton a 35°C, até alcançar ou exceder a turbidez de uma solução padrão McFarland de 0,5. Placas de ágar Müller-Hinton, previamente preparadas, foram então inoculadas em superfície com 0,1mL da suspensão de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* (10^8 UFC/mL) e discos de 5 mm de diâmetro dos laminados foram colocados sobre a superfície das placas, sendo as mesmas incubadas a 37°C por 24 horas.

Após este período as placas foram analisadas, observando-se a formação de halos de inibição. A análise foi realizada em triplicata para todos os laminados.

4.4.9 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 ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AVALIAÇÃO VISUAL

Os laminados contendo quitosana apresentaram-se com superfície mais rugosa e com coloração mais escura em comparação com o controle. O controle se mostrou mais rígido e com uma superfície lisa e sem poros. Os laminados podem ser observados na Figura 7.

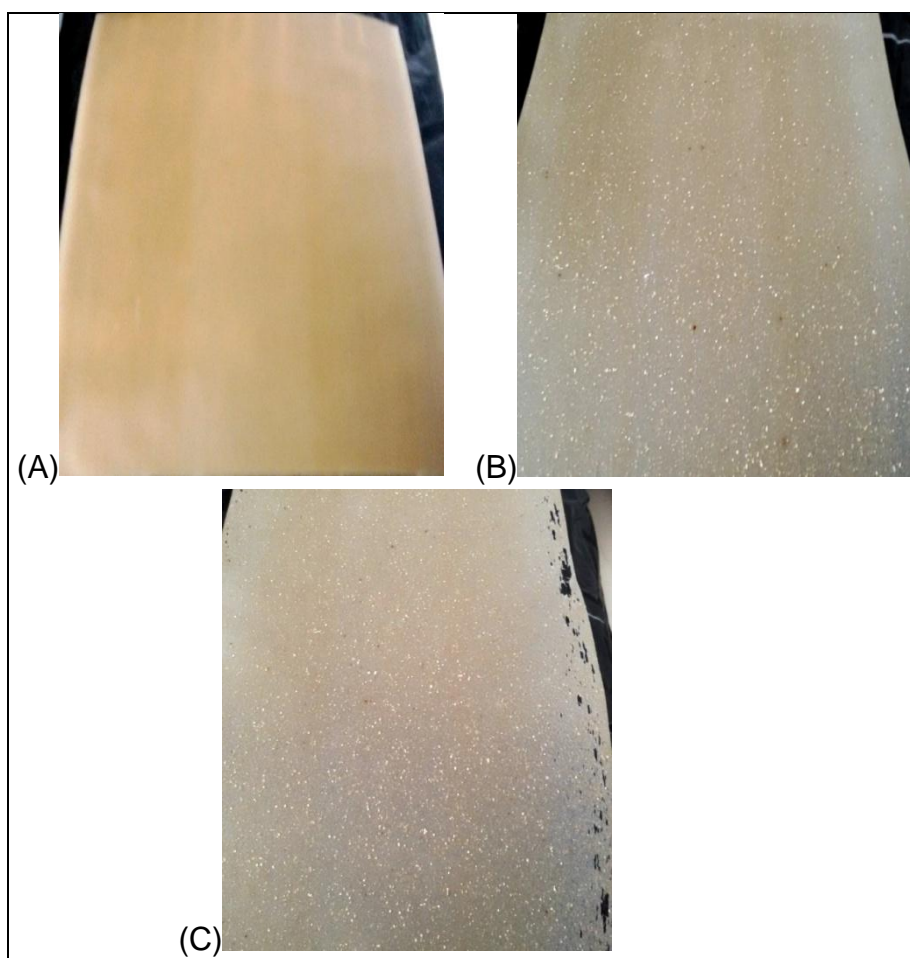


Figura 7. Imagens dos laminados de amido, PLA e quitosana. A = Controle; B = Q3; C = Q5.

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

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens microestruturais tanto da fratura quanto da superfície dos laminados Controle (sem adição de quitosana) e com adição de quitosana (Q3 e Q5) encontram-se na Figura 8.

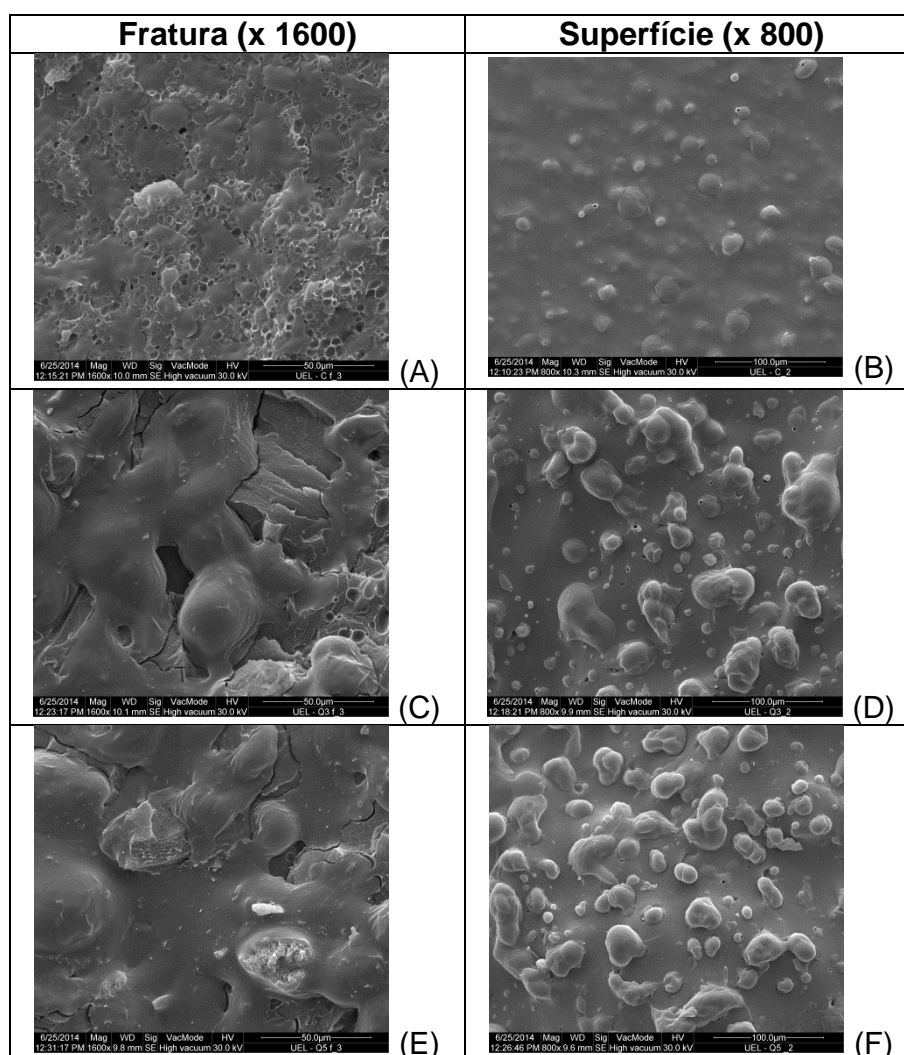


Figura 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos laminados de amido, PLA e quitosana. A e B = Controle; C e D = Q3; E e F = Q5.

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 8 – A). Por outro lado, ao avaliar a imagem de superfície (Figura 8 –B) verifica-se a presença de algumas partículas dispersas, que podem ser grânulos de amido que possivelmente não foram gelatinizados completamente. 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 8 D e F) 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 8 C e E) observa-se que não houve a formação de uma mistura homogênea, com aglomerados dispersos na matriz e formação de poros. Tal fato pode ter ocorrido, pois a quitosana comercial utilizada no presente trabalho possuía um baixo grau de pureza e os aglomerados podem ser impurezas contidas na mesma. Além disso, como a quitosana e o amido possuem caráter hidrofílico, estas são miscíveis uma com a outra podendo ser também esses aglomerados dispersos na matriz hidrofóbica de PLA.

5.3 ESPESSURA E DENSIDADE

Na Tabela 3 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 e dispersão da quitosana na matriz do laminado.

Tabela 3 – Valores de espessura e densidade dos laminados de amido, PLA e quitosana.

Amostras	Espessura (mm)	Densidade (g.cm⁻³)
Controle	0,302 ± 0,018 ^a	1,31 ± 0,06 ^a
Q3	0,775 ± 0,039 ^b	1,10 ± 0,06 ^b
Q5	0,626 ± 0,065 ^c	0,77 ± 0,04 ^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 conseqüentemente 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 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 (PELLISSARI 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 conseqüentemente menos densa.

Soares et al. (2013) produziu laminados de amido termoplástico, PLA e quitosana, e não foi observada diferença significativa entre as amostras, porém a quitosana foi adicionada ao material utilizando a metodologia de recobrimento (reticulação) por spray e imersão, o que contribuiu então para uma melhor dispersão da quitosana no material.

5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados das propriedades mecânicas, sendo eles, resistência máxima à tração, módulo de Young e alongação na ruptura dos laminados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas dos laminados de amido, PLA e quitosana (53% UR).

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

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

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).

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. Outro fator que contribui para a diminuição da resistência à

tração é a natureza hidrofílica do amido, que em condições de acondicionamento sob alta umidade relativa, o mesmo se liga com moléculas de água por ligações de hidrogênio e acarreta na diminuição das propriedades mecânicas, devido ao efeito plastificante da água.

O módulo de Young indica a rigidez do material, sendo assim, quanto maior seu valor mais rígido será o laminado. Conforme a Tabela 4, 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.

A elongação 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, elongação na ruptura conforme aumentou-se a quantidade de quitosana nos laminados.

5.5 ISOTERMA DE SORÇÃO DE ÁGUA

As curvas de isotermas de sorção de água dos laminados (controle, Q3 e Q5) estão apresentados na Figura 9 e os parâmetros do modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) na Tabela 5.

Pode-se observar de acordo com a Figura 9 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 essa sorção 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. (2014), que produziu filme de PLA e TPS, e Pizzoli (2014) que produziu filme de PLA, TPS e gelatina.

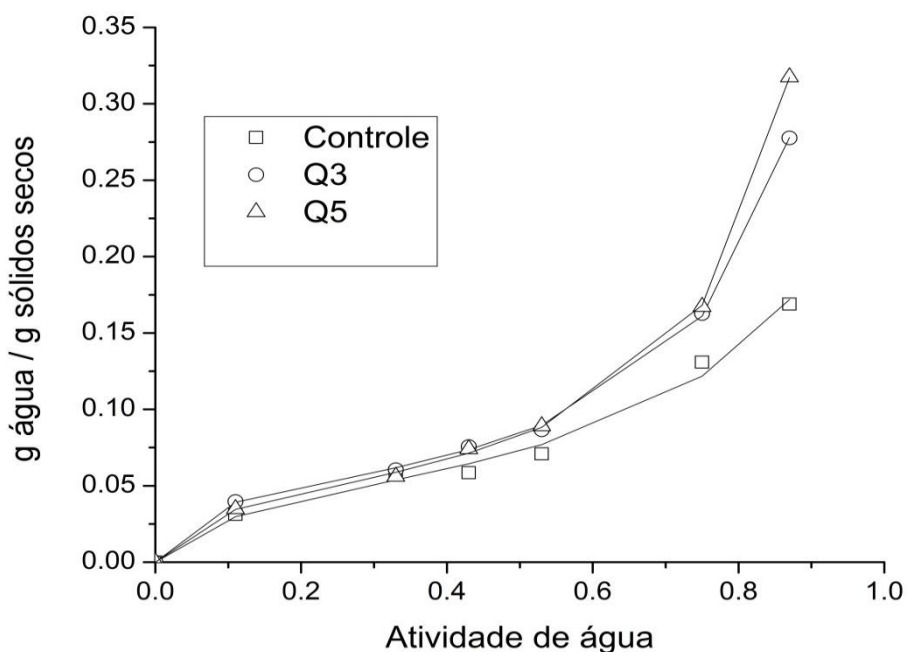


Figura 9 – Isoterma de sorção de água dos laminados de amido e PLA adicionados de quitosana.

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 5, 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) estes valores estão dentro de uma faixa comum para produtos amiláceos e valores similares foram encontrados por Pizzoli (2014) e Shirai et al. (2014).

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

Amostras	C	K	m _o	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_o = teor de água na monocamada; R² = 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. (2014). 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 hidrofobicidade 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. (2014).

5.6 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 6.

Tabela 6 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficientes de solubilidade (β) e de difusão (D^w) dos laminados de amido, PLA e quitosana.

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

A incorporação de quitosana nos laminados causou uma elevação de aproximadamente 50% nos valores de PVA. Com a redução da concentração de

amido nos laminados, esperava-se que os valores de PVA fossem menores, pois a hidrofiliçidade 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.

Pode-se observar pela Tabela 6 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.

Com o aumento da concentração de quitosana e diminuição de amido esperava-se que as propriedades de barreira ao vapor de água do material fossem reduzidas como relatado por Soares et al. (2013) em laminados de amido e PLA reticulados com quitosana e por Brandelero, Grossmann e Yamashita (2013) que produziram filmes de amido, PBAT e óleo de soja.

5.7 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

No presente trabalho avaliou-se a atividade antimicrobiana a partir da formação de halos de inibição frente aos microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Tanto para a formulação controle quanto para os laminados adicionados de quitosana, não foi observado halos de inibição.

Para o controle tal resultado já era esperado, pois não possuía nenhum biopolímero que sugeriria atividade antimicrobiana. O fato dos laminados contendo quitosana não apresentarem atividade antimicrobiana foi devido ao biopolímero utilizado possuir baixo grau de pureza ou pela metodologia aplicada não ser a mais adequada para este parâmetro. Outro fator que pode ter contribuído foi a concentração utilizada, que foi de no máximo 5% de quitosana em relação à formulação total. No trabalho de Bie et al. (2013) a atividade antimicrobiana frente a *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* foi observada porque a blenda de amido e PLA continha uma concentração maior de quitosana (10% em relação à formulação).

6 CONCLUSÃO

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, devido aos poros formados pela homogeneização ineficiente dos componentes da blenda.

Como a quitosana utilizada neste estudo era comercial e de baixa pureza, os laminados contendo esse composto não apresentaram atividade antimicrobiana frente aos microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Este fato poderia ter sido eliminado utilizando-se maiores concentrações de quitosana ou empregando-se um composto de maior pureza.

Embora os laminados de amido e PLA adicionados de quitosana não apresentassem resultados satisfatórios no que tange as propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e atividade antimicrobiana, 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.

7 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.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 105-111, 2007.
- AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 835-864, 2004.
- AVELLA, M.; DE VLIAGER, 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.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, 2007.
- 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.
- CRIPPA, A. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.
- ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, v.77, n.3, p. 289–311, 1998.

ELSABEE, M. Z.; ABDOU, 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. **Ciência e Tecnologia**, 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.

GALICIA-GARCIA, T.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; JIMÉNES-AREVALO, O.; MARTÍNEZ, A.B.; IBARRA-GÓMEZ, R.; GAYTÁN-MARTÍNEZ, M.; GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v. 32, p. 177-191, 1997.

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymer and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.

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**, Chicago, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

HERMANSSON, A-M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science & Technology**, v.7, p.345-353, 1996.

HERNÁNDEZ-URIBE, J.P. **Caracterización termica y reologica de almidones de maiz aislados de diferentes híbridos**. 2003. (Tesis de Licenciatura) - Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca.

JONHED, A. **Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper**. Dissertação (Faculty of Technology and Science Chemical Engineering), Karistad University Studies, Sweden, 2006.

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.

KÓVACS, J. G.; TÁBI, T. Examination of starch preprocess drying and water absorption of injected-molded starch-filled poly(lactic acid) products. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, n. 5, p. 843-850, 2011.

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.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, p. 1-27, 2000.

LI, H.; HUNEULT, 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.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p. 129-135, 2004.

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.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber, 2005.

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

MENDOZADUARTE, M. Thermal and microestructural characterization of biodegradable films prepared by extrusion-calendering process. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 254 – 361, 2011.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview oh the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8493-8501, 2010.

PELISSARI, F. M. **Produção e Caracterização de Filmes de Amido de Mandioca, Quitosana e Glicerol com Incorporação de Óleo Essencial de Orégano**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de 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 de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

RODOLFO-JR, A.; NUNES, L.R.; ORMAJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2006.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J. K. V.; JEON, Y. Food applications of chitin and chitosans. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 37-51, 1999.

SHIRAI, M. A. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli (ácido láctico) produzidos por extrusão termoplástica**. 156 f. Tese. (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

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**, 2014. Aceito para publicação.

SOARES, F. C. **Laminados de Poli (ácido láctico)/ Amido termoplástico recobertos com Quitosana reticulada: Obtenção e Avaliação das Propriedades Físico-Químicas**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

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.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C. W.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol content effects and comparison with solution-cast films. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.855-860, 2007.

TÁPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v.67, p. 215-223, 2004.

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.

TONHI, E.; PLEPIS, A. M. G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 943-948, 2002.

VINK, E. T. H.; RÁBAGO, K. R.; GLASSNER, D. A.; GRUBER, P. R. Application of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 403-419, 2003.

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.

ZOBEL, H. F.; STEPHEN, A. M. Starch: structure, analysis, and application in: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. M.; WILLIAMS, P.A. **Food Polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker, p. 19-66, 1995.