

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM RECOBRIMENTOS DE QUITOSANA E
POLIÁCIDO LÁCTICO

Bruno Felipe Bergel

Porto Alegre, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM RECOBRIMENTOS DE QUITOSANA E
POLIÁCIDO LÁCTICO

Bruno Felipe Bergel
Químico Industrial

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre, 2017

BRUNO FELIPE BERGEL

**ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM RECOBRIMENTOS DE QUITOSANA E
POLIÁCIDO LÁCTICO**

Prof. Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Aprovado em: __/__/__

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Adriane Lawisch Rodriguez (UNISC)

Prof. Dr. Rosane Angélica Ligabue (PUCRS)

Prof. Dr. Maria Madalena de Camargo Forte (UFRGS)

“A felicidade consiste na frequente
repetição do prazer”

Arthur Schopenhauer

AGRADECIMENTOS

À Prof. Ruth Marlene Campomanes Santana pelo incentivo e apoio que tornou este trabalho possível, pois sempre foi atenta e atenciosa as minhas indagações. Aos meus pais, Bruno e Mariane, minha irmã Laura e minha avó Brunhilde pelo grande apoio e força para sempre seguir em frente.

À Luana, pela ajuda inestimável nos momentos de insegurança e incerteza, sempre me dando força.

Aos colegas da sala 117, Maikson, Raquel, Maurício, Paula, Guilherme, Giordano e Jalma, que me acolheram e tornaram meus dias de trabalho mais divertidos. Aos amigos do LAPOL em geral, Andreia, Pilar, Adriana, Carol, Cassio, Mariana, etc., pelo apoio e pelas dicas muito úteis sobre experimentos e equipamentos.

Aos meus amigos de Santa Cruz do Sul, Thiago, Luiz, Panke, Lucas, Patrick Alexandre, Ike, Manoel, Emerson, Hilton e Juliano pelos incentivos mesmo que indiretamente, pois tornavam meus fins de semana sempre muito agradáveis e divertidos.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M pela oportunidade. Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

TRABALHOS PUBLICADOS

PERIODICOS:

1. **BERGEL, B. F.**; LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Comparative study of the influence of chitosan as coating of thermoplastic starch foam from potato, cassava and corn starch. *Progress in Organic Coatings*, v.106, p. 27-32, 2017.

CONGRESSOS:

1. **BERGEL, B. F.**; LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Influência do teor de glicerol e do tipo de amido no comportamento reológico das pastas utilizadas na produção de espumas de termoplástico de amido (TPS). 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal – RN.

2. **BERGEL, B. F.**; LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Estudo comparativo das propriedades físicas e mecânicas de embalagens expandidas biodegradáveis de amido de: batata, mandioca e milho. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal – RN.

3. **BERGEL, B. F.**; BOLBA, C. A.; SANTANA, R. M. C. Estudo das propriedades físicas e mecânicas de espumas biodegradáveis de amido de distintas fontes amiláceas. 7º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, 2016, Porto Alegre – RS.

4. **BERGEL, B. F.**; ENGEL, M. O.; SANTANA, R. M. C.; OLIVEIRA, E. G. Propriedades Físicas de Embalagens Rígidas Biodegradáveis de Amido de Batata Reforçadas com Casca de Soja. VIII Congresso de Gestão Ambiental da AUGM, 2015, Porto Alegre – TS.

5. **BERGEL, B. F.**; ENGEL, M. O.; SANTANA, R. M. C. Estudo Comparativo das Propriedades Físicas e Reológicas de Embalagens Rígidas Biodegradáveis de Amido de Batata, Amido de Mandioca e Amido de Milho. VIII Congresso de Gestão Ambiental da AUGM, 2015, Porto Alegre – RS.

RESUMO

Embalagens de plástico expandido são utilizados como embalagens de alimentos, entre eles o poliestireno expandido (EPS). Suas principais características são a leveza e sua não biodegradabilidade. Estas embalagens geralmente são descartadas logo após o uso e geram grandes quantidades de resíduos. Espumas feitas a base de amido termoplástico (TPS) podem substituir o EPS nestes casos, pois são feitas a partir de fontes renováveis e são materiais biodegradáveis. Entretanto, embalagens de espuma TPS possuem grande afinidade pela água e isso conseqüentemente afeta seu uso. Uma forma de resolver este problema é recobrir estas espumas TPS com um material mais hidrofóbico, dificultando o contato da água com o amido. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi desenvolver espumas de TPS de diferentes amidos e revesti-las com quitosana e poliácido láctico (PLA), pois também são materiais biodegradáveis e são menos hidrofílicos do que o amido. Três fontes de amido (batata, mandioca e milho) foram analisadas conjuntamente para produzir espumas TPS com propriedades mais desejáveis para embalagens. As espumas foram produzidas a partir de amido, glicerol e água nas proporções mássicas de 62/5/33, respectivamente. Dentre os tipos de amido escolhidos, a espuma TPS de milho mostrou ser mais densa e rígida, apresentando maior densidade e maior módulo elástico ($0,20 \text{ g/cm}^3$ e 106 MPa , respectivamente) em comparação com espumas TPS de batata ($0,11 \text{ g/cm}^3$ e 39 MPa) e mandioca ($0,10 \text{ g/cm}^3$ e 39 MPa). A espuma TPS de batata apresentou maior flexibilidade e resistência ao impacto, e devido a estas vantagens é a mais adequada ao uso em embalagens. Os recobrimentos de quitosana e PLA diminuíram a absorção de água da espuma TPS. Enquanto que a espuma sem recobrimento absorveu aproximadamente 280% do seu peso em água, espumas TPS com 6% m/v de quitosana absorveram 100% e espumas TPS com 6% m/v de PLA absorveram 50% em média. O PLA mostrou ser a melhor opção de recobrimento para as espumas pois apresentou os menores valores de absorção de água e aumentou as propriedades mecânicas da espuma.

Palavras-chave: Termoplástico de amido (TPS); Espuma TPS; Amido de Batata. Amido de Mandioca; Amido de Milho; Recobrimento; Quitosana; Poliácido láctico (PLA).

ABSTRACT

The expanded polystyrene (EPS) is used in a variety of food packaging, mainly in packages whose characteristics is the single use. These packages are usually discarded soon and generate large amounts of waste. Thermoplastic starch (TPS) foams can replace the EPS in these cases, because it comes from renewable and biodegradable sources. However, starch packaging has great affinity for water and it affects its use. One way to solve this problem is to cover the TPS foam with a more hydrophobic material, hindering the contact of water with starch. In this work, chitosan and polylactic acid (PLA) were used as coatings, as they are also biodegradable materials and are more hydrophobic than starch. Three sources of starch (potato, cassava and corn) were analyzed conjointly to produce TPS foams with more desirable properties for packaging. The foams were made from starch, glycerol and water in the proportion of 62/5/33 (% m/m) respectively. Among the starch types used, corn TPS foam presented higher density and higher stiffness (0,20 g/cm³ and 106 MPa, respectively) compared to potato (0,11 g/cm³ and 39 MPa) and cassava (0,10 g/cm³ e 39 MPa) TPS foams. The potato TPS foam showed greater flexibility and impact resistance, and due to these advantages is the most suitable for use in packaging. The chitosan and PLA coatings decreased the water absorption of the TPS foam. While the uncoated TPS foam absorbed approximately 280% of its weight in water, TPS foams with 6% w/v chitosan absorbed 100% and TPS foams with 6% m / v PLA absorbed 50% on average. The PLA was found to be the best option for coating the TPS foams because presented the lowest water absorption values and increased the mechanical properties of the foams.

Keywords: Thermoplastic starch (TPS); TPS foam; Potato Starch; Cassava Starch; Corn Starch; Coating; Polylactic acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos polímeros biodegradáveis a partir do processo de obtenção.....	19
Figura 2: Estrutura das moléculas de a) amilose e b) amilopectina.	22
Figura 3: Espumas TPS produzidas por (A) extrusão e por (B) compressão em molde.	26
Figura 4: Estrutura química da molécula de quitosana, onde a) indica a parte desacetilada e b) indica a parte acetilada.	28
Figura 5: Quitosana reticulada com glutaraldeído.....	29
Figura 6: Estrutura da unidade de repetição do PLA.	31
Figura 7: Fluxograma do procedimento experimental.	35
Figura 8: Fluxograma do preparo das espumas TPS, onde (a) – água, (b) – amido, (c) – glicerol, (d) - misturador com aquecimento, (e) - pasta de TPS, (f) – nova adição de amido de mesma fonte botânica (g) – prensa hidráulica, (h) – molde metálico, (i) – espuma TPS.	36
Figura 9: Aparência final da massa de amido.	37
Figura 10: Processo de expansão da espuma TPS na prensa térmica.....	37
Figura 11: Aparência visual de espumas TPS feitas com amido de: (a) batata, (b) mandioca e (c) milho.	38
Figura 12: Espumas TPS com recobrimentos de (a) 6% m/v quitosana e (b) 6% m/v PLA.....	39
Figura 13: Representação das cores CIELAB.....	39
Figura 14: Ensaio de absorção de água das espumas TPS.	41
Figura 15: Ensaio de determinação do teor de umidade.....	42
Figura 16: Representação de uma câmara respirométrica.	44
Figura 17: Aparência e cor das pastas de TPS: A – batata; B – mandioca; C – milho.....	47
Figura 18: Viscosidade das pastas de amido.	48
Figura 19: Imagens MEV da superfície da seção transversal de espumas TPS de: (a) batata; (b) mandioca e (c) milho sem recobrimento.....	49
Figura 20: Micrografias da superfície da seção transversal das espumas TPS de batata com recobrimento de quitosana: 2% (a), 4% (b) e 6% m/v (c).	51
Figura 21: Micrografias da superfície da seção transversal das espumas TPS de batata com recobrimento de PLA: 2% (a), 4% (b) e 6% m/v (c).	53

Figura 22: Difrátogramas de raios-x das espumas TPS de (a) milho, (b) mandioca e (c) batata.	57
Figura 23: Difrátogramas de raios-x da espuma TPS de batata com (a) recobrimento de 6% PLA, (b) recobrimento de 6% quitosana e (c) sem recobrimento.	58
Figura 24: Espectros de Infravermelho das espumas TPS de (a) milho, (b) mandioca e (c) batata.....	59
Figura 25: Espectro de infravermelho das espumas TPS de batata: (a) sem recobrimento, (b) com recobrimento de quitosana e (c) com recobrimento de PLA.	60
Figura 26: Parâmetro brilho das espumas TPS analisadas.	62
Figura 27: Absorção de água das espumas TPS preparadas com diferentes fontes de amido.....	63
Figura 28: Absorção de água da espuma TPS de batata com recobrimentos de quitosana e PLA.	64
Figura 29: Absorção de umidade das espumas TPS de diferentes fontes amiláceas.	65
Figura 30: Absorção de umidade das espumas TPS de batata com diferentes concentrações de recobrimento de quitosana e PLA.	66
Figura 31: Degradação biótica via câmara respirométrica em solo simulado das espumas TPS de batata.	72
Figura 32: Material remanescente da espuma TPS de batata com recobrimento de 6% m/v PLA.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características de amidos de diferentes fontes botânicas.	23
Tabela 2: Cores das pastas de TPS segundo o sistema CIELAB.	46
Tabela 3: Densidade e espessura de espumas TPS de diferentes fontes amiláceas.	54
Tabela 4: Densidade e espessura das espumas TPS de batata com recobrimento de quitosana e PLA.	55
Tabela 5: Parâmetros de cor das espumas TPS de diferentes fontes amiláceas e das espumas TPS de batata com recobrimentos de quitosana e PLA.	61
Tabela 6: Constantes de Peleg K1 e K2 de todas as espumas TPS analisadas.	68
Tabela 7: Propriedades mecânicas de tração (módulo de elasticidade (E), resistência à tração na ruptura (σ), e alongamento na ruptura (ϵ_b)) e propriedades de impacto das espumas de diferentes fontes de amido.	69
Tabela 8: Propriedades mecânicas de tração (módulo de elasticidade (E), resistência à tração na ruptura (σ), e alongamento na ruptura (ϵ_b)) e propriedades de impacto das espumas recobertas com diferentes concentrações de quitosana e PLA.	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ASTM – American Society for Testing Materials

BaCl₂ – Cloreto de Bário

BaCO₃ – Carbonato de Bário

C – Carbono

CIELAB – Diagrama de cromaticidade composto pelos eixos a, b e L

CO₂ – Dióxido de Carbono

EPS – Expanded polystyrene

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

H – Hidrogênio

HCl – Ácido Clorídrico

H₂O – Água

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N – Nitrogênio

NaCl – Cloreto de Sódio

Na₂CO₃ – Carbonato de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

O – Oxigênio

O₂ – Gás Oxigênio

PLA – Polylactic acid

PBST – Poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate)

PBAT – Poly(butylene adipate-co-terephthalate)

TPS – Thermoplastic starch

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	18
3.2	AMIDO	21
3.3	ESPUMA A BASE DE TERMOPLÁSTICO DE AMIDO (TPS).....	24
3.4	QUITOSANA	28
3.5	POLI(ÁCIDO LÁCTICO).....	31
3.6	RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.2	PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS TPS	35
4.2.1	Preparação das pastas de TPS	36
4.2.2	Processo de expansão do TPS	37
4.3	RECOBRIMENTO DAS ESPUMAS TPS	38
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE TPS.....	39
4.4.1	Ensaio colorimétrico e óptico	39
4.4.2	Ensaio reológicos.....	40
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS	40
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4.5.2	Densidade e espessura das espumas TPS	40
4.5.3	Difração de Raios-X.....	40
4.5.4	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	40
4.5.5	Ensaio Colorimétrico e Óptico	41
4.5.6	Monitoramento da Absorção de Água.....	41
4.5.7	Teor de Umidade	42
4.5.8	Ensaio Mecânicos	42
4.5.9	Ensaio de biodegradação via câmara respirométrica	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1	ANÁLISE DAS PASTAS DE TPS.....	46
5.1.1	Coloração das pastas de TPS	46
5.1.2	Viscosidade das pastas de TPS	47

5.2 ANÁLISE DAS ESPUMAS TPS	48
5.2.1 Morfologia das espumas TPS.....	48
5.2.2 Densidade e espessura das espumas de TPS	54
5.2.3 Cristalinidade das espumas TPS	56
5.2.4 Composição química da superfície das espumas TPS.....	58
5.2.5 Coloração e brilho das espumas TPS.....	61
5.2.6 Absorção de água das espumas TPS.....	62
5.2.7 Teor de Umidade das espumas TPS	65
5.2.8 Propriedades mecânicas das espumas TPS	68
5.2.9 Degradação Biótica das Espumas TPS	71
6 CONCLUSÃO.....	74
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
8 REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

O alto custo e a dificuldade na reciclagem de algumas embalagens de plástico à base de petróleo têm levado ao desenvolvimento de materiais biodegradáveis, feitos a partir de polímeros obtidos de fontes renováveis. O poliestireno expandido (EPS), um polímero altamente utilizado em embalagens devido a sua versatilidade na forma de espuma (estrutura celular), apresenta baixa densidade, resistência ao impacto e isolamento térmico. Não obstante, tais embalagens são descartadas em grandes quantidades e podem levar vários anos para se degradarem, causando grandes problemas ambientais. Por conseguinte, os consumidores têm frequentemente aderido à ideia de utilizar embalagens biodegradáveis. Espumas feitas a partir de termoplástico de amido (TPS) são potenciais substitutos das embalagens EPS de uso único, devido ao seu baixo custo, baixa densidade, pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis e pela sua biodegradabilidade (Castillo *et al.*, 2015; Cinelli *et al.*, 2006).

Embalagens expandidas de amido podem ser obtidas a partir de diversas fontes, como mandioca, batata e milho (Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit, 2014; Mitrus e Moscicki, 2014; Pornsuksomboon *et al.*, 2016). Cada amido de origem botânica diferente tem as suas próprias características, tais como o teor de amilose e amilopectina. A amilose consiste em cadeias lineares, enquanto a amilopectina tem uma estrutura ramificada e uma grande massa molar. O teor de amilose presente no amido pode ser correlacionado com o desempenho mecânico e físico de embalagens de amido. Alguns estudos indicam que o aumento do teor de amilose aumenta a densidade e a resistência à tração de espumas TPS. Amidos de tubérculos tendem a produzir espumas com menor densidade em comparação com amidos de cereais (Chaudhary *et al.*, 2009; Shogren *et al.*, 1998; Shogren, Lawton e Tiefenbacher, 2002).

Embalagens de espumas TPS podem ser produzidas por diferentes métodos e são facilmente obtidas (Lopez-Gil *et al.*, 2015; Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015). No entanto, os grupos hidroxila do amido tornam o TPS um material muito hidrofílico; e a absorção de água prejudica as propriedades físicas e mecânicas do material, o que pode comprometer a sua aplicação. A fim de melhorar estas desvantagens e proporcionar propriedades mais funcionais, o

amido pode ser revestido com outros biopolímeros. Polímeros biodegradáveis mais hidrofóbicos do que o amido têm sido estudados para este uso devido ao fato destes manterem a biodegradabilidade da espuma e também diminuírem o contato da água com o amido das espumas e assim manterem por mais tempo as propriedades físicas e mecânicas destas espumas (Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit, 2006; Glenn *et al.*, 2001; Schimidt e Laurindo, 2009; Shey *et al.*, 2006; Willett e Shogren, 2002).

A quitosana, um polissacarídeo obtido por desacetilação parcial da quitina, é amplamente utilizado para este fim, devido à sua abundância, comportamento termoplástico, biodegradabilidade, atividade antimicrobiana, excelente biocompatibilidade e relativa hidrofobicidade (Bof *et al.*, 2015; Dang e Yoksan, 2015; Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit, 2012; Liu *et al.*, 2013; Lopez *et al.*, 2014; Mendes *et al.*, 2016). Estudos indicam que a adição de quitosana sobre a superfície de filmes de amido melhoraram suas propriedades mecânicas e diminuíram a absorção de água (Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit, 2006).

Outro revestimento interessante é o poliácido láctico (PLA), uma vez que possui características hidrofóbicas e também é biodegradável. O PLA é um poliéster alifático derivado de fontes renováveis, como amido e cana-de-açúcar, e tem sido considerado como uma solução para a redução de resíduos sólidos (Akrami *et al.*, 2016). Alguns estudos mostraram que a adição de PLA diminuiu a absorção de água e umidade de materiais a base de amido e soja e também aumentam suas resistências mecânicas (Preechawong *et al.*, 2005; Rhim, Lee e Ng, 2007).

A formação de recobrimentos com polímeros biodegradáveis mais hidrofóbicos que o amido (como a quitosana e o PLA) em espumas TPS pode aumentar a resistência à absorção de água e manter as propriedades destas espumas, em especial sua biodegradabilidade. Estas melhorias podem incentivar o uso destas espumas como embalagens de uso único.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo comparativo da influência de recobrimentos de quitosana e PLA sobre espumas de TPS de três diferentes fontes de amido (milho, batata e mandioca), visando tornar a superfície destas espumas mais hidrofóbicas e resistentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as diferenças entre espumas TPS feitas a partir de três tipos de amido (batata, mandioca e milho);
- Avaliar a eficácia da quitosana e PLA como recobrimentos na superfície de espumas TPS;
- Avaliar o efeito da concentração dos recobrimentos (2%, 4% e 6% m/v) nas espumas TPS.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A preservação do meio ambiente tem sido um tema de grande importância na atualidade. Polímeros sintéticos produzidos a partir de materiais fósseis não são biodegradáveis, levam milhares de anos para decomporem-se, e o seu descarte inadequado leva ao acúmulo destes materiais em ambientes marinhos e terrestres, causando inúmeros problemas. O uso de polímeros que não se degradam facilmente em embalagens de produtos com vida útil curta, como em embalagens de alimentos e de higiene, não se mostra adequado, pois estas embalagens são descartadas logo após o uso e geram grandes quantidades de resíduos (Nair e Laurencin, 2007; Yu, Dean e Li, 2006). A reciclagem destes materiais é dificultada pela necessidade de separar e lavar adequadamente os resíduos plásticos e também pelo consumo de energia no transporte, na moagem e no reprocessamento dos plásticos. Para resolver estes problemas, uma alternativa estudada é a substituição de polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis em embalagens de curta vida útil (embalagens de alimentos, higiene, agricultura). Os polímeros biodegradáveis são considerados amigáveis ao meio ambiente, uma vez que usam matérias primas de fontes renováveis e se degradam em um curto espaço de tempo (Avérous e Pollet, 2011; Kaplan, 2013; Nair e Laurencin, 2007).

Polímeros biodegradáveis são aqueles polímeros cujas cadeias poliméricas são capazes de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano (em condições anaeróbicas), água (em condições aeróbicas), compostos inorgânicos e biomassa. O principal mecanismo para ocorrer esta decomposição é a ação enzimática de micro-organismos, que utilizam o material para sua alimentação e proliferação. Os polímeros biodegradáveis são geridos através da compostagem, que consiste em estimular a decomposição de materiais orgânicos por micro-organismos. Este método é mais favorável ao meio ambiente em comparação àqueles utilizados em polímeros sintéticos, como a disposição em aterros sanitários. Durante a compostagem ocorre a destruição da cadeia polimérica do polímero, e o carbono antes presente na estrutura do polímero retorna para a natureza tornando-se biomassa e dióxido de carbono (Falcone, Agnelli e De Faria, 2007; Kaplan, 2013).

Existem grandes variedades de polímeros biodegradáveis formados naturalmente no ambiente por organismos vivos (amido, celulose e quitina) e também existem aqueles sintetizados artificialmente (poliácido láctico, policaprolactona e poliésteramida) (Avérous e Pollet, 2011; Kaplan, 2013). A figura 1 apresenta uma classificação dos polímeros biodegradáveis levando em consideração seus processos de obtenção.

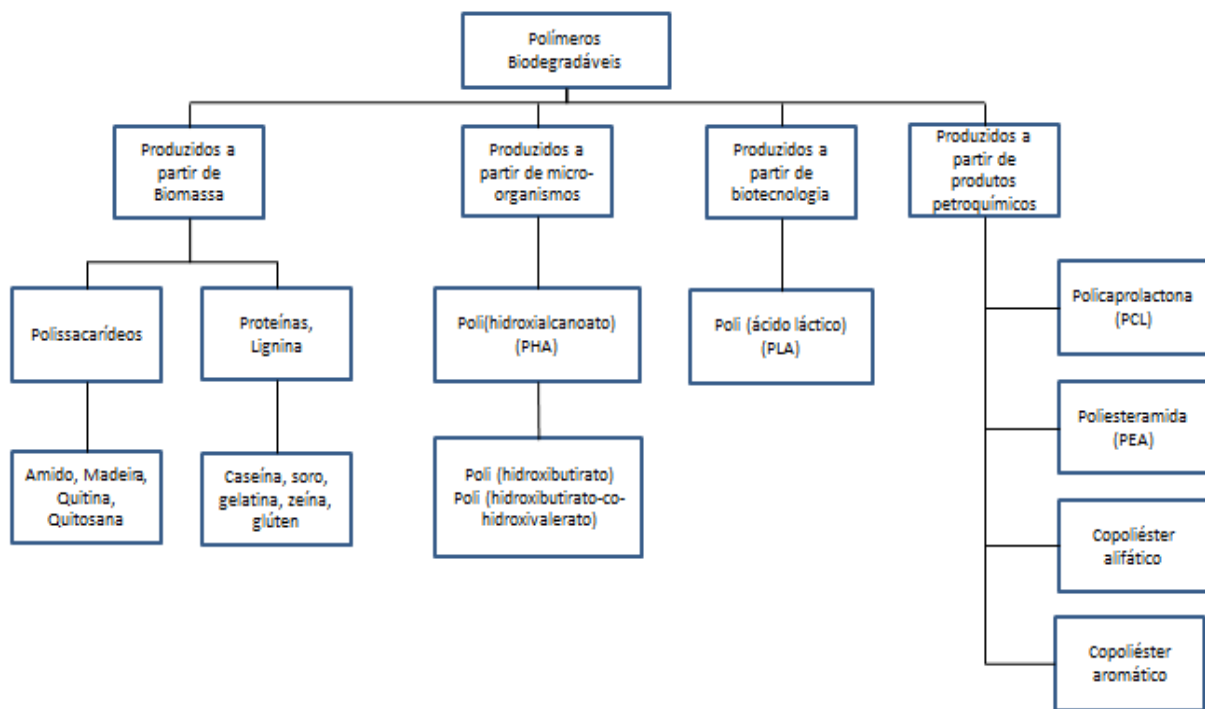


Figura 1: Classificação dos polímeros biodegradáveis a partir do processo de obtenção. Fonte: (Avérous e Boquillon, 2004)

A primeira família indica os polímeros obtidos a partir da biomassa (agropolímeros). A segunda família indica polímeros obtidos pela produção microbial através da fermentação de biomassas. A terceira família é formada por poliésteres produzidos a partir da síntese de monômeros obtidos da biomassa. Já a quarta família é composta apenas por poliésteres obtidos de recursos fósseis, não sendo de fontes renováveis como as outras três famílias (Avérous e Boquillon, 2004).

Os polímeros biodegradáveis vêm sendo utilizados principalmente nas áreas médica, agrícola e em embalagens de mercadoria. No campo da biomedicina, os

polímeros biodegradáveis têm chamando bastante atenção, principalmente aqueles que podem ser utilizados como tecidos artificiais. A celulose bacteriana produzida por algumas bactérias gram negativas vem sendo estudada como uma possível substituta temporária da pele humana em casos de queimaduras e úlceras. Também pode servir como componente de implantes dentários (Donini *et al.*, 2010).

Dextranos, polissacarídeos de elevado peso molecular que também são produzidos por bactérias, podem ser utilizados na engenharia de tecidos artificiais e também como transportadores de medicamentos (Mokhtarzadeh *et al.*, 2016). No campo agrícola, biopolímeros produzidos por micro-organismos aumentaram a coesão entre as partículas de solo, evitando a erosão e a desertificação. Também melhorou o crescimento de plantas e a retenção de água (Chang *et al.*, 2015). No setor de embalagem de alimentos, diversos polímeros biodegradáveis podem ser utilizados, como amido e celulose (Siracusa *et al.*, 2008). Filmes de amido reforçados com nanopartículas de talco foram estudados por López *et al.* (2015); neste trabalho tomates cerejas foram guardados dentro do material, que demonstrou boas propriedades de barreira. Segundo o trabalho de Avella *et al.*, (2005), o contato de filmes de amido com vegetais, neste caso alface e espinafre, não alterou a quantidade de ferro e magnésio destes, e poderia então ser utilizado como embalagem para estes alimentos.

Como verificou o trabalho de Falcone, Agnelli e De Faria (2007), que analisou patentes sobre polímeros biodegradáveis, a maior parte das patentes sobre o tema esta relacionada com misturas, composições e obtenção destes polímeros, enquanto que patentes relacionadas com aplicações destes polímeros são mais raras. Isto indica que esta área ainda esta em desenvolvimento e que a produção em larga escala dos principais polímeros biodegradáveis ainda custa caro. Polímeros sintéticos derivados de fontes fósseis continuam sendo mais baratos do que polímeros biodegradáveis como o poliácido láctico (PLA) e os polihidroxicanoatos (PHAs), e conseqüentemente continuam tendo preferencia.

De outro lado, materiais a base de amido são considerados de obtenção simples e barata. Materiais feitos com amido têm sido empregados em embalagens, potes para plantios, pratos e talheres descartáveis. O amido

constitui uma alternativa viável a substituição de embalagens de uso único, inclusive as embalagens de supermercado. Filmes a base de amido vem sendo estudados como alternativa para sacolas de alimentos. Sacolas de lixo a base de amido de milho e de trigo já estão disponíveis em alguns mercados da Europa (Siracusa *et al.*, 2008).

3.2 AMIDO

O amido é a principal forma de armazenagem de carboidratos em plantas. Localiza-se nas células das plantas e é utilizado como reserva energética dos vegetais. É utilizado na indústria de alimentos, onde possui diversas aplicações, como na fabricação de bolos, pães e biscoitos. Também possui aplicações na indústria cosmética, farmacêutica e têxtil. Os principais amidos comerciais são obtidos de cereais como o trigo e milho e de raízes e tubérculos como a batata e a mandioca (BeMiller e Whistler, 2009).

Os grânulos de amido são compostos principalmente por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina. Enquanto que a amilose é uma macromolécula linear composta por unidades do tipo α -1,4-D-glicose e possui massa molar entre 10^5 e 10^6 g/mol, a amilopectina é ramificada, composta também por unidades do tipo α -1,4-D-glicose, mas apresentando ramificações do tipo α -1,6 e possui massa molar entre 10^6 e 10^9 g/mol (Chaudhary *et al.*, 2009; Corradini *et al.*, 2005). A figura 2 apresenta as estruturas químicas da amilose e da amilopectina, respectivamente. As ramificações da amilopectina podem possuir um comprimento de 20 a 25 cadeias e influenciam na cristalinidade e na capacidade de realizar ligações de hidrogênio do amido. A maioria dos amidos é composta por 15-30% de amilose e 70-85% de amilopectina (Corradini *et al.*, 2005; Tester, Karkalas e Qi, 2004).

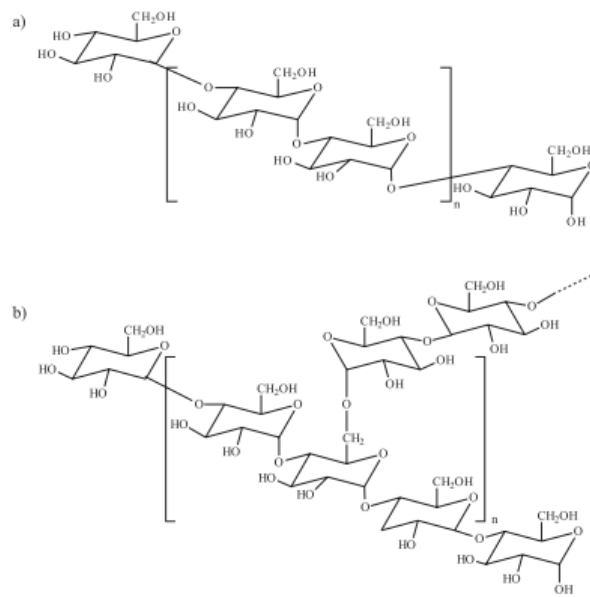


Figura 2: Estrutura das moléculas de a) amilose e b) amilopectina.

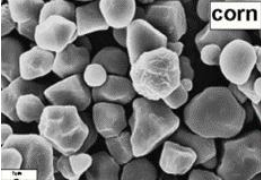
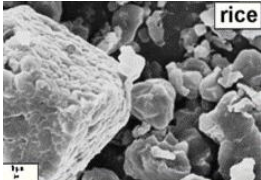
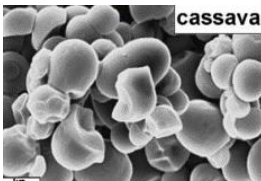
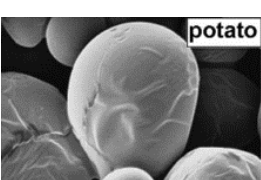
Fonte: (Corradini *et al.*, 2005)

A molécula de amilopectina é a principal responsável pela cristalinidade do grânulo de amido. A amilose, embora seja linear, se conforma na forma de hélice e esse fato dificulta sua associação regular. Junto com os pontos de ramificação da amilopectina, a amilose forma a região amorfa dos grânulos. A presença de regiões cristalinas e amorfas caracteriza o amido como um polímero semicristalino, geralmente tendo a cristalinidade variável de 20 a 45% (BeMiller e Whistler, 2009; Corradini *et al.*, 2005).

Cada amido proveniente de fontes botânicas distintas possuem suas próprias características como tamanho, formato dos grânulos, teor de amilose e de amilopectina e teor de lipídios. Os lipídios são constituintes minoritários comuns em amidos de cereais. Os amidos de milho e de arroz contêm quantidades substanciais de ácidos graxos livres e fosfolipídeos enquanto que estes aparecem em menores quantidades em amidos provenientes de tubérculos (batata e mandioca) (BeMiller e Whistler, 2009; Vasanthan e Hoover, 1992). Os tamanhos dos grãos de amido também variam de acordo com a sua fonte botânica. Geralmente o tamanho dos grânulos estão no intervalo entre 1 e 100 μm (BeMiller e Whistler, 2009; Guinesi *et al.*, 2006; Lima *et al.*, 2012; Tester, Karkalas

e Qi, 2004). A tabela 1 apresenta a composição e as principais características de amidos de diferentes fontes botânicas.

Tabela 1: Características de amidos de diferentes fontes botânicas.

Fonte	Forma do Grânulo	Diâmetro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)	Lipídios (mg/100 g de amido seco)
Milho		5 - 26	28	72	796
Arroz		3 - 8	30	70	760
Mandioca		5 - 30	18	82	188
Batata		15 - 100	18	82	107

Fonte: Adaptado de (BeMiller e Whistler, 2009; Guinesi *et al.*, 2006; Vasanthan e Hoover, 1992)

Para elaborar materiais com amido semelhantes ao plástico é necessário misturar o amido com água e com plastificantes (por exemplo, glicerol e sorbitol), pois o amido puro possui numerosas ligações de hidrogênio intermoleculares entre as cadeias e por consequência destas ligações sua temperatura de fusão é mais alta que sua temperatura de degradação. Este fator causa problemas no processamento do amido, pois este degrada antes de fundir. Para melhorar o processamento, o grânulo de amido deve ser desestruturado, o que ocorre com o aquecimento do amido em presença de água e plastificantes, originando um gel (Corradini *et al.*, 2005; Stoffel, 2015).

Durante o processo de gelatinização do amido seus grânulos incham, sua estrutura cristalina é destruída, as ligações de hidrogênio entre as moléculas são rompidas e uma nova fase polimérica contínua é formada. É um processo irreversível que possibilita o processamento do amido por meios convencionais de processamento de polímeros, como extrusão e injeção. Este amido plastificado resultante é chamado de amido termoplástico, em inglês *thermoplastic starch* (TPS)(BeMiller e Whistler, 2009).

Após a gelatinização as moléculas de amilose, por serem lineares, tendem a se organizar e a se orientar paralelamente, formando uma fase cristalina. As principais estruturas cristalinas observadas na recristalização do TPS são chamadas de tipo V e B. A cristalinidade de tipo V ocorre pela cristalização da amilose em conjunto com lipídios ou polióis residuais presentes no TPS. A estrutura cristalina do tipo B é associada principalmente com a cristalização da amilose, embora a amilopectina também cristalize no tipo B em presença de plastificantes, principalmente o glicerol. Devido as orientações cristalinas do TPS há ligações de hidrogênio mais fortes entre cadeias moleculares adjacentes. Conseqüentemente há diminuição de volume e de afinidade pela água, o que torna possível a criação de filmes flexíveis e estáveis de amido gelatinizado (Corradini *et al.*, 2005; Hulleman *et al.*, 1999; Shogren *et al.*, 1998).

Além de filmes e blendas poliméricas, o TPS pode dar origem a espumas poliméricas produzidas através de extrusão ou compressão. Estas espumas são uma boa alternativa para a substituição do EPS em embalagens de uso único (Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015).

3.3 ESPUMA A BASE DE TERMOPLÁSTICO DE AMIDO (TPS)

Espumas de termoplástico de amido (TPS) expandido têm sido produzidas desde a década de 1970 por extrusão. Dentro do cilindro da extrusora, temperaturas elevadas e o cisalhamento fazem a mistura de amido, água e plastificante fundir e possuir consistência semelhante a plásticos sintéticos. A água serve como agente de expansão à medida que expande o material ao sair da extrusora. A facilidade de produção destas espumas através da extrusão levou

algumas indústrias de embalagens a desenvolverem flocos de espuma TPS com o objetivo de substituir flocos de EPS utilizados na proteção de materiais e equipamentos (Pushpadass *et al.*, 2008; Willett e Shogren, 2002). Mitrus e Moscicki (2014), que estudaram o uso de espumas TPS para estes fins indicam que este material possui vantagens em relação ao EPS devido a sua biodegradabilidade. Porém a alta absorção de água e a maior densidade deste material em relação ao EPS podem dificultar seu uso (Mitrus e Moscicki, 2014; Shogren, Randal L. *et al.*, 1998).

Outra forma de produzir espumas TPS é por meio de compressão de uma massa de amido, água e plastificante em um molde fechado e aquecido por poucos minutos. Este método favorece a produção de espumas de diversas formas como copos e bandejas, pois o material ganha a forma do molde (Shogren *et al.*, 1998; Shogren *et al.*, 1998 (2); Shogren, Lawton e Tiefenbacher, 2002). Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong (2015) explicam que durante o processo o amido gelatiniza formando uma massa espessa, enquanto que a água desta massa evapora rapidamente fazendo com que a pasta se expanda. Esta expansão faz com que a pasta de amido preencha o molde e a água residual evapora até que a espuma TPS esteja gradualmente seca. A rápida evaporação da água é a responsável pela estrutura em forma de espuma do material. A forma e a espessura da espuma que se procura produzir podem ser controladas facilmente escolhendo a geometria do molde. Para a obtenção de espumas bem formadas é necessária uma composição de massa e um volume de massa adequada. Também é preciso temperatura e tempo de processamento adequado, parâmetros que geralmente estão na faixa de 180-250 °C e 125-300 segundos, respectivamente (Cinelli *et al.*, 2006; Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015).

Enquanto que as espumas feitas por extrusão apresentam estrutura celular maior e conseqüentemente um diâmetro maior, espumas feitas pelo método de compressão apresentam células menores comparadas as espumas obtidas por extrusão e sua superfície possui uma camada mais densa com estrutura celular pequena e fechada. A Figura 3 apresenta as diferenças na estrutura de espumas de amido preparadas por extrusão e por compressão (Glenn e Hsu, 1997; Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015).

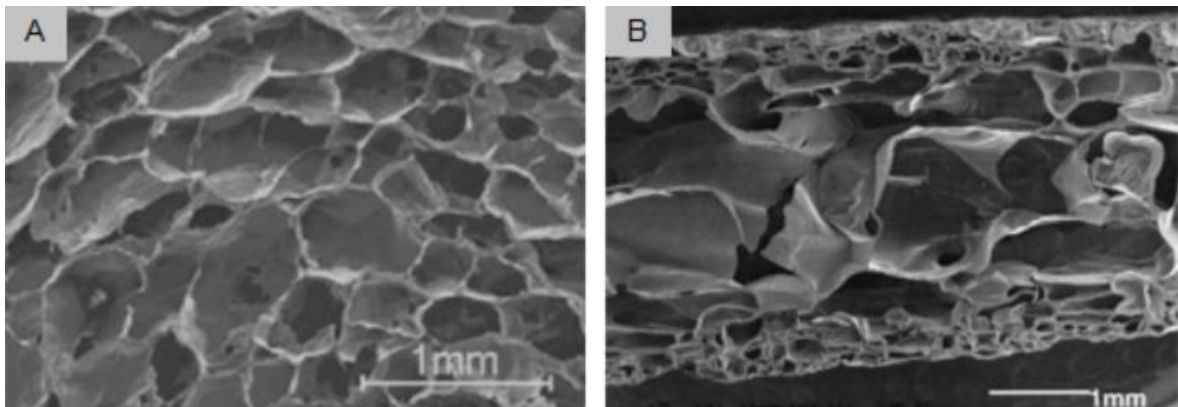


Figura 3: Espumas TPS produzidas por (A) extrusão e por (B) compressão em molde.

Fonte: Adaptado de (Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015).

A densidade das espumas TPS depende da concentração de amido, água e plastificante da formulação. Espumas com maior concentração de amido possuem estrutura celular mais compacta e maior densidade, enquanto que espumas com maior concentração de água e de plastificante possuem células mais largas em sua estrutura e conseqüentemente são menos densas. A densidade das espumas também é influenciada pelo tipo de amido utilizado na sua produção, devido a sua fonte botânica diferente. Fatores como a dimensão dos grânulos e a proporção de amilose e amilopectina do amido influenciam significativamente a formação de espumas (Glenn e Hsu, 1997; Shogren, R. L. *et al.*, 1998; Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015). Glenn e Orts (2001) analisaram espumas a base de TPS utilizando amidos de diferentes fontes botânicas e relataram que espumas feitas com amido de milho e de trigo tinham densidade maior, em torno de $0,15 \text{ g/cm}^3$, do que espumas feitas a base de amido de batata e mandioca, que tinham densidade em torno de $0,11 \text{ g/cm}^3$. No trabalho de Glenn, Orts e Nobes, (2001) verificou-se que algumas das espumas TPS estudadas tinham densidades próximas às do EPS e que também possuíam maior resistência e maior rigidez.

Devido a facilidade de produção de espumas à base de TPS com diferentes estruturas celulares, estes materiais podem ser utilizados em uma variedade de aplicações. No entanto, estas espumas padecem de uma falta de resistência à umidade. O amido possui grande afinidade pela água devido aos seus numerosos grupamentos hidroxila livres presentes no monômero de α -glicose, unidade da

molécula de amido, que formam ligações de hidrogênio com a umidade circundante, resultando em uma natureza higroscópica (Glenn, Orts e Nobes, 2001; Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit, 2014; Shogren, Lawton e Tiefenbacher, 2002). Devido a esta hidrofiliabilidade o material pode entrar em colapso, desmanchando quando em contato com água, ou perder resistência mecânica num ambiente com elevada umidade relativa (Guan e Hanna, 2006). Como consequência deste fato, as espumas TPS possuem uso limitado e são utilizadas apenas em algumas embalagens para proteger bens (Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015).

Uma solução para superar a baixa resistência à água da espuma TPS é modificar quimicamente o amido, convertendo seus grupamentos hidroxila em grupamentos maiores e menos polares, como grupamentos acetila. Acetilar o amido torna-o mais hidrofóbico, dificultando a entrada de água no material (Larotonda *et al.*, 2004; Schimidt e Laurindo, 2009). Xu, Dzenis e Hanna (2005), produziram e estudaram as propriedades de espumas TPS com amido acetilado e relataram que quanto mais acetilado o amido menor a absorção de água pelo material. Apesar dos resultados satisfatórios, o processo de acetilação do amido é caro (Guan e Hanna, 2006). Outro modo de melhorar as propriedades destes materiais é adicionando fibras a uma matriz de espuma TPS (Mali *et al.*, 2010). Varias fibras naturais, como juta, celulose de eucalipto, bagaço de malte e polpa de celulose tem sido adicionadas a espumas TPS para melhorar suas propriedades, principalmente suas propriedades mecânicas. Bénézet *et al.* (2012) observaram que fibras de celulose e de algodão podem melhorar a resistência a tração e a flexibilidade de espumas a base de TPS de batata, ao mesmo tempo em que diminuem a densidade dos mesmos.

A formação de blendas ou de revestimentos com polímeros mais hidrofóbicos também têm sido estudadas como uma forma de obtenção de materiais mais resistentes à ação da água (Preechawong *et al.*, 2004). Blendas de espuma TPS e látex apresentaram uma evidente redução na sensibilidade com água em comparação com espumas TPS puras (Shey *et al.*, 2006). Glenn *et al.* (2007) recobriu espumas TPS com filmes degradáveis que diminuíram a permeabilidade de vapor de água dos materiais.

3.4 QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero obtido através da desacetilação parcial da quitina, um polissacarídeo presente no exoesqueleto de crustáceos e de insetos, assim como na parede celular de várias espécies de fungos. A quitina é considerada um dos biopolímeros mais abundantes na natureza, junto com a celulose. Para obter a quitosana, o principal meio é pela desacetilação parcial da quitina em solução de hidróxido de sódio, embora também seja encontrada em algumas espécies de fungos (Beppu, Arruda e Santana, 1999; Laranjeira e De Fávère, 2009). A quitosana vem sendo estudada para atuar em diversos campos, como no tratamento de águas, no desenvolvimento de aditivos alimentares, na produção de drogas e medicamentos, na produção de membranas semipermeáveis e no desenvolvimento de biomateriais. Este grande interesse deve-se ao fato da quitosana ser biodegradável, biocompatível, atóxica, possuir baixo custo, possuir algumas propriedades antibacterianas e ter uma grande versatilidade que permite que este material seja preparado de várias formas, como flocos, nanopartículas, fibras, filmes e microesferas (Choi, Nam e Nah, 2015; Costa Silva, Dos Santos e Ferreira, 2006; Dos Santos, Soares e Dockal, 2003).

A quitosana é formada por unidades β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose, apresentadas na Figura 4. Enquanto que a primeira estrutura esta presente em maior quantidade, a segunda estrutura é definida como as unidades que não foram desacetiladas. O grau de desacetilação da quitosana pode variar de 40% à 99%, apesar de ser difícil obter moléculas com elevado grau de desacetilação, pois a possibilidade de degradação do polímero aumenta com o aumento deste (Costa Silva, Dos Santos e Ferreira, 2006; Dash *et al.*, 2011; Gupta e Jabrail, 2007).

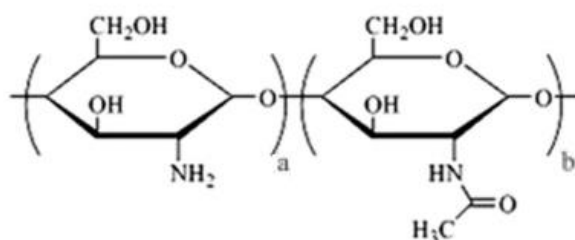


Figura 4: Estrutura química da molécula de quitosana, onde a) indica a parte desacetilada e b) indica a parte acetilada. Adaptado de (Dash *et al.*, 2011).

A quitosana não é solúvel em água, mas dissolve-se em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como o ácido acético. Devido ao caráter hidrofílico das unidades desacetiladas da quitosana, seu uso em algumas aplicações pode ser limitado. Algumas pesquisas sugerem a reticulação da quitosana para diminuir seu caráter hidrofílico (Beppu *et al.*, 2007; Ghosh, Azam Ali e Walls, 2010; Gupta e Jabrail, 2007; Monteiro e Airoidi, 1999).

Devido aos seus três sítios reativos versáteis disponíveis, um amino e duas hidroxilas, a quitosana pode ser modificada quimicamente. Diversos derivados da quitosana obtidos através de modificação química vêm sendo utilizados nas áreas farmacêuticas e biotecnológicas (Laranjeira e De Fávère, 2009). A modificação química da quitosana por meio de reticulação confere propriedades atraentes ao material, como maior resistência a ácidos, maior hidrofobia e menor reatividade química. A reticulação acontece por meio de ligações entre os grupos amina livres da quitosana e grupos aldeído de agentes bifuncionais, gerando ligações imina. O agente reticulante bifuncional mais utilizado na reticulação da quitosana é o glutaraldeído. A formação de ligações cruzadas pode ocorrer entre duas unidades de quitosana pertencentes ou não a mesma cadeia polimérica (Soares, 2012). A figura 5 apresenta a estrutura molecular de um segmento de cadeia polimérica de quitosana reticulada com glutaraldeído.

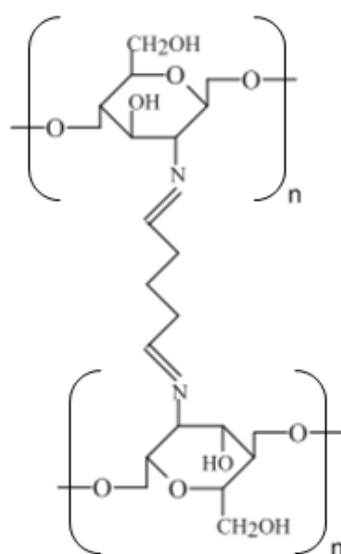


Figura 5: Quitosana reticulada com glutaraldeído. Adaptado de (Torres *et al.*, 2005).

A ligação entre as moléculas de quitosana e o glutaraldeído é irreversível, resiste a pHs ácidos e básicos e se mantém estável a altas temperaturas (Beppu, Arruda e Santana, 1999). A reticulação não influencia na biodegradabilidade da quitosana (Kaplan, 2013). Segundo Monteiro e Airoidi (1999), que estudaram a reticulação da quitosana com glutaraldeído utilizando a técnica de difração de Raio-X, a cristalinidade da quitosana tende a diminuir com o aumento da reticulação das cadeias.

A influência de diferentes reticulantes em géis de quitosana foi estudada por Ginani *et al.* (1999). Os géis de quitosana reticulados com glutaraldeído apresentaram menores valores de intumescimento. Segundo os autores, isso acontece devido a maior eficiência de reticulação do glutaraldeído, pois o intumescimento tende a diminuir com a menor disponibilidade de grupos amina livres.

Torres *et al.* (2005) estudaram a produção e a caracterização de microesferas de quitosana e a influência da reticulação sobre as microesferas. Através de análise termogravimétrica e de calorimetria exploratória diferencial verificaram que as microesferas de quitosana reticulada retiveram menos água em comparação com as microesferas sem reticulação. Este comportamento deve-se a reação dos grupos amino da quitosana, que possuem caráter hidrofílico, com os grupos aldeídos presentes no glutaraldeído. Esta reação aumenta a hidrofobicidade das cadeias poliméricas. Segundo os autores, a reticulação também tornou a quitosana insolúvel em solução de ácido clorídrico 0,2 mol/L. Embora tenha aumentado o caráter hidrofóbico e a resistência à ação de ácidos, a reticulação da quitosana não aumentou a resistência mecânica em comparação com as microesferas sem modificações químicas.

Beppu *et al.* (2007) estudaram a influência da reticulação por glutaraldeído na absorção de água de membranas de quitosana. Os resultados mostraram que membranas reticuladas com 0,45% (m/m) de glutaraldeído absorveram menos água em comparação com membranas com 0,10% (m/m) de glutaraldeído e membranas sem glutaraldeído. Ghosh, Azam Ali e Walls (2010) compararam as propriedades mecânicas de membranas de quitosana com e sem reticulação. Os resultados obtidos indicaram que a reticulação não afeta significativamente a

resistência a tração das membranas, embora tenha aumentado o módulo de tensão e diminuído o alongamento na ruptura.

3.5 POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

O poli(ácido láctico) (PLA, sigla em inglês para polylactic acid) é um poliéster termoplástico alifático linear produzido a partir de fontes renováveis e facilmente biodegradável. Sua estrutura química é apresentada na figura 6. É considerado como uma alternativa aos polímeros sintéticos convencionais, como polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), pois apresenta desempenho mecânico similar a estes e pode ser moldado por métodos tradicionais da indústria de polímeros (Madhavan Nampoothiri, Nair e John, 2010; Weber, 2000).

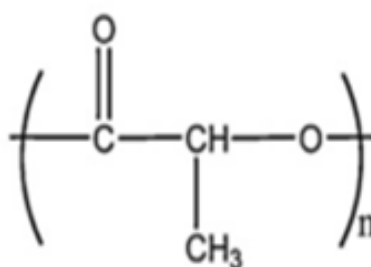


Figura 6: Estrutura da unidade de repetição do PLA. Fonte: (Rasal, Janorkar e Hirt, 2010)

O PLA é produzido através da polimerização do ácido láctico, que é obtido como um subproduto na fermentação de açúcares e amido. É um material que vêm atraindo grande interesse na indústria tecnológica por ser biodegradável, ter boas propriedades mecânicas, ser atóxico e biocompatível com tecidos vivos. O PLA pode ser utilizado em implantes, suturas e encapsulação de fármacos, pois os produtos de sua degradação não são tóxicos nem carcinogênicos ao corpo humano. Além destas vantagens, o PLA tem melhor processabilidade térmica comparado a outros biopolímeros como os poli(hidroxicarboxilatos)(PHAs), o polietilenoglicol (PEG) e a poli(caprolactona), podendo ser facilmente processado por injeção e por extrusão. Porém, o processo de fabricação e de síntese do PLA é considerado de alto custo e devido a isso encontra resistência quanto a seu uso pela indústria (Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit, 2012; Lim, Auras e Rubino, 2008; Rasal, Janorkar e Hirt, 2010). A fermentação da glicose a partir de

substratos de biomassas de cana de açúcar e milho permitiu que o preço da produção de ácido láctico diminuiu-se consideravelmente em consideração a outros meios de produção e conseqüentemente tornou a produção de PLA mais viável (Carrasco *et al.*, 2010).

Geralmente os PLAs comerciais são copolímeros de poli(L-ácido láctico) e poli(D,L-ácido láctico). A proporção de enantiômeros L- e D,L- influencia as propriedades mecânicas e físicas do PLA. Auras *et al.*, 2003 estudaram filmes de PLA contendo 94% e 98% do enantiômero L-. Resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram que o PLA 98% L- apresentou T_g de 71,4 °C e cristalinidade de 40% enquanto que o PLA 94% L- apresentou T_g de 66,1 °C e cristalinidade de 25%. A permeabilidade ao vapor da água dos dois filmes foi parecida e se manteve constante mesmo com o aumento da umidade relativa do ambiente. Segundo os autores, o PLA 94% L- apresentou maior resistência a tração, maior módulo de tensão e menor alongamento na ruptura.

Devido a sua biocompatibilidade e atoxicidade o PLA pode ser empregado em diversos tipos de embalagens. Algumas empresas utilizam o PLA como embalagens de iogurte, talheres, sacos para alimentos e grãos, revestimento de latas compostáveis e sacolas plásticas (Rasal, Janorkar e Hirt, 2010). (Pati *et al.*, 2010) substituíram garrafas de vidro utilizadas para armazenar vinhos por garrafas feitas de PLA. Através de testes de permeabilidade ao O₂, atributos sensoriais do vinho armazenado, análises da fração volátil e parâmetros enológicos, os autores concluíram que o PLA pode ser utilizado como embalagem para vinhos, porém esta embalagem influencia na qualidade do vinho a partir de dois meses. Apesar disso, o vinho armazenado em PLA foi julgado aceitável quando armazenado em um período de até 3 meses.

Blendas de PLA e TPS têm sido estudadas com o intuito de combinar as vantagens dos dois materiais, como a biodegradabilidade, e diminuir as suas desvantagens, como o alto custo do PLA em comparação com polímeros sintéticos e a grande hidrofobicidade do TPS (Müller *et al.*, 2016). Martin e Avérous (2001) avaliaram as propriedades térmicas, mecânicas e a estrutura de blendas poliméricas de PLA/TPS. Segundo os resultados de análise térmica, a blenda apresenta apenas um pequeno grau de miscibilidade entre os dois componentes.

O aumento da concentração de PLA aumentou a resistência mecânica e o módulo elástico e diminuiu o alongamento na ruptura das blendas PLA/TPS, embora os resultados tenham sido abaixo dos resultados encontrados para o PLA puro.

3.6 RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES

Uma alternativa para melhorar as propriedades de um material é por meio do revestimento deste com outro material cujas propriedades sejam capazes de suprir as deficiências do material base. Um método de recobrimento que têm atraído interesse é a técnica por via aquosa, que consiste na aplicação de solução que contenha a molécula para recobrimento na superfície do material base (Soares, 2012). Soares *et al.* (2013) recobriram laminados de TPS/PLA em solução de ácido acético contendo quitosana, com o objetivo de formar um filme de quitosana na superfície dos laminados para melhorar suas propriedades. Foram testados dois métodos de recobrimento, por spray e por imersão. Os laminados recobertos pelo método de spray apresentaram maior resistência mecânica e menor permeabilidade ao vapor da água.

Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006) estudaram as propriedades físicas e mecânicas de filmes de amido de mandioca recobertos com quitosana. De acordo com os resultados, quanto maior a concentração de quitosana na superfície maior a resistência a tração e o módulo de elasticidade dos filmes, com consequente redução do alongamento na ruptura. A espessura dos filmes não foi aparentemente afetada pelo recobrimento.

Assis e Leoni (2003) revestiram frutas com quitosana para aumentar o tempo de vida útil destas. Depois de 8 dias em intemperismo natural, as frutas não recobertas aparentaram estar mais murchas e apresentaram manchas escuras em suas superfícies, enquanto que as frutas com recobrimento não apresentaram estas manchas. Segundo os autores, o uso de quitosana para este fim é válido, pois se trata de um material atóxico que reduz o tempo de maturação e defende a fruta de microrganismos.

Filmes de amido de milho com alto teor de amilose recobertos com zeína foram alvo de estudo por Ryu *et al.* (2002). Os resultados mostraram que o

revestimento aplicado aos filmes diminuiu a solubilidade destes em água, pois a zeína é mais hidrofóbica que o amido, e aumentou a resistência à tração.

Outro material que pode ser utilizado como revestimento é o PLA, pois pode formar filmes e possui grande resistência ao contato da água. Além disso, é um material seguro para se utilizar em embalagens e é biodegradável (Khwaldia, Arab-Tehrany e Desobry, 2010; Madhavan Nampoothiri, Nair e John, 2010). Archaviboonyobul *et al.* (2014) e Rhim, Lee e Ng (2007) estudaram o efeito do PLA como revestimento de amostras de papel-cartão. Os resultados de ambos os estudos mostraram que as amostras com revestimento absorveram menos água que as demais, indicando que o PLA melhora as propriedades de barreira do papel. Rhim, Lee e Ng (2007) também demonstraram que os papeis-cartão com revestimento possuem maior resistência a tração e maior alongamento na ruptura em comparação com amostras sem recobrimento.

Glenn *et al.* (2007) recobriram espumas TPS com filmes biodegradáveis a partir de uma técnica de revestimento “in situ”. Foram utilizados como revestimento filmes de PLA, poli(butileno succinato-co-tereftalato) (PBST), poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e látex. No geral, as espumas que foram recobertas com os filmes biodegradáveis apresentaram maior resistência mecânica e maior módulo de elasticidade. Os recobrimentos diminuíram a permeabilidade ao vapor de água das espumas TPS.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a confecção das espumas TPS, utilizou-se amido de três fontes distintas: amido de batata (Giro Verde[®]), amido de mandioca (Amafil[®]) e amido de milho (Unilever[®]). Para a formação da pasta de amido, foram utilizados água deionizada e o plastificante glicerol (Dinamica Ltda).

Quitosana de médio peso molecular, 85% de desacetilação (Sigma-Aldrich[®]), glutaraldeído (Sigma-Aldrich[®]) e ácido acético (Neon[®]) foram utilizados para revestir as espumas com quitosana. Já para o revestimento com PLA, utilizou-se uma solução de PLA (mistura racêmica) (Politech[®]) diluído em clorofórmio (Sinth[®]). O ácido sulfúrico utilizado na determinação do teor de umidade do ambiente foi adquirido da Quimica Moderna[®].

4.2 PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS TPS

As etapas utilizadas para a preparação, recobrimento e caracterização das espumas são apresentadas no fluxograma da Figura 7.

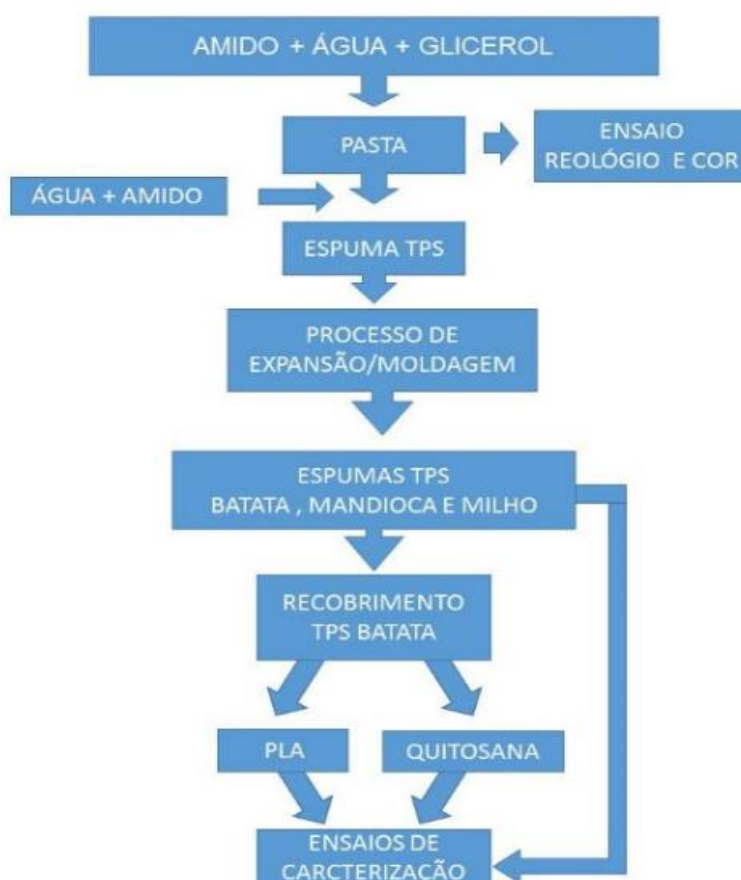


Figura 7: Fluxograma do procedimento experimental.

A Figura 8 apresenta o preparo das pastas, sua disposição na prensa hidráulica e a formação das espumas TPS.

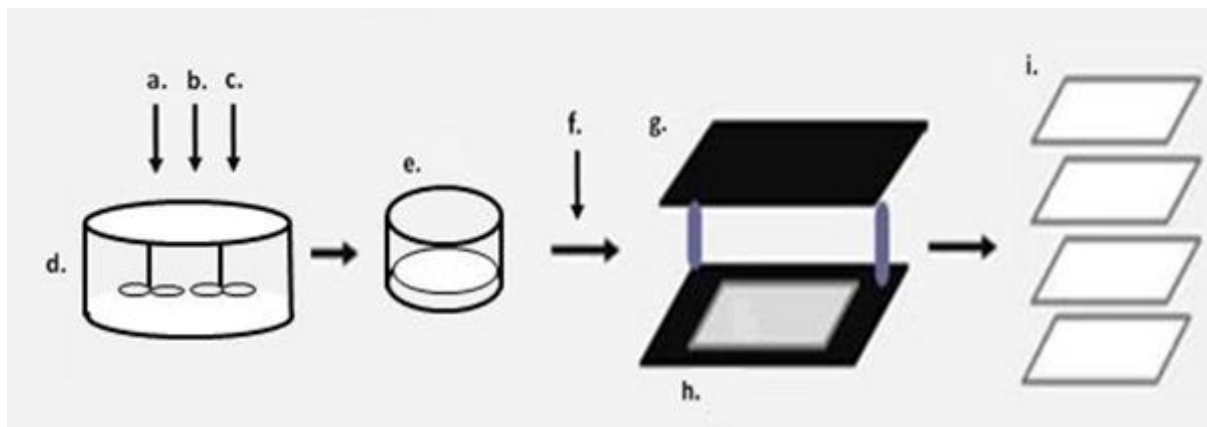


Figura 8: Fluxograma do preparo das espumas TPS, onde (a) – água, (b) – amido, (c) – glicerol, (d) - misturador com aquecimento, (e) - pasta de TPS, (f) – nova adição de amido de mesma fonte botânica (g) – prensa hidráulica, (h) – molde metálico, (i) – espuma TPS.

O fluxograma da Figura 8 mostra como foram feitas as espumas. Em primeiro lugar foram misturados os componentes para a formação da pasta de TPS, depois foi adicionado mais amido para aumentar a consistência desta pasta. A massa obtida então foi colocada em molde metálico e levada para a prensa hidráulica onde ocorreu o processo de expansão. Após o processo e posterior resfriamento, as espumas TPS foram retiradas do molde e guardadas em dessecador.

4.2.1 Preparação das pastas de TPS

Para a obtenção da espuma TPS, é necessário destruir a estrutura original dos grânulos de amido. Com este objetivo, o amido in natura deve ser aquecido na presença de água e um plastificante, geralmente glicerol, a temperaturas de 70-90 °C.

As pastas de TPS foram obtidas a partir de uma mistura de amido, água e glicerol. Os componentes foram misturados a 70 °C até a pasta de amido se tornar homogênea. Após a obtenção desta pasta, foi adicionado mais amido para aumentar a sua consistência (Engel, Bergel e Santana, 2015). A Figura 9

apresenta a aparência desta massa. A proporção mássica final de amido, água e glicerol obtida foi de 62/33/5 (%), respectivamente.



Figura 9: Aparência final da massa de amido.

4.2.2 Processo de expansão do TPS

Após a obtenção da massa de amido, ocorre o processo de expansão da espuma, onde a água evapora rapidamente, expandindo a mistura e formando a espuma. O produto obtido foi colocado em um molde metálico com uma cavidade de 150 mm de comprimento, 150 mm de largura e 3 mm de espessura. O molde foi colocado em prensa térmica (modelo Solab SL11) e aquecido a 180 °C e comprimido com pressão de 2,5 toneladas durante 240 segundos. As espumas resultantes em formato de placa foram mantidas à temperatura ambiente em um dessecador durante um dia, e depois suas propriedades mecânicas e físicas foram investigadas. A Figura 10 apresenta o processo de termoexpansão na prensa térmica, enquanto que a Figura 11 apresenta as espumas TPS resultantes do processo.



Figura 10: Processo de expansão da espuma TPS na prensa térmica.

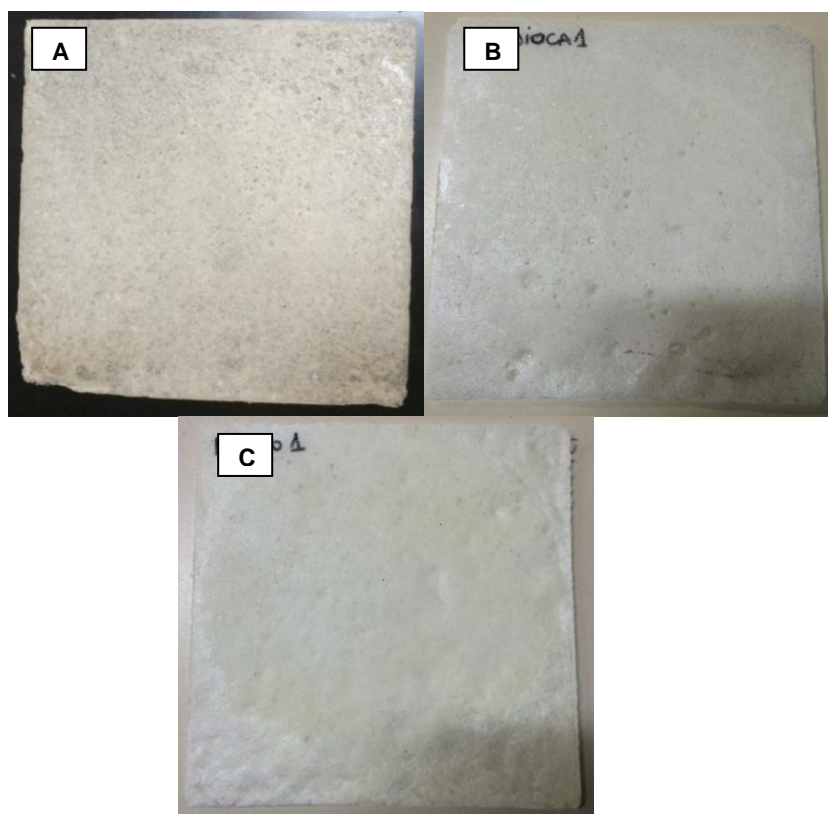


Figura 11: Aparência visual de espumas TPS feitas com amido de: (a) batata, (b) mandioca e (c) milho.

4.3 RECOBRIMENTO DAS ESPUMAS TPS

Para efetuar o recobrimento das espumas TPS foram utilizadas soluções de quitosana e de PLA. A solução de quitosana foi preparada dissolvendo 2, 4 e 6% de quitosana (m/v) em solução aquosa de ácido acético. O recobrimento foi feito com o auxílio de um pincel e apenas uma camada de recobrimento foi aplicada nas espumas. A reticulação da quitosana foi feita borrifando uma solução aquosa de 0,5% (v/v) de glutaraldeído nas espumas. Após, as espumas foram secas com ar quente e mantidas a temperatura ambiente em dessecador.

As soluções de PLA foram preparadas dissolvendo 2, 4 e 6% de PLA (m/v) em clorofórmio. O recobrimento foi realizado por imersão das espumas na solução de PLA e então foram secas e colocadas em dessecador. Cada espuma foi imersa na solução apenas uma vez por aproximadamente 5 segundos. A Figura 12 apresenta a aparência das espumas TPS com recobrimentos de 6% quitosana e 6% PLA.



Figura 12: Espumas TPS com recobrimentos de (a) 6% m/v quitosana e (b) 6% m/v PLA.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE TPS

4.4.1 Ensaio colorimétrico e óptico

A cor das pastas de amido foi avaliada com um colorímetro portátil da marca BYK, foi adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. As cores foram definidas pela luminosidade (L^* , valor de 0 a 100, quanto maior L mais claro o objeto), coordenada a^* (conteúdo de vermelho $a+$ a verde $a-$) e coordenada b^* (conteúdo de amarelo $b+$ a azul $b-$). A Figura 13 apresenta uma representação das cores CIELAB. As propriedades de brilho das amostras também foram avaliadas. As medidas foram feitas utilizando-se fundo branco, e os resultados apresentados são a média de três amostras.

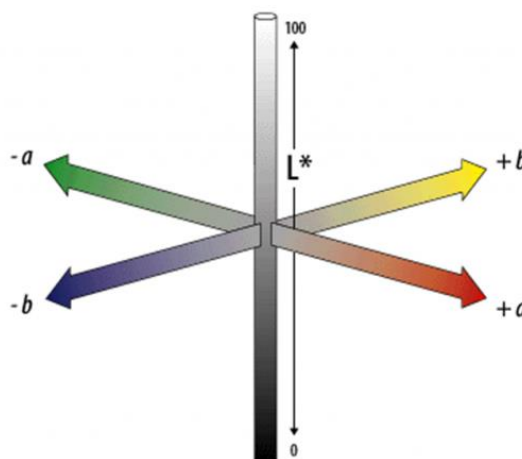


Figura 13: Representação das cores CIELAB. Fonte: Adobe, *Color Models*: CIELAB

4.4.2 Ensaio reológico

A viscosidade das pastas de amido foi medida com auxílio de viscosímetro de Brookfield (marca Alemmar), em temperatura ambiente (25°C). As amostras foram ambientadas por 10 segundos dentro do viscosímetro e então os resultados foram anotados.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS TPS

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das espumas TPS foi estudada através da análise de MEV da secção transversal das espumas utilizando um microscópio JEOL, modelo JSM 6060 operando a uma tensão de aceleração de 2 kV. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro.

4.5.2 Densidade e espessura das espumas TPS

A densidade aparente das espumas foi calculada dividindo-se as massas pelos volumes das espumas, em triplicata para cada amostra, seguindo metodologia de (Shogren *et al.*, 1998). As dimensões do comprimento, largura e espessura dos corpos de teste foram feitas em triplicata para cada espuma.

4.5.3 Difração de Raios-X

A cristalinidade das espumas obtidas foi avaliada utilizando-se a técnica de difração de raios-x. A análise foi feita em um difratômetro Siemens, gerador Kristallofex-805. Os parâmetros utilizados foram: radiação K_{α} do Cobre (Cu, $\lambda = 1,54$ Angstroms), voltagem de 40 kV e corrente de 17,5 mA. A varredura foi feita entre os ângulos $2\theta = 3^{\circ}$ e 40° , com um tamanho de passo de $0,05^{\circ}$. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado, quando possível, a partir da área dos picos dos difratogramas (Soares, 2012) utilizando a seguinte equação (1):

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

Onde A_T é a área total, enquanto que A_A é a área amorfa do difratograma.

4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Para avaliar a estrutura química da superfície das espumas TPS com e sem revestimento, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier (equipamento Perkin-Elmer frontier), utilizando o acessório ATR (FTIR-ATR). Para a análise, foram cortados pequenos pedaços das espumas TPS. As leituras foram feitas por transmitância no intervalo de 4000-650 cm^{-1} , 30 scans, à temperatura ambiente, de acordo com a ASTM E 1252.

4.5.5 Ensaio Colorimétrico e Óptico

A cor das espumas TPS foi avaliada utilizando-se um colorímetro portátil da marca BYK e foi adotado o sistema de cores CIELAB, da comissão internacional de Iluminação.

4.5.6 Monitoramento da Absorção de Água

Amostras de espuma TPS medindo 4cm x 2cm foram pesadas e colocadas em água destilada por 5, 10, 20 e 40 minutos. Após cada passagem de tempo, as amostras foram retiradas da água e pesadas novamente. A quantidade de água absorvida foi calculada gravimetricamente, de acordo com a equação (2) onde Abs corresponde a porcentagem de água absorvida, M_f corresponde a massa final da espuma após tempo em água e M_i corresponde a massa inicial da espuma. As análises foram feitas em triplicata para cada formulação (Vercelheze *et al.*, 2012). A Figura 14 apresenta o ensaio de absorção de água das espumas TPS.

$$Abs(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \cdot 100 \quad (2)$$



Figura 14: Ensaio de absorção de água das espumas TPS.

4.5.7 Teor de Umidade

Para determinar o teor de umidade das espumas, amostras foram secas em estufa por 24 horas, foram pesadas e então colocadas em recipientes selados contendo umidade relativa de 57% a 25 °C. A umidade foi assegurada utilizando uma solução de ácido sulfúrico com concentração de 40% (v/v). Foram feitas pesagens das amostras nos tempos de 24, 48, 72, 96 e 120 horas. Os dados obtidos foram ajustados segundo o modelo matemático sugerido por Peleg (Mello e Mali, 2014; Paquet-Durand, Zettel e Hitzmann, 2015; Peleg, 1988), apresentado na equação (3):

$$M_{(t)} = M_0 + \left(\frac{t}{(K_1 + K_2 t)} \right) \quad (3)$$

Onde $M_{(t)}$ é a umidade no tempo, M_0 é a umidade inicial, t é o tempo decorrido, K_1 é a constante de fluxo de Peleg (h/(g água/g sólidos)), enquanto que K_2 é a constante de capacidade de Peleg (g sólidos/g água). O programa de estatística utilizado foi o software Statistica Statsoft for Windows 10. O ensaio foi feito em triplicata para cada amostra. A Figura 15 mostra as espumas TPS dentro dos recipientes utilizados durante o ensaio de determinação da umidade.



Figura 15: Ensaio de determinação do teor de umidade.

4.5.8 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos usados neste trabalho foram tração e impacto Izod. O ensaio de tração foi realizado de acordo com a ASTM D638 com velocidade de

ensaio de 3 mm/min em uma máquina de ensaios universal INSTRON, modelo 3382. As dimensões das amostras ensaiadas (espumas TPS) foram 100 mm x 25 mm x 3 mm. A partir das curvas de tensão versus deformação foram determinados os parâmetros de tensão máxima na ruptura (σ), módulo de Young (E) e deformação na ruptura (ϵ_b). Os resultados obtidos são a média do ensaio de 8 corpos de provas independentes para cada formulação.

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi realizado seguindo a ASTM D256 em uma máquina IMPACTOR II, utilizando um martelo de 0.5J. As dimensões das amostras foram 60 mm x 12 mm x 3 mm e os resultados obtidos foram a média do ensaio de nove amostras independentes. Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente em umidade relativa de 40-60%.

4.5.9 Ensaio de biodegradação via câmara respirométrica

Os ensaios de biodegradação foram realizados em erlenmeyers, onde um tubo falcon com pequenos orifícios foi acoplado na parte superior, selando os frascos. Dentro do erlenmeyer foi adicionada uma camada de perlita (3 g), uma camada de terra (60 g) onde se enterrou as amostras ($\pm 0,7$ g) e por cima novamente uma camada de perlita (3 g). Também foram adicionados 10 mL de água deionizada. Dentro do tubo falcon foi colocado 20 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH). Os erlenmeyers foram colocados em estufa a 60 °C. A metodologia preparada foi de acordo com as normas ASTM D 5338-11 e ASTM D5988-12. A Figura 16 apresenta uma representação das câmaras respirométricas utilizadas no ensaio de biodegradação.

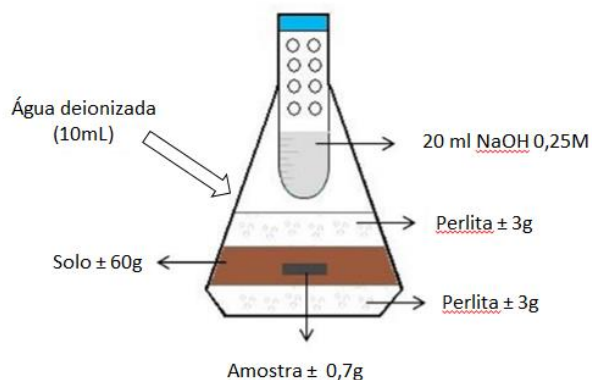


Figura 16: Representação de uma câmara respirométrica, (Martins, 2015).

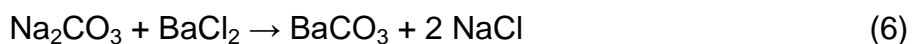
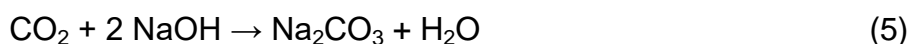
A cada três dias, as soluções de NaOH dos tubos falcon foram retiradas e tituladas com solução de ácido clorídrico (HCl). Antes da titulação, adiciona-se cloreto de bário (BaCl_2) e indicador fenoftaleína à solução de NaOH. Após as titulações, uma nova solução de NaOH foi adicionada ao tubo falcon que novamente foi acoplado ao erlenmeyer (Martins, 2015).

Como amostras controle (branco) foram consideradas os erlenmeyers que continham apenas as camadas de perlita e solo, não contendo amostras enterradas. Como controle negativo foi utilizado uma amostra de EPS e como controle positivo foi utilizado uma amostra de celulose. Os testes foram feitos em triplicata.

O ensaio foi realizado medindo-se a liberação de CO_2 produzido a partir do metabolismo de organismos vivos que utilizam o carbono presente nas espumas TPS como fonte de alimento, como mostra a reação (4).



A medição desta liberação foi feita através da captura do CO_2 por substância alcalina (NaOH). Quando o CO_2 entra em contato com o NaOH forma o carbonato de sódio (Na_2CO_3), que é precipitado com uma solução aquosa de cloreto de bário (BaCl_2), formando o carbonato de bário (BaCO_3) como demonstra as seguintes equações (5) (6).



A quantidade de NaOH dos frascos que não reagiu com o CO₂ reage por titulação com igual quantidade de HCl, de acordo com a reação (7)



Então, a massa de CO₂ liberado é obtida pela equação (8), conforme a norma DIN EN ISSO 17556/2005.

$$m = \left[\frac{(2CS \times VSO)}{CA} - \left(VA \times \frac{VST}{VSZ} \right) \right] \times CS \times 22 \quad (8)$$

Onde,

m = massa de CO₂ liberado (mg)

CA = concentração padronizada da solução de HCl (mol L⁻¹)

CS = concentração padronizada da solução de NaOH (mol L⁻¹)

VSO = volume da solução de NaOH no início do experimento (mL)

VST = volume da solução de NaOH no tempo t anterior a titulação (mL)

VSZ = volume da alíquota da solução de NaOH utilizada na titulação (mL)

VA = volume da solução de HCl utilizada na titulação

22 = metade da massa mola do CO₂

Para a determinação da quantidade de CO₂ liberada por cada amostra, utiliza-se a massa de CO₂ liberado pelas amostras (mg) – a massa de CO₂ liberada pelo branco (Catto, 2015).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos na seção anterior deste trabalho. Foram analisadas as características apresentadas pelas pastas de TPS e pelas espumas TPS feitas a partir de amido de batata, mandioca e milho e a influência de recobrimentos de quitosana e PLA sobre a morfologia, propriedades físicas e mecânicas de espumas TPS.

5.1 ANÁLISE DAS PASTAS DE TPS

5.1.1 Coloração das pastas de TPS

Os resultados da cor das pastas segundo o sistema de cores CIELAB é apresentado na Tabela 2. Os resultados mostram que as pastas são esbranquiçadas, pois seus valores de luminosidade são altos, destacando-se, o amido de batata. Os valores para o parâmetro a^* são próximos a 0, conseqüentemente as pastas não tendem para o verde ou vermelho. Todas as pastas apresentaram uma tendência de coloração amarelada, principalmente a pasta de amido de milho, que obteve um maior valor no parâmetro b^* . Esta tendência ao amarelo pode ser devido ao conteúdo de lipídios presentes nestes amidos. Como o amido de milho possui maior teor de lipídios e fosfolipídios que os amidos de batata e mandioca, sua pasta de amido tende a ser levemente mais amarela (BeMiller e Whistler, 2009; Singh *et al.*, 2003; Vasanthan e Hoover, 1992). Todas as pastas de TPS apresentaram brilhos similares, como melhor visualizado na Figura 17.

Tabela 2: Cores das pastas de TPS segundo o sistema CIELAB.

Pasta	L^*	a^*	b^*	Brilho
TPS de Batata	88,23 ± 1,67	-1,15 ± 0,66	7,71 ± 0,39	5,05 ± 0,15
TPS de Mandioca	82,76 ± 2,02	0,67 ± 0,24	6,65 ± 0,29	5,20 ± 0,22
TPS de Milho	82,81 ± 1,86	0,42 ± 0,11	9,40 ± 0,37	4,19 ± 0,10

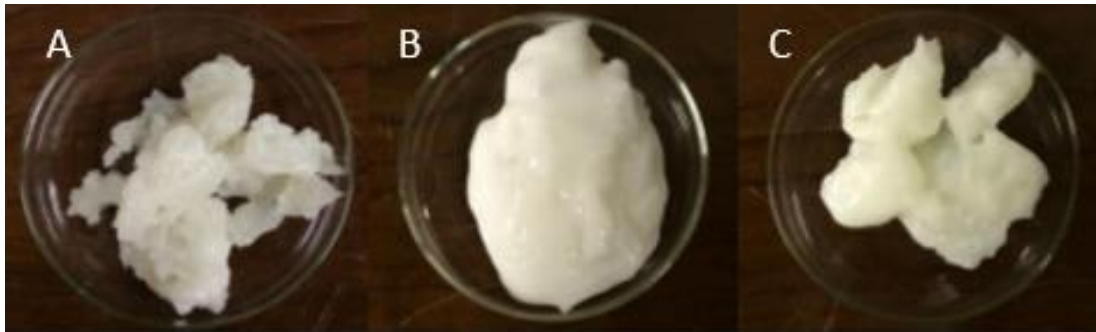


Figura 17: Aparência e cor das pastas de TPS: A – batata; B – mandioca; C – milho.

5.1.2 Viscosidade das pastas de TPS

Os resultados de viscosidade das pastas de TPS (batata, mandioca e milho) com teor de glicerol de 5% em função da velocidade testada são apresentados na Figura 18. Os resultados mostram que o amido de batata apresentou maior viscosidade em comparação com as outras pastas em todas as velocidades analisadas. Os grânulos de amido de batata incham mais facilmente em contato com a água, o que facilita a gelatinização e a destruição dos grânulos de amido (Singh *et al.*, 2003). Com a destruição dos grânulos, as moléculas de amilose (longos segmentos lineares compostos de 40 a 60 unidades de glicose) ficam mais livres e tornam a pasta (gel) de amido mais viscosa (Corradini *et al.*, 2005). Embora os grânulos de amido de milho possuam mais moléculas de amilose (maior teor de amilose), estes grânulos incham menos devido a maior presença de lipídios neste tipo de amido. Quando os grânulos são destruídos e a pasta de amido se forma, estes lipídios tendem a se juntar a amilose, não a deixando inchar totalmente. Este fator tende a tornar as pastas de amido de milho menos viscosas do que as pastas de amido de batata (Singh, Singh e Saxena, 2002; Singh *et al.*, 2003). A presença de um teor elevado de monoéster de fosfato e a ausência de fosfolipídios no amido de batata também pode explicar a sua maior viscosidade (Singh *et al.*, 2003).

Embora o amido de mandioca tenha teor de amilose próximo ao do amido de batata, sua viscosidade foi a menor dentre as pastas analisadas, o que pode ser devido ao seu menor teor de monoéster de fosfato e maior teor de fosfolipídios em relação ao amido de batata (BeMiller e Whistler, 2009; Vasanthan e Hoover, 1992). Enquanto que os fosfolipídios diminuem a viscosidade do amido, assim

como os lipídios em geral, a presença de monoéster de fosfato aumenta a viscosidade (BeMiller e Whistler, 2009).

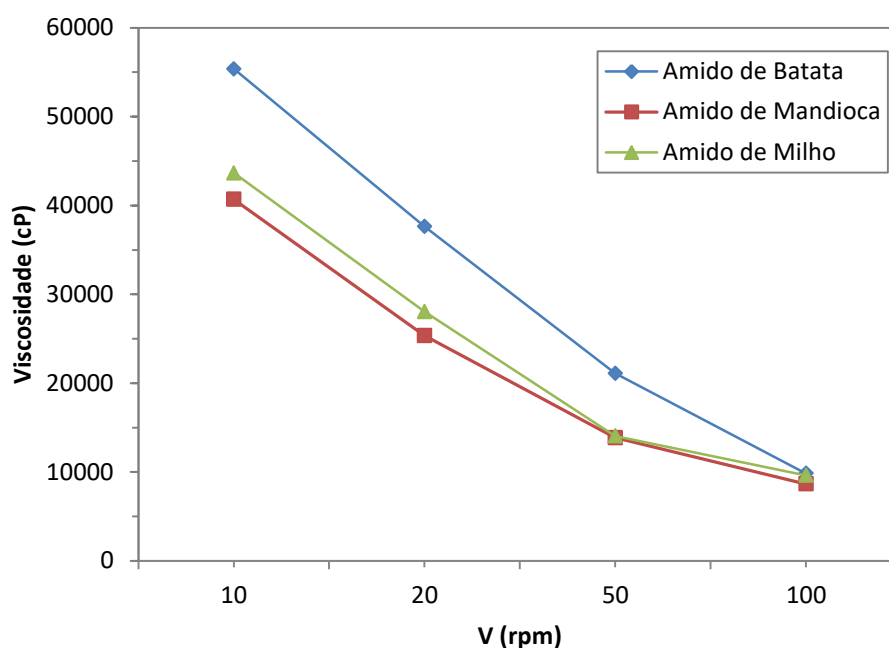


Figura 18: Viscosidade das pastas de amido.

5.2 ANÁLISE DAS ESPUMAS TPS

5.2.1 Morfologia das espumas TPS

A Figura 19 apresenta as imagens de MEV das superfícies de fratura de espumas TPS de diferentes fontes amiláceas sem recobrimentos. Pode-se observar nas imagens que em todas as amostras há uma estrutura de parede celular, com a presença de vazios (células) formados pela ação do vapor de água gerado durante o processo de expansão. Verificou-se também que as seções transversais das espumas de diferentes tipos de amido têm estruturas semelhantes compostas de camadas exteriores densas que delimitam as superfícies das espumas enquanto que os vazios estão concentrados no interior das espumas. Resultados similares foram encontrados nos trabalhos de Cinelli *et al.* (2006), Vercelheze *et al.* (2012) e Matsuda *et al.* (2013).

De acordo com as Figuras 19-a, 19-b e 19-c é possível notar diferenças nas estruturas celulares das espumas TPS de diferentes fontes amiláceas. As espumas TPS de batata e mandioca têm uma estrutura celular globular enquanto

que a espuma TPS de milho tem uma estrutura com glóbulos irregulares, o que pode indicar uma expansão pequena e irregular.

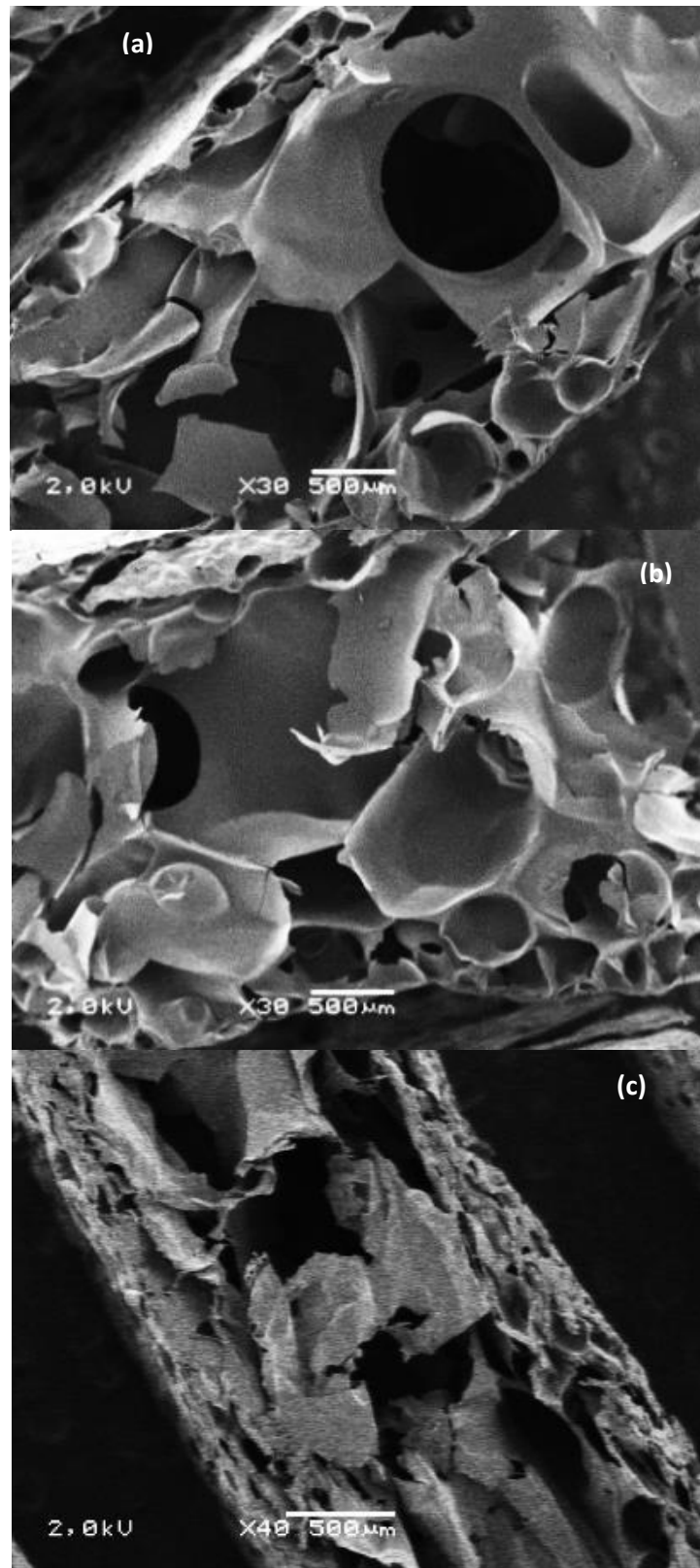


Figura 19: Imagens MEV da superfície da seção transversal de espumas TPS de: (a) batata; (b) mandioca e (c) milho sem recobrimento.

A espuma TPS de milho (Figura 19-c) apresenta uma camada externa mais espessa em comparação com as espumas TPS de batata e mandioca. Isso pode estar relacionado ao fato de que os amidos de cereais formam espumas mais densas e menos flexíveis do que as espumas formadas com amidos de tubérculos, como a batata e a mandioca, conforme relatado nos trabalhos de Shogren *et al.* (1998) e Bénézet *et al.* (2012), que avaliaram espumas TPS por meio de ensaios mecânicos e de densidade.

As micrografias da Figura 20 mostram as espumas TPS de batata com diferentes concentrações de revestimento de quitosana. Enquanto que os recobrimentos de 2% e 4% m/v não alteraram significativamente a camada externa das espumas, o recobrimento com 6% m/v de quitosana tornou a camada externa aparentemente mais densa e espessa. A estrutura interna das espumas parece ter mudado com a adição do revestimento, devido à deformação das células, tornando a estrutura globular mais irregular. Este fato pode ser causado pela água contida na solução de quitosana, que pode ter migrado para a espuma por difusão, provocando alterações na forma da estrutura celular. Como o amido é um material altamente higroscópico, qualquer contato com água pode modificar a estrutura da espuma. Soares *et al.* (2013) estudaram filmes de amido/PLA revestidos com quitosana e observaram que os filmes revestidos por imersão em solução de quitosana tinham uma superfície mais irregular causada pela difusão de água na matriz de amido.

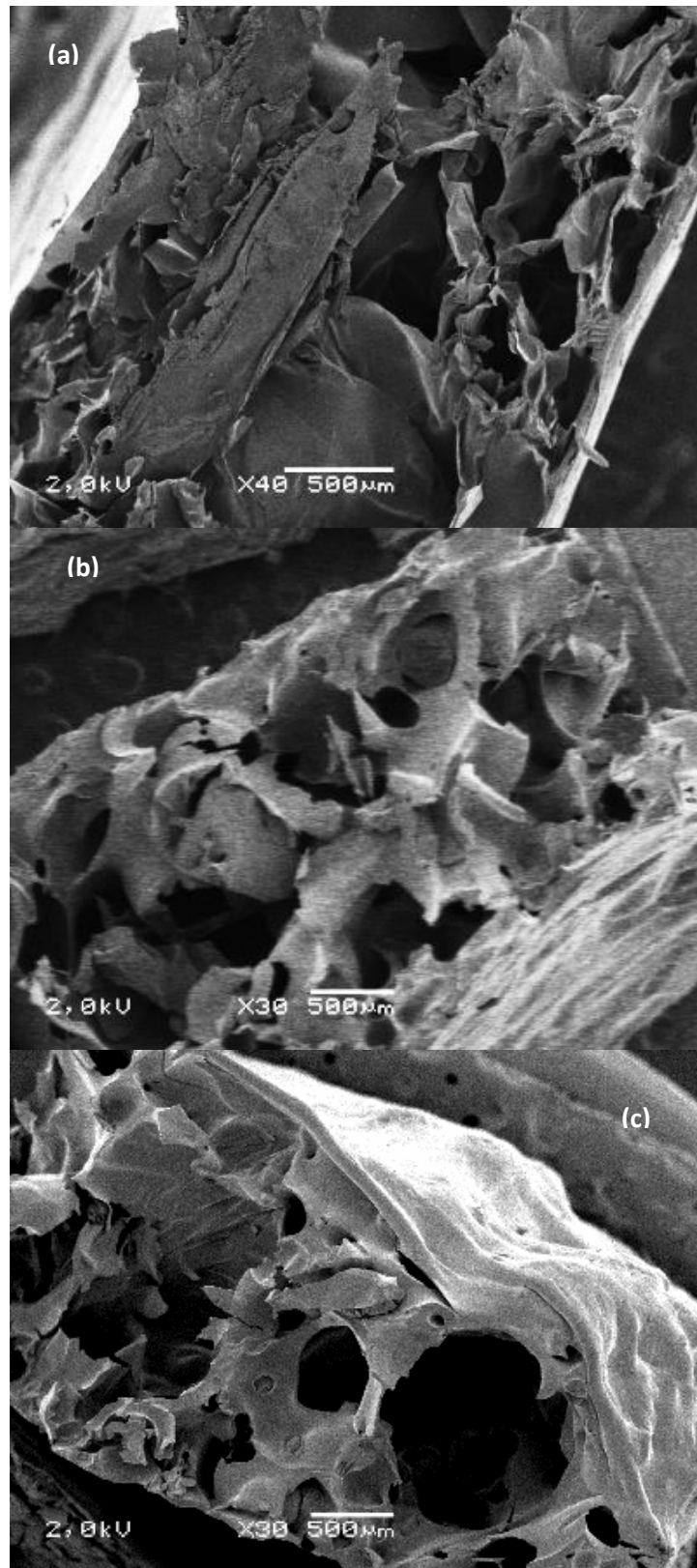


Figura 20: Micrografias da superfície da seção transversal das espumas TPS de batata com recobrimento de quitosana: 2% (a), 4% (b) e 6% m/v (c).

As micrografias das espumas TPS com revestimento de PLA (Figura 21) mostram que este revestimento também modificou a estrutura das espumas. Nota-se que o recobrimento feito com a solução de 2% m/v PLA (Figura 21-a) não cobriu completamente o material. Com o recobrimento, a camada externa das espumas tornou-se mais espessa e os espaços vazios no interior foram preenchidos com PLA, desfazendo as células e aparentemente tornando as espumas mais densas. Preechawong *et al.* (2005), no estudo sobre espumas híbridas de amido e PLA, relataram que as espumas TPS com 10% e 30% de PLA (m/m) possuem uma estrutura semelhante em comparação com espumas TPS puras, mas apresentam células menores e menos espaços vazios. No estudo de Zhang *et al.* (2016), o PLA utilizado para cobrir papel contendo nanopartículas orgânicas reduziu a porosidade da superfície do material.

O revestimento de PLA não mostrou compatibilidade total com a espuma TPS, e em algumas partes o PLA não ficou totalmente preso na superfície da espuma, como pode ser visto na espuma TPS de batata com 4% m/v PLA (Fig. 21-b). Isto ocorre porque o amido é altamente hidrofílico e o PLA é hidrofóbico, o que dificulta a compatibilidade. Alguns estudos expuseram os mesmos problemas e sugeriram algumas soluções como a modificação da estrutura do amido através de butil-eterificação para aumentar a compatibilidade com PLA (Wokadala, Emmambux e Ray, 2014), ou através da utilização de um novo compatibilizante à base de anidrido maléico modificado (Akrami *et al.*, 2016; Wu e Hakkarainen, 2015).

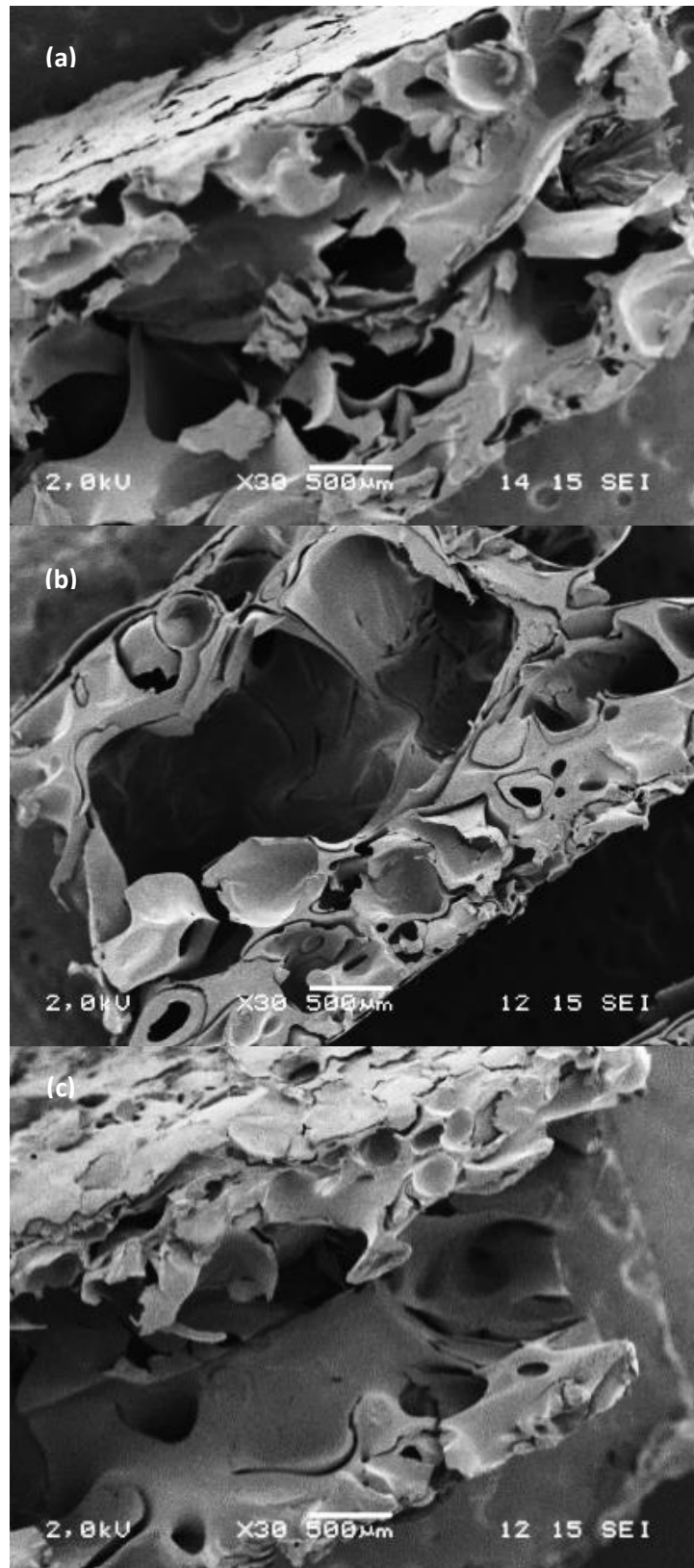


Figura 21: Micrografias da superfície da seção transversal das espumas TPS de batata com recobrimento de PLA: 2% (a), 4% (b) e 6% m/v (c).

5.2.2 Densidade e espessura das espumas de TPS

A Tabela 3 mostra os valores para a densidade e espessura das espumas analisadas. A densidade das espumas obtidas é superior à densidade do EPS, que é de aproximadamente $0,06 \text{ g/cm}^3$ (Glenn, Orts e Nobes, 2001). A espuma TPS de mandioca apresentou a menor densidade entre as espumas analisadas, devido à sua maior expansão, maior espessura e seu baixo teor de amilose, o que está correlacionado com espumas menos densas. Conseqüentemente, a espuma TPS de milho possui uma densidade mais elevada devido a sua camada externa mais espessa, ao seu menor volume livre em comparação com as outras espumas TPS, tal como visualizado nas imagens MEV (Figuras 19-a, 19-b e 19-c), e ao seu alto teor de amilose. Como o amido de milho tem maior teor de amilose (~28%) do que o amido de batata (~18%) e o amido de mandioca (~18%) tende a se expandir menos do que os outros, formando espumas mais densas (BeMiller e Whistler, 2009; Guinesi *et al.*, 2006; Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015). Shogren *et al.* (1998) estudaram os efeitos do teor de amilose de espumas TPS e explicaram que a formação de complexos de amilose-lipídio durante o processamento das espumas TPS de milho torna seus grânulos mais resistentes ao inchaço. Estes grânulos parcialmente inchados têm uma menor capacidade para formar bolhas de vapor e expandir o material. Os autores também explicam que amidos com elevados teores de amilose têm pontos de fusão endotérmicos que se estendem a temperaturas acima de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, de modo que se expandem apenas ligeiramente quando aquecidos com água e sob pressão e, portanto, formam espumas mais densas.

Tabela 3: Densidade e espessura de espumas TPS de diferentes fontes amiláceas.

Espuma	Densidade (g/cm^3)	Espessura (mm)
TPS de Batata	$0,11 \pm 0,01$	$3,19 \pm 0,02$
TPS de Mandioca	$0,10 \pm 0,01$	$3,64 \pm 0,02$
TPS de Milho	$0,20 \pm 0,01$	$3,24 \pm 0,02$

A Tabela 4 apresenta as densidades e espessuras das espumas com recobrimento de quitosana e PLA. Os resultados mostram que as espumas TPS com revestimento de quitosana apresentaram aumento na densidade em relação

às espumas sem revestimento. Nota-se que quanto maior a concentração de quitosana, maior a tendência de a densidade das espumas também aumentar. A camada de quitosana não alterou significativamente a espessura das espumas, o que confirma as informações apresentadas na Figura 19-a, 19-b e 19-c que mostram que a camada de quitosana que recobre as espumas é fina. Os revestimentos de quitosana de Soares *et al.* (2013) também não apresentaram mudanças na espessura do material.

As espumas TPS com revestimento de PLA tiveram um grande aumento na sua densidade devido ao revestimento de PLA em ambas as superfícies e no lado interno da espuma. Com a redução de vazios, como mostrado na Figura 21-a, 21-b e 21-c, a densidade do material tende a aumentar. O aumento da densidade foi maior nas espumas com 4% e 6% em mais de 100% quando comparado com a espuma sem revestimento de PLA, enquanto que a espuma TPS com 2% teve um menor aumento de densidade (81%). O aumento da densidade com o aumento da concentração de PLA pode ser explicado pelo preenchimento dos vazios das espumas e pela maior quantidade disponível de moléculas nas soluções com 4% e 6% de PLA, como visto na Figura 17. No estudo de Preechawong *et al.* (2005) a densidade das espumas TPS também aumentou com a adição de PLA no seu interior. Quanto à espessura, não houve alterações evidentes.

Tabela 4: Densidade e espessura das espumas TPS de batata com recobrimento de quitosana e PLA.

Espuma	Densidade (g/cm ³)	Espessura
Sem Recobrimento	0,11 ± 0,01	3,19 ± 0,02
2% Quitosana	0,15 ± 0,02	3,21 ± 0,01
4% Quitosana	0,17 ± 0,01	3,21 ± 0,05
6% Quitosana	0,18 ± 0,03	3,22 ± 0,03
2% PLA	0,20 ± 0,01	3,19 ± 0,01
4% PLA	0,23 ± 0,02	3,23 ± 0,04
6% PLA	0,24 ± 0,02	3,22 ± 0,02

5.2.3 Cristalinidade das espumas TPS

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas de raios-x das espumas TPS produzidas com diferentes fontes amiláceas. Nota-se na imagem que as espumas preparadas com amido de batata, mandioca e milho possuem um padrão amorfo, indicando que a estrutura cristalina original dos grânulos de amido foi destruída no processo de gelatinização e, posteriormente na formação da espuma TPS. A espuma TPS de milho apresenta base amorfa, porém possui pequenos picos em aproximadamente $6,80^\circ$, $11,90^\circ$, $13,25^\circ$, $18,50^\circ$ e $20,75^\circ$, indicando que uma parte do material recristalizou. Isso se deve ao maior teor de amilose do milho em relação a batata e a mandioca, pois amidos com maior teor de amilose possuem maior facilidade em recristalizar-se. A amilose cristaliza-se rapidamente em estruturas do tipo B e V (Corradini *et al.*, 2005; Hulleman *et al.*, 1999; Shogren *et al.*, 1998). As estruturas cristalinas do tipo V são formadas apenas pela cristalização da amilose com lipídios e geralmente possuem picos característicos em aproximadamente $12,6^\circ$, $13,2^\circ$, $19,4^\circ$ e $20,6^\circ$, sendo que o pico em $19,4^\circ$ é o mais intenso e característico (van Soest e Essers, 1997; Zobel, 1988), enquanto que as estruturas cristalinas do tipo B possuem máximo característico em $16,8^\circ$ e estão associadas tanto a cristalização da amilose quanto da amilopectina (Corradini *et al.*, 2005). Nota-se que os picos da estrutura tipo V são semelhantes aos encontrados para a espuma TPS de milho. A formação de complexos amilose-lipídio explica a maior densidade e a estrutura celular destas espumas. O índice de cristalinidade da espuma TPS de milho foi de 6,15%.

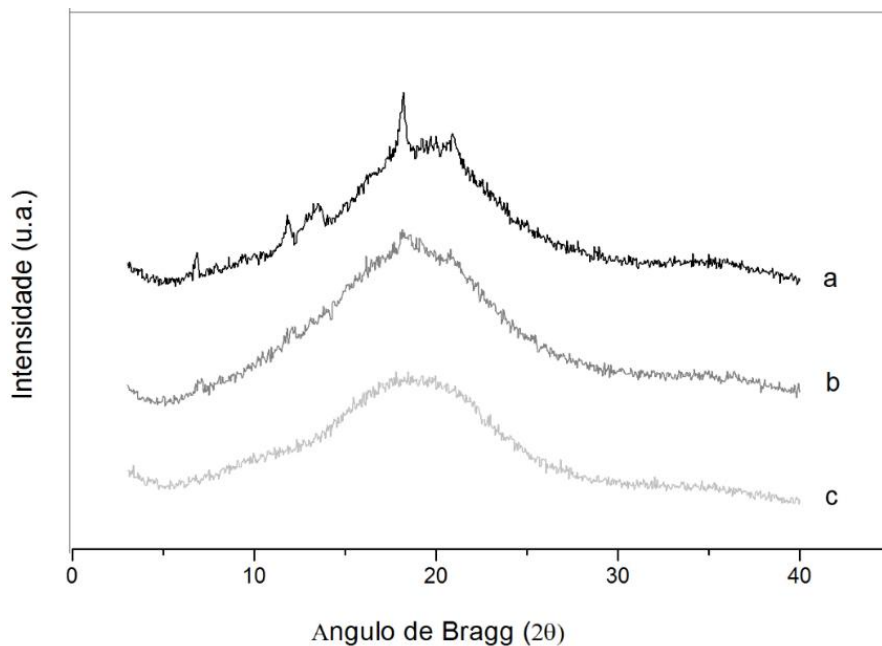


Figura 22: Difratomogramas de raios-x das espumas TPS de (a) milho, (b) mandioca e (c) batata.

A Figura 23 apresenta os difratogramas de raios-x das espumas TPS de batata recobertas com 6% m/v de quitosana e 6% m/v de PLA. Pode-se notar que a espuma TPS com recobrimento de quitosana apresentou um padrão amorfo parecido com as espumas TPS de batata e mandioca sem recobrimento. Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006) explicam que o grau de desacetilação influencia na cristalinidade dos filmes de quitosana. Quanto menor o grau de desacetilação, menor também será a cristalinidade da quitosana, pois a maior presença de grupamentos acetila dificulta a compactação das cadeias de quitosana. Como a quitosana utilizada neste trabalho tem grau de desacetilação de 85%, esta tende a ser mais amorfa. Outro fator que diminui a cristalinidade da quitosana é o processo de reticulação. Monteiro e Airoidi (1999) observaram que a cristalinidade da quitosana diminui quando reticulada com glutaraldeído.

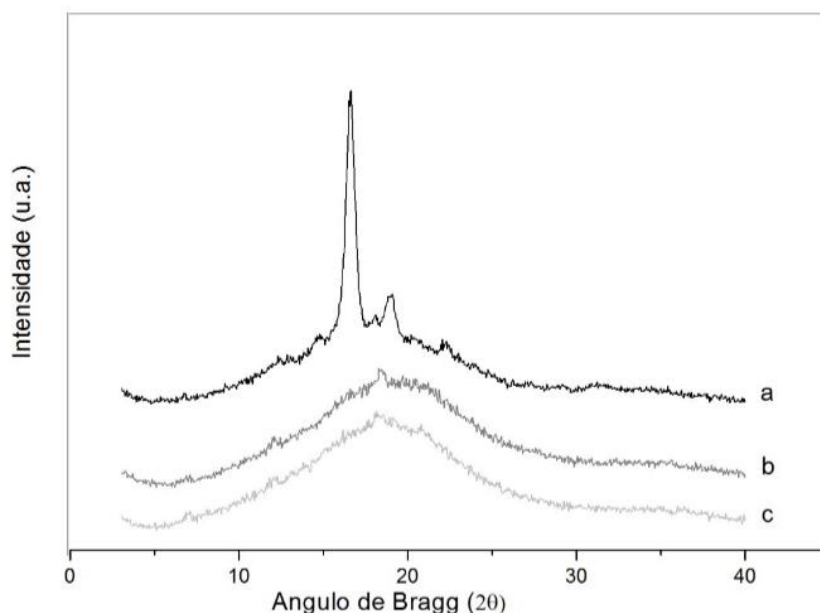


Figura 23: Difratogramas de raios-x da espuma TPS de batata com (a) recobrimento de 6% PLA, (b) recobrimento de 6% quitosana e (c) sem recobrimento.

O difratograma de raios-x da espuma TPS de batata com recobrimento de PLA apresentou um pico forte em $16,50^\circ$ e outro de menor intensidade em $18,75^\circ$. Segundo Rezende e Duek (2003) o pico forte em aproximadamente 17° é característico e se deve a presença de região cristalina no PLA. Estudos de Soares (2012) e Kulinski e Piorkowska (2005), que estudaram a cristalinidade de materiais que continham PLA, apresentaram difratogramas parecidos ao deste trabalho. O índice de cristalinidade encontrado para a espuma TPS de batata com PLA foi de 33,51%, número próximo aos encontrados no trabalho de Soares (2012), o que também indica que apenas o PLA cristalizou nesta espuma.

5.2.4 Composição química da superfície das espumas TPS

A Figura 24 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das espumas TPS de batata, mandioca e milho. As bandas principais observadas nos espectros das espumas TPS foram: Uma banda larga no intervalo entre $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ e uma banda em 1642 cm^{-1} atribuído ao estiramento e a deformação angular de ligações O-H, respectivamente; uma banda entre $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao alongamento de ligações C-H; uma banda no intervalo de

1400-1300 cm^{-1} correspondentes às vibrações simétrica e assimétrica de ligações C-H; as bandas entre 1200-1000 cm^{-1} são picos característicos do amido e de outros polissacarídeos e são atribuídos a vibrações em ligações C-O-C. A partir destes resultados nota-se que não houve diferença aparente entre as espumas TPS feitas a partir dos amidos de batata, mandioca e milho. O resultado era esperado, uma vez que a principal diferença entre estes amidos é o teor de amilose e amilopectina, macromoléculas que possuem os mesmos grupos funcionais e que diferem apenas na forma estrutural (BeMiller e Whistler, 2009; Lima *et al.*, 2012; Wokadala, Emmambux e Ray, 2014).

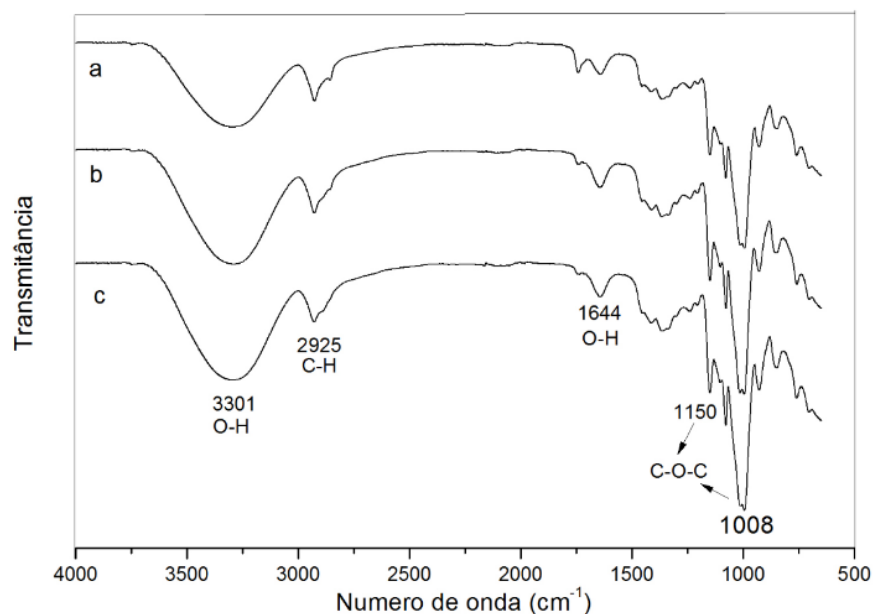


Figura 24: Espectros de Infravermelho das espumas TPS de (a) milho, (b) mandioca e (c) batata.

A Figura 25 apresenta os espectros de infravermelho das espumas TPS de batata com revestimento de quitosana e PLA. Os espectros indicam que o revestimento de quitosana alterou a estrutura química da superfície das espumas. Nota-se que a banda entre 3400-3200 cm^{-1} se tornou mais larga para a espuma com este revestimento. Isto indica provavelmente a sobreposição da banda correspondente ao alongamento das ligações O-H com a banda correspondente ao alongamento das ligações N-H presentes na quitosana. A banda no intervalo de 1660-1630 cm^{-1} pode ser atribuído a ligações N=C de imidas cuja presença é

devido à reticulação da quitosana com glutaraldeído. A ausência de bandas na região de 1750 cm^{-1} sugere que todo o glutaraldeído aplicado na superfície da espuma foi ligado a quitosana (Monteiro e Airoidi, 1999). A banda em $1580\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ indica a deformação angular das ligações N-H. A banda intensa em $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibração de ligações C-O-C presentes nas cadeias do amido e da quitosana. O espectro da espuma TPS com revestimento de quitosana tem bandas características muito semelhantes às descritas em estudos sobre quitosana comercial (Dos Santos, Soares e Dockal, 2003) e quitosana reticulada (Beppu *et al.*, 2007; Monteiro e Airoidi, 1999).

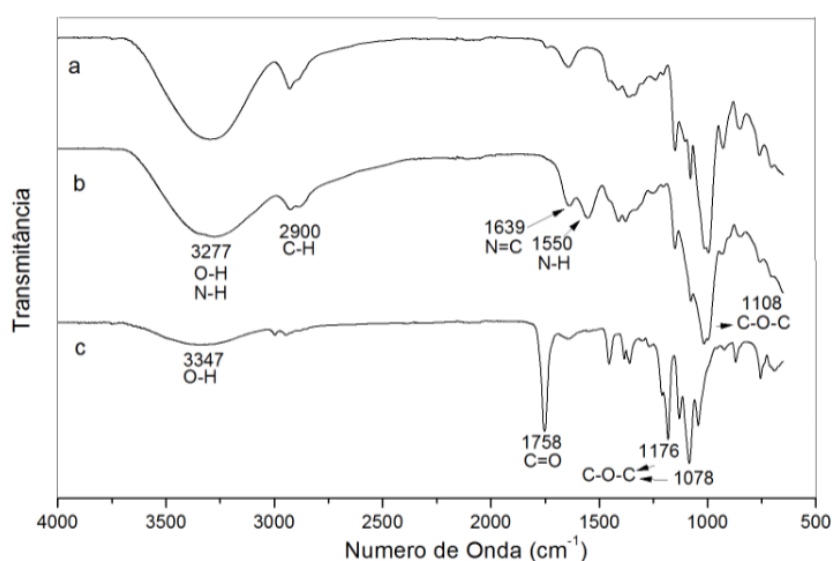


Figura 25: Espectro de infravermelho das espumas TPS de batata: (a) sem revestimento, (b) com revestimento de quitosana e (c) com revestimento de PLA.

O espectro da espuma com revestimento de PLA apresenta as bandas de absorção características do PLA, devido a vibrações C-CO-O-C. Entre $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ esta a banda intensa correspondente ao estiramento da ligação C=O, em 1176 cm^{-1} esta a banda correspondente ao estiramento assimétrico do C-O e em 1078 cm^{-1} esta a banda referente ao estiramento simétrico da ligação C-O-C (Drumond e Wang, 2004). A presença de um pico largo pouco intenso entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ pode ser devido à presença de grupamentos OH da espuma TPS embaixo do revestimento de PLA.

5.2.5 Coloração e brilho das espumas TPS

A cor é um importante parâmetro para materiais que podem ser utilizados em embalagens, pois pode ser um fator de aceitação determinante para o consumidor final (Bourtoom e Chinnan, 2008). A tabela 5 apresenta os parâmetros de cor de todas as espumas estudadas. No geral, as espumas TPS de diferentes fontes amiláceas apresentaram parâmetros L^* , a^* e b^* semelhantes. Nota-se que a espuma TPS de milho tende a ser mais amarelada que as demais. O recobrimento de quitosana diminuiu a luminosidade da espuma TPS de batata e aumentou o parâmetro b^* , o que indica que a espuma ficou mais amarelada. Nos trabalhos de Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit (2012) e Bourtoom e Chinnan (2008) o aumento na concentração de quitosana na espuma TPS também tornou o material mais amarelado.

O recobrimento de quitosana também aumentou o brilho das espumas de amido, como mostra a Figura 26. Enquanto que a espuma sem recobrimento teve 3,96 unidades de brilho, as espumas com 2%, 4% e 6% tiveram, respectivamente 14, 14,59 e 18,22 unidades. O aumento da concentração do recobrimento de quitosana nos filmes de amido do trabalho de Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006) também aumentou o brilho destes filmes. Os autores explicam que o baixo valor de brilho nos filmes sem recobrimento deve-se a irregularidade da superfície destes e o aumento do brilho com o revestimento de quitosana deve-se ao fato de filmes de quitosana serem mais lisos e regulares. O recobrimento de PLA diminuiu a luminosidade e o brilho das espumas TPS, tornando estas escurecidas e opacas.

Tabela 5: Parâmetros de cor das espumas TPS de diferentes fontes amiláceas e das espumas TPS de batata com recobrimentos de quitosana e PLA.

Espuma	L^*	a^*	b^*	Brilho
TPS de Batata	89,45 ± 0,18	-1,10 ± 0,12	6,31 ± 0,20	3,96 ± 0,11
TPS de Mandioca	85,24 ± 0,24	0,67 ± 0,19	6,98 ± 0,04	4,04 ± 0,19
TPS de Milho	89,82 ± 0,35	0,50 ± 0,24	9,60 ± 0,03	3,91 ± 0,26
2% Quitosana	78,02 ± 1,76	-0,42 ± 0,10	8,16 ± 0,88	14,00 ± 1,90
4% Quitosana	80,76 ± 1,45	-0,13 ± 0,03	11,21 ± 0,18	14,59 ± 1,34
6% Quitosana	80,82 ± 2,04	-0,39 ± 0,07	13,08 ± 0,75	18,22 ± 0,57
2% PLA	85,71 ± 0,97	-1,02 ± 0,12	5,47 ± 1,06	3,95 ± 0,55
4% PLA	80,26 ± 1,08	-0,89 ± 0,12	5,01 ± 0,11	2,99 ± 0,57
6% PLA	79,82 ± 0,33	-2,66 ± 0,32	3,02 ± 1,15	2,71 ± 0,40

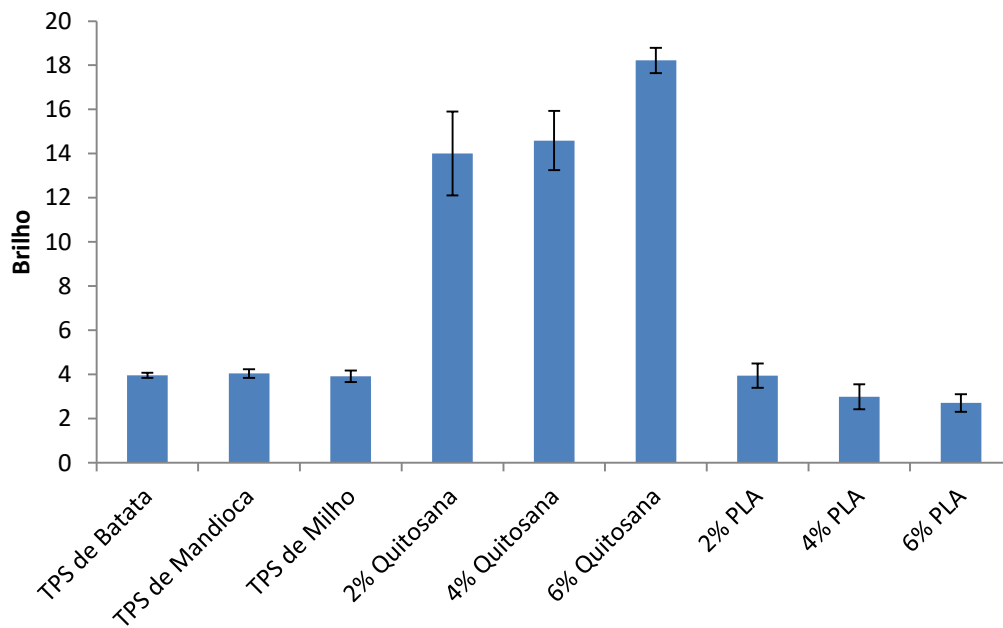


Figura 26: Parâmetro brilho das espumas TPS analisadas.

5.2.6 Absorção de água das espumas TPS

O comportamento de absorção de água tem um efeito importante na estabilidade dimensional (vida útil) e nas propriedades mecânicas das espumas TPS. Os resultados obtidos no período de 40 minutos (tempo de destruição celular da espuma) são mostrados na Figura 27. Os resultados mostram que a absorção de água foi intensa e que o tipo de amido utilizado na fabricação da espuma não influenciou significativamente a absorção de água. O resultado foi esperado, devido à estrutura celular e especialmente porque o amido é composto por componentes polares (amilose e amilopectina). De acordo com Vercelheze *et al.* (2012), a estrutura porosa e a afinidade pela água das espumas TPS proporcionam uma maior capacidade de absorção de água.

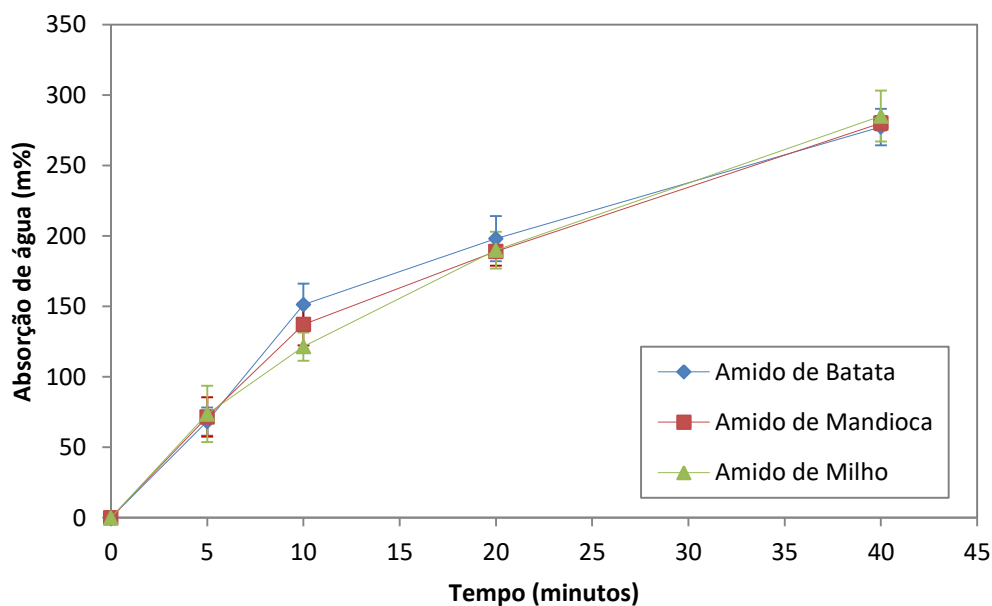


Figura 27: Absorção de água das espumas TPS preparadas com diferentes fontes de amido.

A Figura 28 apresenta os resultados de absorção de água das espumas TPS de batata com recobrimento de quitosana e de PLA. Pode-se observar que as espumas revestidas com quitosana absorvem menos água em comparação com as espumas sem revestimento devido ao carácter hidrofóbico da camada de quitosana o que dificulta o contato da água com o amido. Nota-se que com o aumento da concentração de quitosana a absorção de água da espuma TPS tende a diminuir. Esta tendência também é encontrada no trabalho de Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006), onde os filmes de amido absorveram menos água quando recobertos com quitosana em maior concentração. Em 40 minutos, as espumas TPS com revestimento de 2%, 4% e 6% m/v de quitosana absorveram em média 140%, 129% e 100% respectivamente, do seu peso em água enquanto que as espumas sem revestimento apresentaram valores de absorção de água de 280% em média. Consequentemente houve uma diminuição de aproximadamente 140%, 151% e 180%. Resultados semelhantes foram encontrados por Soares *et al.* (2013) em seus estudos sobre filmes de amido com revestimento de quitosana. Apesar de absorver menos água quando comparada com as espumas não revestidas, as espumas revestidas com quitosana exibem ainda uma elevada absorção, não mantendo a sua forma após 40 minutos em água, o que pode indicar que a camada de revestimento de quitosana é pequena ou que não tenha sobreposto uniformemente as espumas.

O revestimento de PLA também reduziu significativamente a absorção de água das espumas TPS. A absorção de água das amostras revestidas com 2%, 4% e 6% m/v de PLA foram de aproximadamente 113%, 79% e 50%, respectivamente, de seus pesos originais em 40 minutos. Assim, a absorção diminuiu aproximadamente 167%, 201% e 225% em comparação com as espumas sem PLA. Estes resultados foram atribuídos à maior hidrofobicidade do revestimento de PLA. No trabalho de Preechawong *et al.* (2005), o aumento na concentração de PLA também diminuiu a absorção de água das espumas estudadas. Rhim, Lee e Ng (2007) observaram o aumento da resistência à água de seus filmes de proteína de soja com a aplicação de um revestimento de PLA. Os filmes sem PLA se degradaram em contato com a água, enquanto que os filmes revestidos com solução de PLA concentrada tornaram-se praticamente insolúveis. Fenômeno semelhante ocorreu com as espumas TPS recobertas com 4% e 6% m/v de PLA. Espumas sem este revestimento rapidamente se desmancharam em contato com a água, enquanto que as espumas com revestimento de PLA mantiveram sua forma.

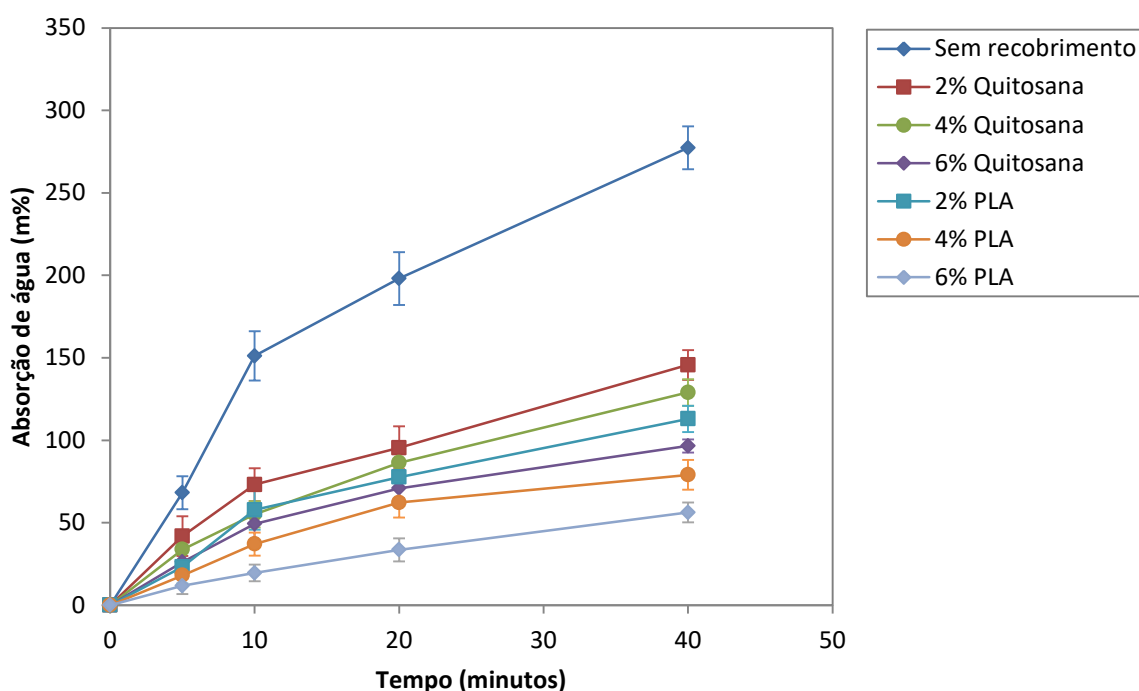


Figura 28: Absorção de água da espuma TPS de batata com revestimentos de quitosana e PLA.

5.2.7 Teor de Umidade das espumas TPS

Espumas tendem a absorver a umidade devido ao amido ser naturalmente higroscópico. Alguns estudos mostram que as propriedades mecânicas das espumas TPS atingem o seu máximo com um conteúdo de equilíbrio de umidade de aproximadamente 0,075 g água/g sólidos (7,5% de teor de umidade) e depois tendem a reduzir quando este valor aumenta (Soykeabkaew, Supaphol e Rujiravanit, 2004). O teor de umidade das amostras é mostrado na Figura 29. Os valores do conteúdo de equilíbrio de umidade das espumas TPS de batata, mandioca e milho a 57% de HR (umidade relativa do entorno) em 120 horas são 0,095, 0,092 e 0,106 g água/g sólidos, respectivamente. Estes resultados indicam que as fontes de amido utilizadas não produziram grandes diferenças na absorção de umidade. As pequenas diferenças apresentadas, especialmente a maior absorção de umidade da espuma TPS de milho, podem ser explicadas pela variação do teor de amilose. Estudos mostram que o conteúdo de amilose pode influenciar a absorção de umidade de materiais a base de amido (Chaudhary *et al.*, 2009; Mani e Bhattacharya, 1998; Muscat *et al.*, 2012).

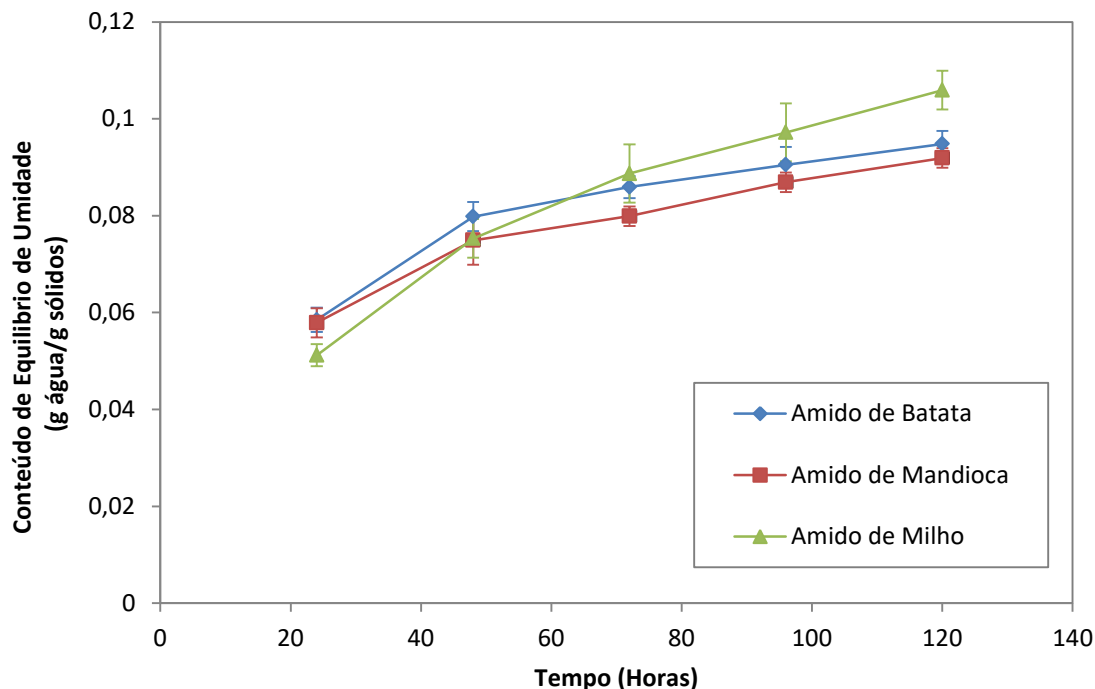


Figura 29: Absorção de umidade das espumas TPS de diferentes fontes amiláceas.

A Figura 30 mostra os resultados de absorção de umidade das espumas TPS de batata com recobrimentos de quitosana e PLA. O teor de umidade das espumas TPS diminui com o revestimento de quitosana aplicado. Em 120 horas, a espuma sem revestimento absorveu 9,48% do seu peso em umidade, enquanto que as espumas com 2%, 4% e 6% m/v de quitosana absorveram 5,48%, 5,50% e 5,43%, respectivamente. Isso se deve à característica hidrofóbica da quitosana. De acordo com Soares *et al.* (2014) e Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006), a reticulação e os grupos acetila hidrofóbicos da quitosana incompletamente desacetilada podem dificultar o transporte de vapor de água, deixando a superfície do material mais hidrofóbica. Entretanto nota-se que o aumento da concentração de quitosana na superfície do material não diminuiu ainda mais a absorção de umidade. Outros estudos também apresentam resultados indicando a diminuição do teor de umidade ao adicionar quitosana (Chillo *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2005).

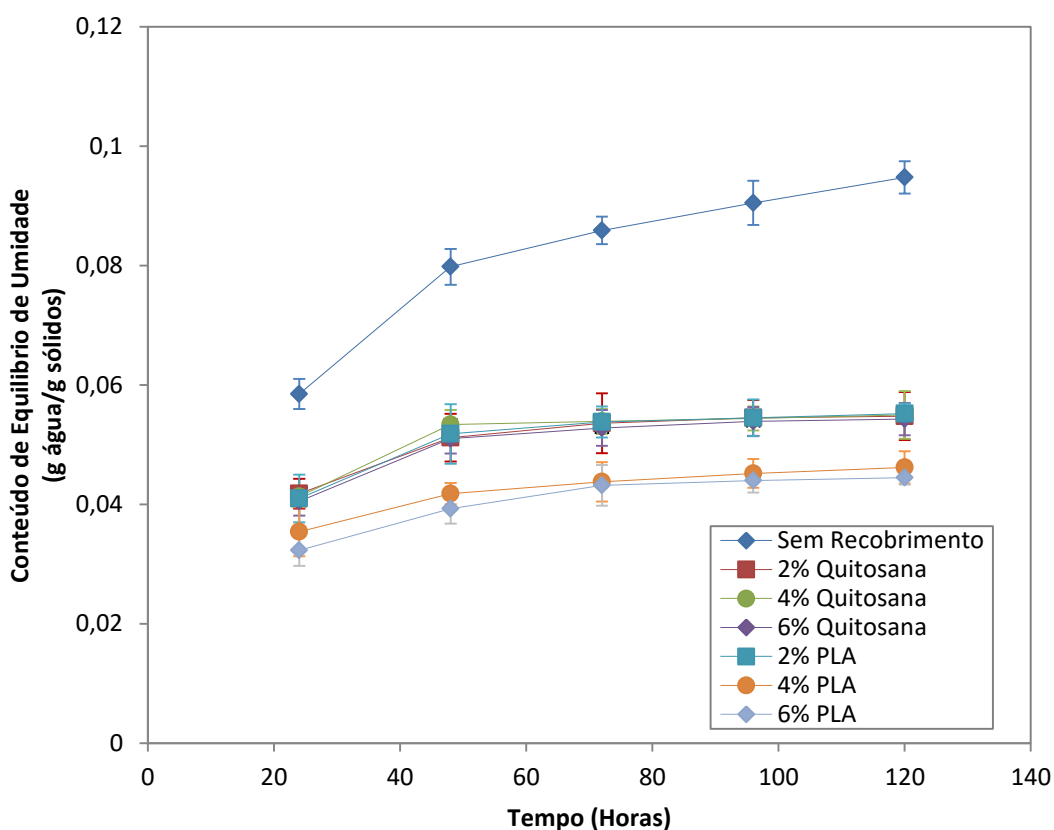


Figura 30: Absorção de umidade das espumas TPS de batata com diferentes concentrações de revestimento de quitosana e PLA.

Os valores para as espumas TPS de batata com revestimentos de 2%, 4% e 6% de PLA em 120 horas foram de 0,055, 0,046 e 0,45 g água/g sólidos

respectivamente. Pode-se notar que houve diminuição de aproximadamente 5% em comparação com a espuma sem recobrimento. Isso se deve a grande hidrofobicidade do PLA (Wu e Hakkarainen, 2015), que protegeu o amido do contato com a umidade. No trabalho de Preechawong *et al.* (2005) sobre espumas híbridas de amido e PLA, o aumento da concentração de PLA também diminuiu a absorção de umidade das espumas. A absorção de umidade de todas as espumas analisadas foi mais rápida nos estágios iniciais do ensaio (24h e 48h), e menos água foi absorvida à medida que o tempo aumentou. Quando o teor de umidade das amostras atinge um patamar de equilíbrio com a umidade relativa do entorno, a absorção de umidade tende a diminuir (Mello e Mali, 2014). Nota-se que em ambos os recobrimentos de PLA e quitosana houve uma sorção inicial menor durante as primeiras 48 horas em comparação com a espuma sem recobrimento, o que indica que a cinética de absorção destas espumas mudou.

Para melhor investigação do comportamento de absorção de umidade, os dados obtidos através do tempo de ensaio foram analisados utilizando-se o modelo de Peleg (Paquet-Durand, Zettel e Hitzmann, 2015; Peleg, 1988; Sopade *et al.*, 2007). As constantes de Peleg K_1 e K_2 de todas as espumas analisadas são apresentadas na Tabela 6. K_1 representa a transferência de massa, quanto menor K_1 maior é a taxa de absorção inicial. Por sua vez, K_2 representa a máxima capacidade de absorção, quanto menor K_2 maior é a capacidade de absorção (Mello e Mali, 2014; Peleg, 1988). A tabela mostra que a espuma TPS de milho apresentou maior K_1 e menor K_2 em comparação com as de mandioca e batata, indicando que esta espuma teve menor taxa de absorção inicial e maior capacidade de absorção em comparação com as outras espumas. Sjoqvist, Boldizar e Rigdahl (2010) e Vercelheze *et al.* (2012) explicam que o aumento na quantidade de água absorvida nos tempos iniciais está relacionado com a porosidade da espuma, enquanto que a quantidade de água absorvida com o aumento do tempo pode estar relacionada ao amido em si. Como a espuma TPS de milho tem menor porosidade que as demais (Figura 19) esta absorve menor quantidade de umidade nos tempos iniciais.

Tabela 6: Constantes de Peleg K1 e K2 de todas as espumas TPS analisadas.

Espuma	K1	K2
TPS de Batata	208,10	14,68
TPS de Mandioca	203,02	9,03
TPS de Milho	261,72	6,44
2% Quitosana	222,77	25,85
4% Quitosana	226,73	25,92
6% Quitosana	241,60	25,95
2% PLA	236,62	25,60
4% PLA	293,80	30,79
6% PLA	372,51	31,08

O K_1 e K_2 das espumas TPS de batata aumentaram com o aumento das concentrações dos recobrimentos de quitosana e PLA, indicando que tanto a absorção inicial quanto a capacidade de absorção diminuíram nestas espumas. Nota-se que os recobrimentos de PLA obtiveram maiores valores de K_1 e K_2 em comparação com os recobrimentos de quitosana, o que evidencia uma maior proteção ao amido por parte do PLA.

5.2.8 Propriedades mecânicas das espumas TPS

As propriedades mecânicas das espumas são mostradas na Tabela 7. Os resultados do ensaio de tração indicam que a espuma TPS de milho tem maior resistência à tração, maior módulo de elasticidade e menor deformação na ruptura do que as espumas TPS de batata e mandioca. Shogren *et al.* (1998), em um estudo de diferentes tipos de espumas TPS observaram que com o aumento do teor de amilose, a resistência à tração e o módulo das espumas também aumentam. A alta densidade desta espuma (menor expansão e com camada externa mais rígida) visualizadas na Tabela 3 e Figura 18-c também explica estes resultados. Os resultados do ensaio de impacto indicam que a espuma TPS de milho não é tão resistente ao impacto quanto às espumas TPS de batata e mandioca. Isso pode estar relacionado ao maior módulo e menor deformação na ruptura desta espuma (Martins e Santana, 2016). Uslu e Polat (2012) em seu trabalho com espumas TPS de milho reticuladas com glioxal obtiveram resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho. As espumas TPS de batata e mandioca apresentaram propriedades mecânicas semelhantes, provavelmente devido as

densidades, teor de amilose e as estruturas celulares (vista nas Figuras 19-a e 19-b) semelhantes.

A Tabela 7 mostra também que a densidade das amostras, observada nas Tabelas 3 e 4, afetou diretamente suas propriedades mecânicas, pois estas propriedades são amplamente correlacionadas (Salgado *et al.*, 2008). As espumas de baixa densidade apresentaram menor resistência à tração e menor módulo, indicando uma diminuição da fragilidade. A densidade das espumas está relacionada com a quantidade e o tipo de amido utilizado (Shogren *et al.*, 1998; Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong, 2015). Como mencionado anteriormente, espumas com diferentes teores de amilose tendem a apresentar densidades diferentes e, portanto, tendem a ter propriedades mecânicas diferentes. Isto explica as diferentes propriedades mecânicas encontradas entre as espumas TPS de batata e milho, mesmo estas espumas sendo preparadas com a mesma quantidade de amido, água e glicerol.

Tabela 7: Propriedades mecânicas de tração (módulo de elasticidade (E), resistência à tração na ruptura (σ), e alongamento na ruptura (ϵ_b)) e propriedades de impacto das espumas de diferentes fontes de amido.

Espuma	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ_b (%)	Energia de Impacto (J/m)
TPS de Batata	39,06 \pm 1,62	1,09 \pm 0,14	1,58 \pm 0,27	12,51 \pm 0,65
TPS de Mandioca	39,88 \pm 6,30	1,01 \pm 0,17	1,03 \pm 0,16	10,68 \pm 0,83
TPS de Milho	106,79 \pm 8,51	1,34 \pm 0,14	0,87 \pm 0,08	7,11 \pm 1,02

A Tabela 8 apresenta as propriedades mecânicas das espumas com recobrimentos de quitosana e PLA. O revestimento de quitosana nas espumas provocou alterações significativas nas propriedades mecânicas destes materiais, aumentando a resistência mecânica e o módulo de elasticidade e diminuindo o alongamento à ruptura. Quanto maior a concentração de quitosana utilizada, maior foi a resistência mecânica e o módulo das espumas. Enquanto que o módulo da espuma sem revestimento foi de 39 MPa, os módulos das espumas com 2%, 4% e 6% de quitosana foram de 60 MPa, 63 MPa e 70 MPa, respectivamente. O aumento na concentração de quitosana também aumentou a resistência mecânica dos filmes de amido estudados por Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006). Os autores explicam que a adição de quitosana na superfície do

material reforçou sua resistência mecânica e aumentou sua rigidez, enquanto que diminuiu sua flexibilidade. Soares *et al.* (2013) explica que o revestimento de quitosana forma uma rede tridimensional de ligações covalentes, o que torna o material mais rígido e resistente. A adição de quitosana em blendas e filmes (Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit, 2012; Lopez *et al.*, 2014) também aumenta a resistência mecânica destes. O revestimento de quitosana aumentou ligeiramente a resistência ao impacto das espumas.

O PLA utilizado como recobrimento também alterou as propriedades mecânicas das espumas. A resistência à tração e o módulo de elasticidade aumentaram com a presença do recobrimento, enquanto o alongamento à ruptura diminuiu. Estes resultados podem ser explicados pela maior resistência à tração do PLA em relação ao amido (66 MPa versus 22 MPa, respectivamente) (Kaplan, 2013; Preechawong *et al.*, 2005), pelo aumento da densidade das espumas e, conseqüentemente, pela diminuição dos espaços vazios nas espumas. Esses fatores tornaram as espumas mais resistentes e rígidas. A concentração de PLA também influenciou as propriedades mecânicas das espumas. Quanto maior a concentração de PLA, mais rígido e resistente o material. O módulo das espumas com 2%, 4% e 6% de PLA foi, respectivamente de 77,82 MPa, 80,58 MPa e 84,87 MPa, sendo estes valores inclusive superiores aos encontrados nas espumas de amido com recobrimento de quitosana. No estudo de Preechawong *et al.* (2005), a adição de 10% e 30% de PLA em espumas híbridas PLA/amido também aumentou a resistência e o módulo dos materiais. Outros estudos também encontraram melhorias nas propriedades mecânicas de materiais com a adição de revestimento de PLA (Rhim, Lee e Ng, 2007; Zhang *et al.*, 2016).

Tabela 8: Propriedades mecânicas de tração (módulo de elasticidade (E), resistência à tração na ruptura (σ), e alongamento na ruptura (ϵ_b)) e propriedades de impacto das espumas recobertas com diferentes concentrações de quitosana e PLA.

Espuma	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ_b (%)	Energia de Impacto (J/m)
Sem Recobrimento	39,06 \pm 1,624	1,092 \pm 0,13	1,58 \pm 0,27	12,51 \pm 0,65
2% Quitosana	60,17 \pm 5,120	1,271 \pm 0,04	1,48 \pm 0,13	12,80 \pm 0,73
4% Quitosana	63,47 \pm 2,223	1,331 \pm 0,03	1,24 \pm 0,15	12,63 \pm 0,12
6% Quitosana	70,62 \pm 4,196	1,385 \pm 0,02	1,17 \pm 0,09	12,97 \pm 0,08
2% PLA	77,82 \pm 2,548	1,397 \pm 0,04	1,01 \pm 0,17	13,32 \pm 0,15
4% PLA	80,58 \pm 1,119	1,417 \pm 0,03	0,94 \pm 0,13	13,61 \pm 0,19
6% PLA	84,87 \pm 3,317	1,422 \pm 0,04	0,88 \pm 0,04	13,72 \pm 0,60

A adição do recobrimento de PLA aumentou a resistência ao impacto de todas as amostras analisadas. Embora o PLA tenha aumentado o módulo e diminuído a flexibilidade das espumas TPS, o que em tese tende a influenciar negativamente na resistência ao impacto (Martins e Santana, 2016), o PLA puro tem maior resistência ao impacto (66 J/m) (Kaplan, 2013; Preechawong *et al.*, 2005) do que as espumas TPS não recobertas analisadas neste estudo. Este fato e a diminuição da porosidade das espumas com revestimento podem explicar estes resultados.

No geral, os recobrimentos de quitosana e PLA tornaram as espumas mais rígidas e frágeis (menos flexíveis). Porém, também aumentaram a resistência a tração e mantiveram ou melhoraram a resistência ao impacto das espumas, propriedades que são importantes em materiais utilizados como embalagens.

5.2.9 Degradação Biótica das Espumas TPS

A câmara de respirometria, onde ocorre a biodegradação, deixa a amostra analisada em contato com a terra (onde estão os microrganismos) e o oxigênio que será consumido. Os microrganismos presentes no solo degradam a amostra, consomem o oxigênio e liberam o CO₂ (Grima *et al.*, 2001). A Figura 31 apresenta os resultados da liberação de CO₂ proveniente da biodegradação das espumas TPS sem e com recobrimentos de quitosana e PLA. Pode-se notar que as formulações estudadas liberaram grandes quantidades de CO₂ em comparação com o EPS comercial (controle negativo), o qual não liberou muito CO₂. Este resultado indica que os materiais estudados são biodegradáveis (Vercelheze *et al.*, 2013). O controle positivo (celulose) não está apresentado na Figura 31, pois seus resultados foram similares aos da espuma TPS de batata com recobrimento de PLA, e os resultados ficariam sobrepostos.

Como pode ser visto a partir das curvas de liberação de CO₂, a biodegradação das amostras começou pouco tempo após o início do experimento. Dentro de 7 dias a espuma TPS de batata já havia liberado 227 mg de CO₂, enquanto que as espumas com recobrimentos de quitosana e PLA haviam

liberado 178 mg e 131 mg respectivamente. Após 32 dias, a produção de CO₂ atingiu um patamar estável, indicando que a parte mais rapidamente biodegradável já havia sido consumida (Pushpadass *et al.*, 2008, 2010).

A espuma TPS sem recobrimento teve a maior taxa de biodegradação. Este resultado é atribuído a atividade enzimática dos microrganismos presentes no solo em materiais de amido, pois o amido é facilmente assimilado, degradado e utilizado como fonte de carbono (Vercelheze *et al.*, 2013). A presença dos recobrimentos de quitosana e PLA reduziu a taxa de biodegradação das espumas TPS. No solo, a água difunde-se pela estrutura do material, inchando este e facilitando a ação dos microrganismos, o que gera um aumento no número destes, e que, conseqüentemente aumenta a biodegradação do material (Seligra *et al.*, 2016). Os recobrimentos de quitosana e PLA diminuíram a absorção de água (Figura 28) e umidade (Figura 30) das espumas TPS, conseqüentemente a reprodução e a proliferação dos microrganismos tornaram-se mais difíceis, o que diminui a taxa de biodegradação (Maiti, Ray e Mitra, 2012; Seligra *et al.*, 2016). Preechawong *et al.*, (2005) estudaram a degradação enzimática de espumas híbridas de PLA/amido e os resultados encontrados sugerem que a presença de PLA também tornou as espumas menos suscetíveis à hidrólise enzimática.

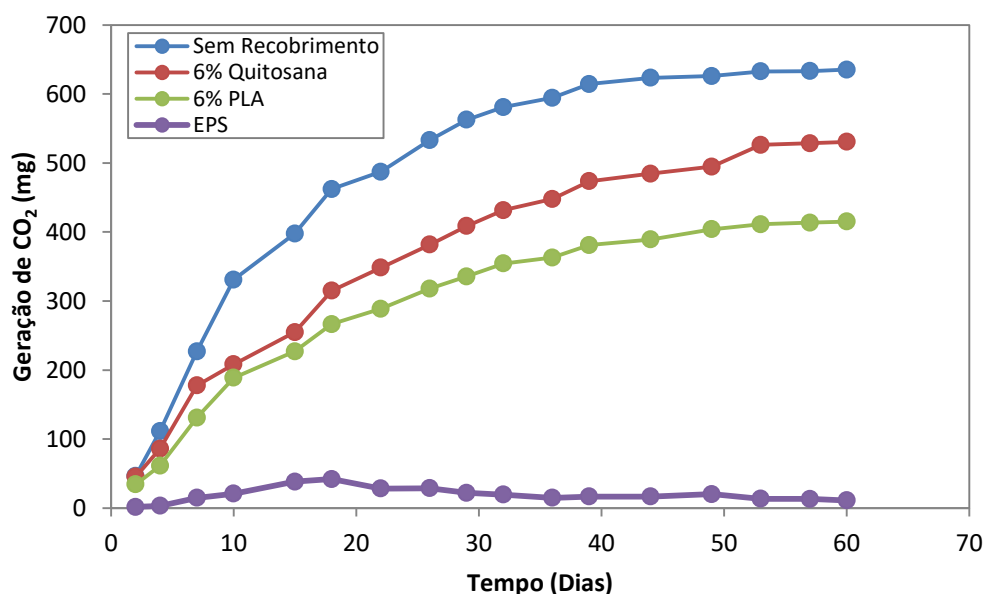


Figura 31: Degradação biótica via câmara respirométrica em solo simulado das espumas TPS de batata.

Após o término do ensaio, tentou-se desenterrar as amostras, mas apenas a espuma com revestimento de PLA deixou vestígios. O material remanescente foi uma camada de PLA que recobria a espuma, conforme Figura 32.



Figura 32: Material remanescente da espuma TPS de batata com recobrimento de 6% m/v PLA.

A Figura 32 mostra que praticamente todo o amido foi consumido durante os 2 meses de ensaio, sobrando apenas pequenos fragmentos de PLA. Como indicou a Figura 31, a biodegradação dos materiais em 2 meses foi praticamente completa.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram estudadas espumas TPS obtidas de três diferentes fontes amiláceas e suas estruturas e propriedades. Também se estudou a influência de dois recobrimentos para tornar as espumas TPS mais hidrofóbicas, um de quitosana e outro de PLA. A partir dos resultados obtidos, as principais conclusões foram:

- Amidos de diferentes fontes botânicas formaram espumas com diferentes estruturas e propriedades. O amido de milho formou espumas mais densas, mais rígidas, menos flexíveis e com menor resistência ao impacto em comparação com as espumas TPS de batata e mandioca, que obtiveram resultados semelhantes entre si;
- Visando-se a aplicação destas espumas como embalagens para a substituição do EPS, as espumas que apresentaram o melhor equilíbrio entre as propriedades necessárias para embalagens foram as espumas TPS de batata e mandioca;
- Os recobrimentos de quitosana nas concentrações de 2%, 4% e 6% m/v foram aplicados com sucesso nas espumas TPS de batata, embora a água presente nas soluções tenha modificado a estrutura interna das espumas. Os melhores resultados dentre as concentrações escolhidas foram obtidos com o recobrimento de 6% m/v, pois aumentou a resistência mecânica e diminuiu a absorção de água e umidade das espumas;
- Os recobrimentos de PLA nas concentrações de 2%, 4% e 6% m/v também foram aplicados com sucesso, entretanto houve problema de compatibilidade entre o amido e o PLA. Os recobrimentos de 4% e 6% m/v de PLA obtiveram melhores resultados de resistência mecânica, absorção de água e umidade em comparação com os recobrimentos a base de quitosana;
- Comparando-se os três tipos de espuma analisados, a espuma TPS de batata apresentou maior flexibilidade e resistência ao impacto, assim como valores interessantes de densidade e resistência a tração. Devido a estes fatos esta espuma é a mais adequada ao uso em embalagens. Quanto ao recobrimento, a melhor opção é a de 6% m/v de PLA, que apresentou os

menores valores de absorção de água e absorção de umidade e aumentou as propriedades mecânicas da espuma.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o estudo desenvolvido neste trabalho, alguns pontos podem ser abordados:

- Avaliar a hidrofiliabilidade da superfície das espumas TPS com e sem recobrimentos através de medidas de ângulo de contato com gotas de água;
- Melhorar a adesão entre a espuma TPS e o PLA utilizando um compatibilizante;
- Testar o recobrimento com concentrações mais altas de PLA (7% e 10% m/v)

8 REFERÊNCIAS

ADOBE. **Thecnical Guides. Color Models: CIELAB.** Disponível em: <http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html>. Acesso em: 18 fev. 2017

AKRAMI, M. *et al.* A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 144, p. 254–262, 2016.

ARCHAVIBOONYOBUL, T. *et al.* Water Resistance and Barrier Properties Improvement of Paperboard by Poly(Lactic Acid) Electrospaying. **Packaging and Technology and Science**, v. 27, p. 341–352, 2014.

ASSIS, O. B. G.; LEONI, A. M. Filmes Comestíveis de Quitosana. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 30, n. 1996, p. 33–38, 2003.

AURAS, R. A. *et al.* Mechanical , Physical , and Barrier Properties of Poly (lactic acid) Films. **Journal of Plastic Film Sheeting**, 2003.

AVELLA, M. *et al.* Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 467–474, 2005.

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

AVÉROUS, L.; POLLET, E. **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**. [s.l: s.n.].

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

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch Chemistry and Technology**. [s.l: s.n.]. v. 1

BÉNÉZET, J. C. *et al.* Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 435–440, 2012.

BEPPU, M. M. *et al.* Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1–2, p. 126–130, 2007.

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

BOF, M. J. *et al.* Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 281–294, 2015.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1633–1641, 2008.

CARRASCO, F. *et al.* Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 116–125, 2010.

CASTILLO, L. A. *et al.* Thermoplastic starch/talc bionanocomposites. Influence of particle morphology on final properties. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 432–440, 2015.

CATTO, A. L. **Resistência ao intemperismo natural e ataque fúngico de compósitos polímero-madeira**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

CHANG, I. *et al.* Soil treatment using microbial biopolymers for anti-desertification purposes. **Geoderma**, v. 253–254, p. 39–47, 2015.

CHAUDHARY, A. L. *et al.* Amylose content and chemical modification effects on thermoplastic starch from maize - Processing and characterisation using conventional polymer equipment. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 4, p. 917–925, 2009.

CHILLO, S. *et al.* Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 2, p. 159–168, 2008.

CHOI, C.; NAM, J. P.; NAH, J. W. Application of chitosan and chitosan derivatives as biomaterials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, p. 1–10, 2015.

CINELLI, P. *et al.* Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 5, p. 1147–1155, 2006.

CORRADINI, E. *et al.* Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, p. 268–273, 2005.

COSTA SILVA, H. S. R.; SANTOS, K. S. C. R. DOS; FERREIRA, E. I. Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776–785, 2006.

DANG, K. M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 575–581, 2015.

DASH, M. *et al.* Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 8, p. 981–1014, 2011.

DONINI, Í. A. N. *et al.* Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Ecletica Química**, v. 35, n. 4, p. 165–178, 2010.

DRUMOND, W. S.; WANG, S. H. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli (Ácido Lático- B -Glicol Etilênico). **Polímeros**, v. 14, n. 2, p. 74–79, 2004.

ENGEL, M. O.; BERGEL, B. F.; SANTANA, R. M. C. Influência da Estocagem em Diferentes Condições de Umidade nas Propriedades Físicas e Mecânicas de Embalagens Expandidas Biodegradáveis de Amido de: Batata , Mandioca e Milho. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2015.

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; FARIA, L. I. L. DE. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polimeros**, v. 17, n. 1, p. 5–9, 2007.

GHOSH, A.; AZAM ALI, M.; WALLS, R. Modification of microstructural morphology

and physical performance of chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 2, p. 179–186, 2010.

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

GLENN, G. *et al.* In situ lamination of starch-based baked foam packaging with degradable films. **Packaging Technology and Science**, v. 20, n. 2, p. 77–85, 2007.

GLENN, G. M. *et al.* In situ laminating process for baked starch-based foams. **Industrial Crops and Products**, v. 14, p. 125–134, 2001.

GLENN, G. M.; HSU, J. Compression-formed starch-based plastic. **Industrial Crops and Products**, v. 7, n. 1, p. 37–44, 1997.

GLENN, G. M.; ORTS, W. J. Properties of starch-based foam formed by compression explosion processing. **Industrial Crops and Products**, v. 13, n. 2, p. 135–143, 2001.

GLENN, G. M.; ORTS, W. J.; NOBES, G. A. R. Starch, fiber and CaCo₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process. **Industrial Crops and Products**, v. 14, n. 3, p. 201–212, 2001.

GRIMA, S. *et al.* A New Test Method for Determining Biodegradation of Plastic Material under Controlled Aerobic Conditions in a Soil-Simulation Solid Environment. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 1, p. 39–48, 2001.

GUAN, J.; HANNA, M. A. Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch-cellulose foams. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1716–1726, 2006.

GUINESI, L. S. *et al.* Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 2, p. 190–196, 2006.

GUPTA, K. C.; JABRAIL, F. H. Glutaraldehyde cross-linked chitosan microspheres

for controlled release of centchroman. **Carbohydrate Research**, v. 342, n. 15, p. 2244–2252, 2007.

HULLEMAN, S. H. D. *et al.* Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticized, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, n. 4, p. 351–360, 1999.

KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 542–546, 2012.

____. Characterization of cassava starch based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 70–77, 2014.

KAPLAN, D. L. **Biopolymers from Renewable Resources**. [s.l.: s.n.].

KHWALDIA, K.; ARAB-TEHRANY, E.; DESOBRY, S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 1, p. 82–91, 2010.

KULINSKI, Z.; PIORKOWSKA, E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly(l-lactide). **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 10290–10300, 2005.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. DE. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomedico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 672–678, 2009.

LAROTONDA, F. D. S. *et al.* Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 3, p. 477–484, 2004.

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

LIMA, B. N. B. *et al.* Estudo do Amido de Farinhas Comerciais Comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 486–490, 2012.

LIU, H. *et al.* Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch-chitosan films. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 588–597, 2013.

LOPEZ, O. *et al.* Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106–115, 2014.

LÓPEZ, O. V. *et al.* Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 18–24, 2015.

LOPEZ-GIL, A. *et al.* Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 194–205, 2015.

MADHAVAN NAMPOOTHIRI, K.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8493–8501, 2010.

MAITI, S.; RAY, D.; MITRA, D. Role of Crosslinker on the Biodegradation Behavior of Starch/Polyvinylalcohol Blend Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 3, p. 749–759, 2012.

MALI, S. *et al.* Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 353–359, 2010.

MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends—III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 10, p. 1467–1475, 1998.

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

MARTINS, A. B. **Efeito de Ácidos Carboxílicos em blendas de Polipropileno e Amido Termoplástico**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 79–85, 2016.

MATSUDA, D. K. M. *et al.* Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705–711, 2013.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187–193, 2014.

MENDES, J. F. *et al.* Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452–458, 2016.

MITRUS, M.; MOSCICKI, L. Extrusion-cooking of starch protective loose-fill foams. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 4, p. 778–783, 2014.

MOKHTARZADEH, A. *et al.* Bacterial-derived biopolymers: Advanced natural nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 367–384, 2016.

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

MÜLLER, P. *et al.* Interactions, structure and properties in PLA / plasticized starch blends. **Polymer**, v. 103, p. 9–18, 2016.

MUSCAT, D. *et al.* Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189–201, 2012.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 8–9, p. 762–798, 2007.

PAQUET-DURAND, O.; ZETTEL, V.; HITZMANN, B. Optimal experimental design for parameter estimation of the Peleg model. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 140, p. 36–42, 2015.

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

PELEG, M. An Empirical Model for the Description Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, 1988.

PORNSUKSOMBOON, K. *et al.* Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 107–112, 2016.

PREECHAWONG, D. *et al.* Characterization of starch/poly(ϵ -caprolactone) hybrid foams. **Polymer Testing**, v. 23, n. 6, p. 651–657, 2004.

_____. Preparation and characterization of starch/poly(l-lactic acid) hybrid foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 3, p. 329–337, 2005.

PUSHPADASS, H. A. *et al.* Extrusion of Starch-based Loose-fill Packaging Foams: Effects of Temperature, Moisture and Talc on Physical Properties. **Packaging Technology and Science**, v. 21, n. February, p. 171–183, 2008.

PUSHPADASS, H. A. *et al.* Biodegradation characteristics of starch-polystyrene loose-fill foams in a composting medium. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7258–7264, 2010.

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

REZENDE, C. A. DE; DUEK, E. A. R. Blendas de poli (ácido láctico-co-ácido glicólico)/ poli (ácido láctico): degradação in vitro. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 36–44, 2003.

RHIM, J. W.; LEE, J. H.; NG, P. K. W. Mechanical and barrier properties of biodegradable soy protein isolate-based films coated with polylactic acid. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 232–238, 2007.

RYU, S. Y. *et al.* Preparation and Physical Properties of Zein-Coated High-Amylose Corn Starch Film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 35, n. 8, p. 680–686, 2002.

SALGADO, P. R. *et al.* Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 3, p. 435–443, 2008.

SANTOS, J. E. DOS; SOARES, J. DA P.; DOCKAL, E. R. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003.

SCHIMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Water Absorption and Mechanical Properties of Starch Foam Trays Impregnated With Starch Acetate. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 1, p. 34–42, 2009.

SELIGRA, P. G. *et al.* Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66–74, 2016.

SHEY, J. *et al.* Properties of baked starch foam with natural rubber latex. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 1, p. 34–40, 2006.

SHOGREN, R. L. *et al.* Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**, v. 39, n. 25, p. 6649–6655, 1998.

SHOGREN, R. L. *et al.* Starch-poly (vinyl alcohol) foamed articles prepared by a baking process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 13, p. 2129–2140, 1998.

SHOGREN, R. L.; LAWTON, J. W.; TIEFENBACHER, K. F. Baked starch foams: Starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties. **Industrial Crops and Products**, v. 16, n. 1, p. 69–79, 2002.

SINGH, J.; SINGH, N.; SAXENA, S. K. Effect of fatty acids on the rheological properties of corn and potato starch. **J Food Eng**, v. 52, n. 1, p. 9–16, 2002.

SINGH, N. *et al.* Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219–231, 2003.

SIRACUSA, V. *et al.* Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.

SJOQVIST, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Processing and Water Absorption Behavior of Foamed Potato Starch. **Journal of Cellular Plastics**, v. 46, n. 6, p. 497–517, 2010.

SOARES, F. C. **Laminados De Poli (Ácido Láctico)/ Amido Termoplástico Recobertos Com Quitosana Reticulada: Obtenção E Avaliação Das Propriedades Físico-Químicas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

____. Thermoplastic starch/poly(lactic acid) sheets coated with cross-linked chitosan. **Polymer Testing**, v. 32, n. 1, p. 94–98, 2013.

____. Effect of cooling and coating on thermoplastic starch/poly(lactic acid) blend sheets. **Polymer Testing**, v. 33, p. 34–39, 2014.

SOEST, J. J. G. VAN; ESSERS, P. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets. **Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry**, v. A34, n. 9, p. 1665–1689, 1997.

SOPADE, P. A. *et al.* Equivalence of the Peleg, Pulosof and Singh-Kulshrestha models for water absorption in food. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 730–734, 2007.

SOYKEABKAEW, N.; SUPAPHOL, P.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 1, p. 53–63, 2004.

SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246–263, 2015.

STOFFEL, F. **Desenvolvimento de espumas a base de amido de mandioca**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015..

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.

TORRES, M. A. *et al.* Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 306–312, 2005.

USLU, M. K.; POLAT, S. Effects of glyoxal cross-linking on baked starch foam.

Carbohydrate Polymers, v. 87, n. 3, p. 1994–1999, 2012.

VASANTHAN, T.; HOOVER, R. A comparative study of the composition of lipids associated with starch granules from various botanical sources. **Food Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 19–27, 1992.

VERCELHEZE, A. E. S. *et al.* Properties of baked foams based on cassava starch , sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1302–1310, 2012.

____. Physical Properties , Photo- and Bio-degradation of Baked Foams Based on Cassava Starch , Sugarcane Bagasse Fibers and Montmorillonite. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 266–274, 2013.

WEBER, C. J. **Biobased Packaging Materials for the Food Industry**. [s.l: s.n.].

WILLETT, J. L.; SHOGREN, R. L. Processing and properties of extruded starch/polymer foams. **Polymer**, v. 43, n. 22, p. 5935–5947, 2002.

WOKADALA, O. C.; EMMAMBUX, N. M.; RAY, S. S. Inducing PLA/starch compatibility through butyl-etherification of waxy and high amylose starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 216–224, 2014.

WU, D.; HAKKARAINEN, M. Recycling PLA to multifunctional oligomeric compatibilizers for PLA/starch composites. **European Polymer Journal**, v. 64, p. 126–137, 2015.

XU, Y. X. *et al.* Chitosan-starch composite film: Preparation and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 2, p. 185–192, 2005.

XU, Y. X.; DZENIS, Y.; HANNA, M. A. Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 3, p. 361–368, 2005.

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

ZHANG, H. *et al.* PLA coated paper containing active inorganic nanoparticles: Material characterization and fate of nanoparticles in the paper recycling process.

Waste management (New York, N.Y.), v. 52, p. 339–345, 2016.

ZOBEL, H. F. Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance.
Starch/Stärke, v. 40, n. 1, p. 1–7, 1988.