

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

**MISTURA POLIMÉRICA DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/POLI(ETILENO-
CO-ACETATO DE VINILA) COM INCORPORAÇÃO DE
POLIETILENOGLICOL E QUITOSANA COMO AGENTES
MODIFICADORES DE PROPRIEDADES**

Letícia Riboldi Cavalli

Caxias do Sul, 2015.

Letícia Riboldi Cavalli

**MISTURA POLIMERICA DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/POLI(ETILENO-
CO-ACETATO DE VINILA) COM INCORPORAÇÃO DE
POLIETILENOGLICOL E QUITOSANA COMO AGENTES
MODIFICADORES DE PROPRIEDADES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientada por Prof^a. Dra. Rosmary Nichele Brandalise, e coorientada por Prof^a. Dra. Ivana Sandri.

Caxias do Sul, 2015.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

C377m Cavalli, Letícia Riboldi, 1982-

Mistura polimerica de poli(ácido láctico)/poli(etileno-co-acetato de vinila) com incorporação de polietilenoglicol e quitosana como agentes modificadores de propriedades. – 2015.

118 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2015.

Orientadora: Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise ; coorientadora: Profa. Dra. Ivana Sandri.

1. Polímeros. 2. Quitosana. 3. Engenharia de produção. I. Título.

CDU 2. ed.: 678.7

Índice para o catálogo sistemático:

1. Polímeros	678.7
2. Quitosana	547.458
3. Engenharia de produção	658.5

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

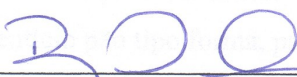
**"MISTURA POLIMÉRICA DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) COM
INCORPORAÇÃO DE POLIETILENOGLICOL E QUITOSANA COMO AGENTES MODIFICADORES
DE PROPRIEDADES"**

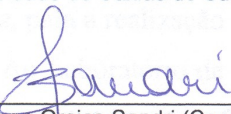
Letícia Riboldi Cavalli

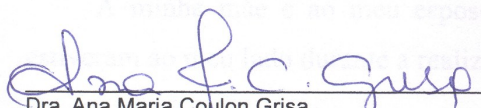
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 15 dezembro de 2015.

Banca Examinadora:


Dra. Rosmary Nichele Brandalise (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Ivana Greice Sandri (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Mirian Salvador
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

CIDADE UNIVERSITÁRIA

Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – B. Petrópolis – CEP 95070-560 – Caxias do Sul – RS – Brasil

Ou: Caixa Postal 1352 – CEP 95020-972 – Caxias do Sul – RS – Brasil

Telefone / Telefax (54) 3218 2100 – www.uks.br

Entidade Mantenedora: Fundação Universidade de Caxias do Sul – CNPJ 88 648 761/0001-03 – CGTE 029/0089530

AGRADECIMENTOS

Às professoras Dra. Rosmary Nichele Brandalise e Dra. Ivana Sandri pela orientação e empenho, e pelo tempo disponibilizado para me auxiliar.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao técnico do Laboratório de Polímeros LPOL, Jorge Ferreira Gomes por todo suporte na parte experimental.

À aluna de mestrado Michele Savaris pela colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

À Engenheira de Alimentos Aline Benedetti Bordin do Laboratório de Análises de Alimentos pela realização das análises microbiológicas nos alimentos.

À empresa D'amore Padaria e Confeitaria pelo desenvolvimento do produto alimentício pão tipo forma, para a realização dos testes de aplicação.

À empresa Frutazza – Fruticultura Andreazza Ltda pela doação das maçãs *in natura*, para a realização dos testes de aplicação.

Ao Laboratório de Análises em Alimentos Granolab do Brasil SA, pelas análises de textura nos pães tipo forma.

À minha mãe e ao meu esposo que sempre me apoiaram, me incentivaram e estiveram ao meu lado durante a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	16
2.1.	Objetivo Geral.....	16
2.2.	Objetivos Específicos.....	16
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1.	Embalagens para Alimentos.....	18
3.2.	Embalagens para Alimentos com Polímeros Biodegradáveis.....	20
3.3.	O Poli(ácido láctico)	22
3.3.1.	Tenacificação do Poli(ácido láctico) por Mistura Polimérica.....	24
3.3.2.	Mistura polimérica de Poli(ácido láctico) e Poli(etileno-co-acetato de vinila)	27
3.3.3.	Mistura polimérica de Poli(ácido láctico) e Polietilenoglicol	29
3.4.	Quitosana	31
3.4.1.	Incorporação de Quitosana em Poli(ácido láctico)	33
3.4.2.	Emprego de Poli(ácido láctico) e Quitosana em Embalagem de Alimentos	34
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1.	Materiais.....	36
4.2.	Métodos.....	36
4.3.	Desenvolvimento das Misturas Poliméricas	37
4.3.1.	Métodos Experimentais.....	37
4.4.	Caracterização das Matérias-Primas e dos Produtos nas Etapas 1, 2, 3 e 4.....	43
4.5.	Descrição das técnicas e parâmetros considerando a aplicação em alimentos	44
4.5.1.	Preparação das amostras	44
4.5.2.	Avaliação dos filmes após exposição ao pão de forma.....	46
4.5.3.	Avaliação dos filmes após exposição à maçã minimamente processada.....	48
4.6.	Análise instrumental dos resultados.....	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1.	Caracterização das matérias-primas.....	51
5.2.	Caracterização das misturas poliméricas das Etapas 1 e 2.....	59
5.3.	Caracterização das misturas poliméricas da Etapa 3.....	70
5.4.	Caracterização das misturas poliméricas da Etapa 4.....	76
5.5.	Aplicação das misturas poliméricas, filmes, em exposição aos alimentos	83
5.5.1.	Exposição dos filmes em pão de forma	83

5.5.2. Avaliação dos filmes em maçã minimamente processada	88
6. CONCLUSÃO	98
REFERÊNCIAS	101
APÊNDICE 1	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Codificação e descrição da composição das amostras do estudo obtidas considerando % em massa e em pcr.....	37
Tabela 2 – Temperaturas por TGA de eventos de e perda de massa da matéria-prima.....	56
Tabela 3 – Transições e características térmicas das matérias-primas do estudo.....	56
Tabela 4 – Ensaio de HDT das amostras PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000.....	65
Tabela 5 – Resistência à flexão e módulo de elasticidade na flexão das amostras PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000, PLA/PEG 20000.....	66
Tabela 6 – HDT das amostras PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG.....	74
Tabela 7 – Resistência à flexão, módulo de elasticidade, deformação na ruptura na flexão e resistência ao impacto das amostras PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG.....	75
Tabela 8 – Resistência à flexão, módulo de elasticidade, deformação na ruptura na flexão e resistência ao impacto das amostras PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI.....	81
Tabela 9 – Contagem de bolores e leveduras para as amostras de pão tipo forma.....	83
Tabela 10 – Análise de umidade (%), atividade de água, textura (firmeza e elasticidade) e cor do miolo (L, a e b) no 1º dia e no 7º dia de armazenamento dos pães.....	85
Tabela 11 – Contagem de bolores e leveduras para as amostras de maçãs minimamente processadas, durante o armazenamento refrigerado 7°C.....	89
Tabela 12 – Variação dos valores de textura (expressos em libras, Lb), sólidos solúveis (°Brix) e pH das maçãs minimamente processadas durante o armazenamento refrigerado.....	90
Tabela 13 – Análise de cor das amostras de maçã, expressa pelos parâmetros L*, a* e b* e índice de escurecimento (IE).....	92
Tabela 14 – Análises de compostos fenólicos das amostras de maçãs.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Patentes que fazem uso de filmes biodegradáveis.....	21
Figura 2 – Pesquisas com as propriedades dos filmes biodegradáveis.....	22
Figura 3 – Estrutura química do mero do PLA.....	23
Figura 4 – Representação esquemática de uma curva de tensão <i>versus</i> deformação.....	25
Figura 5 – Estrutura química do copolímero de etileno-co-acetato de vinila.....	27
Figura 6 – Estrutura química do mero do polietilenoglicol.....	29
Figura 7 – Estrutura química da (a) quitina e da (b) quitosana.....	31
Figura 8 – Etapas do processo de desenvolvimento da mistura dos polímeros PLA e EVA.....	38
Figura 9 – Etapas do processo de desenvolvimento da mistura dos polímeros PLA e PEG.....	38
Figura 10 - Etapas do processo de desenvolvimento da mistura dos polímeros PLA, EVA e PEG.....	39
Figura 11 – Etapas do processo de desenvolvimento da mistura dos polímeros PLA, EVA e PEG com incorporação de quitosana.....	40
Figura 12 - Características visuais dos materiais (a)PLA antes da extrusão, (b) PLA/EVA extrusado em duplarrosca, (c) PLA/PEG extrusado em duplarrosca, (d) PLA/EVA/PEG extrusado, (e) PLA/EVA/PEG/QUI extrusado em duplarrosca, (f) PLA/EVA/PEG/QUI extrusado e moído, (g) corpos de prova de flexão por injeção de PLA/EVA, (h) corpos de prova de flexão por injeção de PLA/PEG, (i) corpos de prova de flexão por injeção de PLA/EVA/PEG e (j) corpos de prova de flexão por injeção de PLA/EVA/PEG/QUI.....	42
Figura 13 - (a) Amostras de pão tipo forma em contato com filme desenvolvido, (b) Conjunto de duas fatias de pão tipo forma em contato com filme e embalado em embalagem plástica.....	45
Figura 14 – (a) Amostras de maçã <i>in natura</i> em contato com o filme desenvolvido, (b) conjunto de duas metades da fruta em contato com o filme e (c) embalado em embalagem plástica de PP.....	46
Figura 15 – Espectros no FTIR e atribuições do (a) PLA; (b) EVA; (c) PEG e (d) quitosana.....	52
Figura 16 – Espectros no FTIR e atribuições da quitosana.....	53

Figura 17 – Termogramas por TGA de (a) PLA, (b) EVA, (c) PEG de massas molares 4000, 8000, 10000 e 20000 e (d) quitosana.....	54
Figura 18 – Termograma no DSC da quitosana.....	58
Figura 19 – Micrografias no MEV da fratura criogênica a partir dos corpos de prova de flexão com magnitude original de 2000x de (a) PLA, (b) EVA, (c) PLA/EVA, (d) PLA/PEG 4000, (e) PLA/PEG 8000, (f) PLA/PEG 10000 e (g) PLA/PEG 20000.....	59
Figura 20 – Espectros no FTIR do (a) PLA e das mistura polimérica PLA/EVA e (b) PLA e das misturas poliméricas PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000.....	61
Figura 21 – Termogramas no TGA do (a) PLA e PLA/EVA e (b) PLA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000.....	62
Figura 22 – Termogramas no DSC do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000, características térmicas e índice de cristalinidade das amostras.....	64
Figura 23 – Deformação na ruptura em ensaio de resistência à flexão das amostras PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000.....	67
Figura 24 – Resistência ao impacto das amostras das amostras PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000.....	68
Figura 25 – Micrografias no MEV da fratura criogênica a partir de corpos de prova de flexão com magnitude original de 2000x (a) PLA/EVA/10PEG e (b) PLA/EVA/20PEG.....	70
Figura 26 - Espectros no FTIR de PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG.....	71
Figura 27 - Termogramas no TGA do PLA, das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG e perda de massa <i>Tonset</i> e <i>Tendset</i> das amostras.....	71
Figura 28 - Termogramas no DSC do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG e características térmicas das amostras.....	73
Figura 29 - Micrografias no MEV da fratura criogenica a partir de corpos de prova de flexão com magnitude original de 2000x (a) PLA/EVA/PEG/2,5QUI, (b) PLA/EVA/PEG/5,0QUI.....	76
Figura 30 - Espectros no FTIR de PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI.....	78

Figura 31 - Termogramas no TGA do PLA, das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI e resultados de perda de massa, <i>Tonset</i> , <i>Tendset</i> das amostras.....	79
Figura 32 - Termogramas no DSC do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI e resultados das transições e características térmicas das amostras.....	80
Figura 33 – Atividade antioxidante das amostras de maçãs em contato com os filmes de PLA/EVA/20PEG, PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI, expressa em $\mu\text{mol TEAC}/100\text{g}^1$	96

RESUMO

O poli(ácido láctico)(PLA) tem sido utilizado no campo das embalagens, contudo, visando melhorar as características processuais e a tenacidade deste polímero, misturas poliméricas de PLA com poli(etileno-co-acetato de vinila)(EVA), polietilenoglicol (PEG) e quitosana(QUI) foram desenvolvidas por processo de extrusão, injeção e por moldagem por compressão foram produzidos filmes, utilizados no estudo. As propriedades de mistura com PLA foram investigadas pelas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas e os filmes desenvolvidos foram aplicados a produtos alimentícios como pão de forma, sendo avaliadas as propriedades antimicrobianas, umidade, atividade de água, textura e cor, e em maçã minimamente processada, sendo avaliadas as propriedades antimicrobianas, atividade antioxidante, polifenóis, textura, pH, sólidos solúveis e cor. As misturas de PLA/EVA/PEG e PLA/EVA/PEG/QUI, quando comparadas ao PLA, mostraram miscibilidade parcial, diminuição na temperatura de transição vítrea (Tg), redução da resistência à flexão e do módulo de elasticidade, evidenciando a diminuição de rigidez molecular e aumento na capacidade de deformação do polímero, propriedades estas de interesse para processar PLA e para a produção de embalagens. A exposição do produto alimentício pão de forma às misturas poliméricas com quitosana promoveu efeito inibitório do crescimento de bolores e leveduras, em torno de 50% (com a mistura polimérica contendo 5 pcr de quitosana, quando comparado a mistura sem quitosana), sem afetar os teores de umidade, atividade de água e textura, do produto, e contribui para a manutenção da cor durante o armazenamento. A exposição de maçãs minimamente processadas às misturas poliméricas com quitosana promoveu uma diminuição no crescimento de bolores e leveduras, em torno de 54% (com a mistura polimérica contendo 5 pcr de quitosana, quando comparado a mistura sem quitosana), sem afetar a os teores de sólidos solúveis, pH, textura e perda de peso. A adição de quitosana também evitou o escurecimento enzimático, aumentou os teores de polifenóis totais, em torno de 20% e triplicou a atividade antioxidante, após 10 dias de armazenamento, nas frutas que ficaram em contato com a mistura polimérica PLA/EVA/PEG/5,0QUI. Conclui-se, por fim, que a mistura de EVA, PEG e quitosana ao PLA possibilitou a modificação das propriedades de rigidez e processabilidade e que o emprego da quitosana comprovou ter eficiente ação antimicrobiana e antioxidante, permitindo atender, com os resultados apresentados, o objetivo proposto no estudo.

Palavras-chave: PLA, PEG, EVA, quitosana.

ABSTRACT

Poly (lactic acid) (PLA) has been employed in the packaging area, however, in order to improve its processing features and tenacity. Polymer blends of PLA with poly(ethylene-co-vinyl-acetate) (EVA), polyethylene glycol (PEG) and chitosan (QUI) were developed by extrusion and injection process while films were obtained by compression on this work. Morphological, thermal and mechanical properties of PLA blends have been investigated and films have been developed and put in contact with a nutritional product, the loaf bread, analyzing then its antimicrobial properties, humidity, water activity, texture and color and on the minimally processed apple, analyzing then its antimicrobial properties, antioxidant activity, polyphenols, texture, pH, soluble solids as well as color. The PLA/EVA/PEG and PLA/EVA/PEG/QUI blends when compared to PLA, showed partial miscibility, reduction of glass transition temperature (T_g), lower flexural strength and of the modulus of elasticity, evidencing then a reduction in molecular hardness and an increase in the deformation ability of the polymer, properties of interest to process PLA and for packaging manufacture. The exposure to a nutritional product, the loaf bread, to the poly blends with chitosan promoted an inhibitory effect in the growing of molds and yeasts of around 50% (with poly blend containing 5 phr of chitosan when compared to chitosan-free blend), without affecting the humidity levels, water activity and texture of product, supporting the maintenance of the color during its storage. The contact of films with chitosan on minimally processed apples have promoted a decrease in the growing of molds and yeast of around 54% (with poly blends containing 5 phr of chitosan when it was compared to chitosan-free blend), without affecting the soluble solids levels, pH, texture and weight loss. It has contributed also to avoid the enzymatic browning and increased the total polyphenols levels by 20% and triplicated the antioxidant activity recorded after 10 days of storing the fruits that had been in contact with the poly blends PLA/EVA/PEG/QUI. Finally, it can be concluded that EVA/PEG and chitosan blends added to PLA have allowed modifications on the hardness and processability properties and that the application of chitosan proved to be an efficient action antimicrobial and antioxidant allowing the results obtained here and purpose of this study.

Keywords : PLA, PEG, EVA, chitosan.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros destacam-se pela sua aplicação em inúmeros setores no mercado devido as suas características como durabilidade, leveza, versatilidade de uso, facilidade de conformação, baixo custo, entre outras características. A produção nacional de transformados poliméricos, em 2013 cresceu 2,2% em relação ao mesmo período do ano anterior, este crescimento foi liderado pelo segmento de laminados que cresceu 7,6% (ECONOPLAST, 2013). As principais destinações de polímeros são os setores de alimentos e bebidas (16%), de construção civil (16%) e de automóveis e autopeças (15%) (ABIPLAST, 2012).

A crescente preocupação com as questões ambientais, sobretudo com o acúmulo de resíduos e o possível esgotamento dos recursos não renováveis, vem impulsionando, nos últimos anos, o desenvolvimento de novas tecnologias com o emprego de polímeros biodegradáveis. Essa categoria de polímeros pode ter origem natural ou sintética e representa uma alternativa viável para a redução do emprego de embalagens tradicionais de origem petroquímica (GROSS & KALRA, 2002; MAHALIK & NAMBIAR, 2010; MIRANDA *et al.*, 2010; BRITO *et al.*, 2011).

O poli(ácido láctico)(PLA) é um polímero biodegradável derivado de fontes renováveis, principalmente de amido e açúcar e destaca-se como um material para embalagens devido a sua biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas (MAHALIK & NAMBIAR, 2010; BYUN *et al.*, 2010). Contudo, seu processamento é limitado devido a sua fragilidade e rigidez (LIM *et al.*, 2008; BRITO *et al.*, 2012). Outro fator limitante com relação ao uso do PLA está na sua propriedade de barreira a gases ser inferior às demais poliolefinas (BYUN *et al.*, 2010).

Várias estratégias têm sido propostas para melhorar as propriedades do PLA com relação à aplicação em filmes flexíveis, principalmente quando se vislumbra aplicação em embalagens de alimentos. Uma delas é o desenvolvimento de misturas poliméricas com poli(acetato de vinila) (PVAc) (GAJRIA *et al.*, 1996), polihidroxibutirato(PHB) (ABDELWAHAB *et al.*, 2012), poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) (MA *et al.*, 2012) e com policaprolactona (PCL) (CHEN *et al.*, 2003).

Para a aplicação em embalagens de alimentos é necessário modificar as propriedades do PLA, principalmente com relação à elevada taxa de hidrólise, a propriedade de barreira ao oxigênio e ao gás carbônico, e quanto a resistência térmica do PLA (ARMENTANO *et al.*, 2013). A aditivação de PLA é outra alternativa para modificar as propriedades deste polímero.

A quitosana é um material que tem sido estudado nos últimos anos por apresentar características como ser biodegradável, biocompatível e atóxica. É proveniente de fontes renováveis e tem a potencialidade de formar filmes que podem entrar em contato com alimentos como barreira eficiente ao oxigênio, além de atividade antibacteriana e antifúngica (AIDER, 2010; MACIEL *et al.*, 2012). No entanto, os filmes de quitosana apresentam algumas limitações na sua aplicação, tanto nas suas características mecânicas como em algumas características físico-químicas, como a elevada permeabilidade ao vapor d'água, conduzindo a desidratação dos produtos, além disso, o pH ácido da maior parte dos frutos e legumes pode afetar adversamente as moléculas de quitosana, visto que ela se torna solúvel em soluções ácidas diluídas (FERREIRA, 2014). A incorporação de quitosana em filmes de PLA aumenta a temperatura de cristalização do PLA e reduz sua resistência mecânica e a flexibilidade dos filmes (BONILLA *et al.*, 2013).

Aplicações em embalagens para alimentos requerem, dos materiais, características diferentes para diversas situações de emprego a fim de que se obtenha a manutenção da qualidade e a segurança dos alimentos durante a vida-de-prateleira (CRIPPA *et al.*, 2007), exigindo materiais com barreiras a permeação a gases, umidade, sabores, crescimento microbiano e oxidação (SONIA & DASAN, 2013). Alimentos secos e desidratados requerem polímeros com propriedades de barreira à umidade (RESTUCCIA *et al.*, 2010). Alimentos frescos, como frutos e vegetais, exigem materiais com permeabilidade ao O₂ e ao CO₂ tendo como objetivo promover a troca gasosa (FERREIRA, 2014).

Diante deste cenário, a contribuição acadêmica desta pesquisa está no desenvolvimento de misturas poliméricas de PLA com EVA, sendo o EVA utilizado para mudar as características reológicas do PLA, PLA com polietilenoglicol (PEG), podendo esse atuar como plastificante para o PLA auxiliando no processamento da mistura PLA/EVA/PEG. Por fim, a quitosana foi empregada à mistura polimérica como agente antimicrobiano e/ou antioxidante, buscando conferir ao produto propriedades de interesse considerando a potencial aplicação em embalagem de alimentos.

Destaca-se como diferencial deste trabalho, além de propor alternativas para melhorar a processabilidade do PLA, visando aplicar este polímero biodegradável no campo de embalagens, avaliar o desempenho da quitosana como agente antioxidante, onde poucos trabalhos relatam esta função para este tipo de material.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar misturas poliméricas de poli(ácido láctico) com poli(etileno-co-acetato de vinila) e polietilenoglicol acrescido de quitosana, vislumbrando mudança de propriedades e de processamento, para aplicação no campo de embalagens de alimentos.

2.2. Objetivos Específicos

Para a realização deste estudo, os objetivos específicos foram:

- Avaliar a influência do PEG, com diferentes massas molares, nas propriedades da mistura com PLA;
- Investigar a influência do EVA, nas propriedades da mistura com PLA;
- Avaliar a influência do PEG e do EVA nas propriedades da mistura com PLA;
- Determinar a influencia da incorporação de quitosana (dois teores), por processo de extrusão, nas propriedades da mistura (PLA/PEG/EVA) de melhor desempenho nas etapas anteriores, considerando aplicação no campo das embalagens;
- Avaliar a ação da quitosana na mistura polimérica (PLA/PEG/EVA/QUITOSANA), com relação à umidade, atividade de água, cor, textura e inibição de bolores e leveduras após exposição ao produto alimentício pão de forma;
- Determinar a ação da quitosana na mistura polimérica (PLA/PEG/EVA/QUITOSANA) com relação à inibição de bolores e leveduras, atividade antioxidante,

compostos fenólicos, textura, pH, sólidos solúveis e cor após a exposição a maçã minimamente processada.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Embalagens para Alimentos

O principal objetivo das embalagens para alimentos é manter a qualidade e a segurança do produto durante a vida de prateleira, conservando e protegendo os alimentos de influências externas, como oxigênio, calor, microrganismos, tensões mecânicas, luz e presença ou ausência de umidade (PULIGUNDLA *et al.*, 2011). Além disso, a embalagem de alimentos destina-se a contenção, isto é, garantir que o produto não seja intencionalmente derramado ou disperso, conveniência, marketing e comunicação entre o consumidor e a indústria, incluindo rastreabilidade (RESTUCCIA *et al.*, 2010).

O conhecimento das características do produto, condições de armazenamento e distribuição, definem as propriedades necessárias dos materiais de embalagens utilizados para uma aplicação específica, sendo importante observar as propriedades de barreira do material que incluem permeabilidade de gases, vapor d'água, aromas e luz, capacidade de processamento, características como resistência à tração, flexibilidade, resistência à perfuração, resistência química, fricção, migração e absorção do material de embalagem pelos alimentos, entre outras características que devem ser consideradas para materiais de embalagem (PETERSEN *et al.*, 1999)

Produtos de panificação, como o pão de forma, tem seu prazo de validade limitado devido a sua suscetibilidade à deterioração microbiana e ao endurecimento do produto. Os fungos são os deteriorantes mais comuns, o que determina um prazo de validade em torno de 3 à 4 dias, quando o pão é produzido sem conservantes. Os fungos são responsáveis pela formação de sabor desagradável, produção de micotoxinas e compostos alergênicos (GUTIERREZ *et al.*, 2009).

3.REFERENCIAL TEÓRICO

Desta forma produtos de panificação requerem um controle no crescimento de fungos. A absorção e dessorção de umidade do produto provocam a retrogradação do amido e, por sua vez, o endurecimento do produto. Isto pode ser evitado utilizando materiais de embalagem com propriedades de barreira à água (PETERSEN *et al.*, 1999).

A crescente demanda de frutas e hortaliças minimamente processadas é devida a conveniência de adquirir produtos frescos e que conferem benefícios para a saúde. Estes alimentos sofrem apenas operações de limpeza, lavagem, seleção, descascamento e corte. Entretanto a natureza altamente perecível destes produtos provoca modificações físico-químicas e bioquímicas que podem afetar principalmente o sabor, a cor e a textura destes produtos. O escurecimento enzimático é um dos principais fatores de deterioração da qualidade de maçãs minimamente processadas, além disso, durante o armazenamento estes produtos continuam o processo respiratório, assim a embalagem destes alimentos deve permitir esta troca gasosa, retardar a deterioração enzimática e microbiana e proteger contra a luz e danos mecânicos (PETERSEN *et al.*, 1999).

Dentre os materiais utilizados na indústria de alimentos, destacam-se as embalagens poliméricas devido ao seu baixo custo, leveza, transparência, versatilidade, eficientes propriedades mecânicas, barreira ao oxigênio e capacidade de vedação térmica (MAHALIK & NAMBIAR, 2010). Os polímeros empregados na indústria de embalagens para alimentos são derivados de produtos petroquímicos tais como: polietileno alta densidade (HDPE), polietileno baixa densidade (LDPE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) (MAHALIK & NAMBIAR, 2010).

O aumento no consumo de embalagens poliméricas ao longo dos anos tem como consequência a geração de um elevado volume de resíduos que são acumulados em aterros sanitários desencadeando problemas ambientais (BRITO *et al.*, 2011). Dentre as

3.REFERENCIAL TEÓRICO

alternativas para minimizar o comprometimento ambiental e o uso consciente de recursos esgotáveis, está na produção e utilização de polímeros biodegradáveis. Entretanto, para a aplicação em embalagens de alimentos estes polímeros devem ter propriedades mecânicas e de barreira à umidade, oxigênio, entre outras, durante o período de armazenamento. As circunstâncias ambientais que conduzem a biodegradação devem ser evitadas durante o armazenamento do produto alimentício, visto que as condições para tal devem ocorrer somente após o descarte das mesmas e em condições favoráveis para que este processo ocorra (BUENO, 2010).

3.2. Embalagens para Alimentos com Polímeros Biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas (ASTM D883-99), sendo degradados em semanas ou meses, sob condições favoráveis. Os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana de açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina e a quitosana (FORTUNATIA *et al.*, 2010). Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo (BRITO *et al.*, 2011).

Os polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis têm despertando interesse acadêmico e tecnológico, uma vez que a preocupação ambiental cresce significativamente, e novas regras forçam a indústria a procurar materiais ecologicamente planejados (LIM *et al.*, 2008; FORTUNATIA *et al.*, 2010). Os principais polímeros sintéticos biodegradáveis são: poli(álcool vinílico) (PVA), policaprolactona (PCL), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(butileno succinato) (PBS),

3.REFERENCIAL TEÓRICO

poli(ácido láctico) (PLA) (RHIM *et al.*, 2013), além do polihidroxibutirato (PHB) produzido por fermentação microbiana (BRITO *et al.*, 2011). É importante ressaltar que polímeros biodegradáveis apresentam propriedades mecânicas e de barreira relativamente baixas, são de difícil processamento e custo elevado, limitando, assim, suas aplicações (RHIM *et al.*, 2013).

O PLA pode ser processado em solução por espalhamento, extrusão, injeção e moldagem por compressão. A degradação do PLA depende do tempo, da temperatura, de impurezas, da massa molar e da cristalinidade (MAHALIK & NAMBIAR, 2010).

Moura *et al.* (2012) desenvolveram copolímeros de EVA e PLA por reações de transesterificação visando empregar polímeros biodegradáveis em aplicações industriais. O efeito da quantidade de agente compatibilizante com anidrido maléico (EVA-g-PLA), a biodegradabilidade, as propriedades mecânicas e as físicas foram monitoradas. A amostra contendo 29% em massa de EVA, 46% em massa de PLA e 25% em massa do EVA-g-PLA apresentou a redução na massa molar média (25,5%), aumentando, assim a acessibilidade microbiana nos grupos etileno-co-acetato de vinila.

De acordo com Reis *et al.* (2011), nos últimos anos foi observado um aumento do número de patentes relacionadas à filmes biodegradáveis, sendo que a maior utilização destes filmes está na área de embalagem, que envolve, em maior percentual, o setor de embalagens alimentícias e o setor de filmes comestíveis com aplicação em alimentos, conforme a Figura 1.

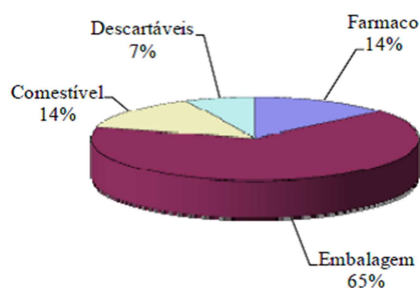


Figura 1 – Patentes que fazem uso de filmes biodegradáveis (REIS *et al.*, 2011).

3.REFERENCIAL TEÓRICO

O maior percentual de patentes, relacionadas com o estudo de propriedades dos filmes biodegradáveis para embalagens, destaca a incorporação e combinação de agentes que melhorem sua estrutura, conferindo resistência ou flexibilidade, propriedades térmicas, óticas, mecânicas, bem como sua capacidade de proteção do produto em termos de barreira à umidade. Um percentual significativo está veiculado a conferir propriedades antimicrobianas aos filmes, com o emprego de quitosana, propionato de cálcio e ácido sórbico, seguida pelas propriedades de absorvedor de etileno, utilizando, por exemplo, o permanganato de potássio. É importante ressaltar que estudos relacionados à incorporação de agentes antioxidantes são pouco explorados (Figura 2) (REIS *et al.*, 2011).

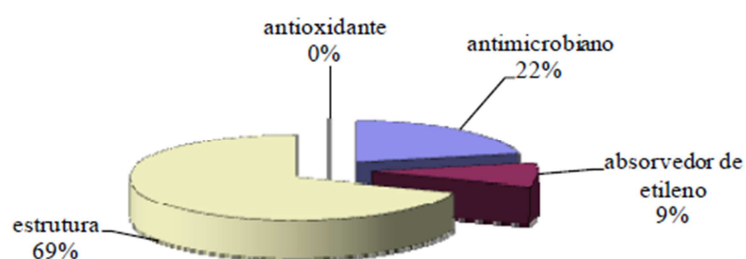


Figura 2 – Pesquisas acerca de propriedades dos filmes biodegradáveis (REIS *et al.*, 2011).

3.3. O Poli(ácido láctico)

O PLA é um polímero biodegradável, poliéster linear, alifático termoplástico, semicristalino ou amorfo, obtido a partir de fontes renováveis como milho, trigo, beterraba e batata (RUDNIK, 2008). Sua utilização vem crescendo no mercado atual, com aplicação nos setores como alimentício, automotivo, químico, de cosméticos, hospitalar, de informática e utensílios domésticos; principalmente os descartáveis (FORTUNATIA *et al.*, 2010).

3.REFERENCIAL TEÓRICO

Na Figura 3 é apresentada a estrutura química do mero do PLA. Este é obtido por meio da fermentação de seu monômero, o ácido lático, o qual é então polimerizado formando o PLA. Essa polimerização pode ocorrer de duas formas: polimerização por condensação ou polimerização por abertura de anel (GARLOTTA, 2002; YU *et al.*, 2006; NANPOOTHIRI *et al.*, 2010).

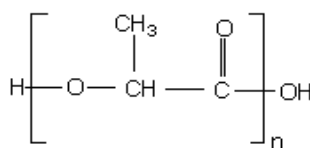


Figura 3 – Estrutura química do mero do PLA (RUDNIK, 2008).

O PLA pode existir em três diferentes formas estereoquímicas: poli(L-ácido lático)(PLLA), poli(D-ácido lático)(PDLA) e poli(DL ácido lático)(PDLLA) (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010). O ajuste das proporções e das diferentes isomerias pode permitir o controle das propriedades finais do PLA. Existem variedades de PLA, desde polímeros amorfos com temperatura de transição vítrea (Tg) de 60°C até polímeros semicristalinos que apresentam uma temperatura de fusão (Tm) com variação de 130 a 180°C (GARLOTTA, 2002).

Sob condições ambientais de alta temperatura e elevada umidade, o PLA sofre degradação rapidamente (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010). O principal mecanismo de degradação do PLA é a hidrólise seguida pelo ataque de bactérias aos oligômeros de ácido lático. De uma forma geral, o tempo de degradação do PLA no ambiente varia de 6 meses a 2 anos, dependendo das condições em que o material for exposto (GARLOTTA, 2002).

O PLA apresenta boas propriedades mecânicas, quando comparado a outros polímeros como PP, PE, PS, PVC e PET (CARRASCO *et al.*, 2010). Contudo, a baixa

3.REFERENCIAL TEÓRICO

deformação de ruptura e seu custo elevado, são fatores limitantes para algumas aplicações. Assim, várias tentativas têm sido propostas a fim de melhorar as propriedades do PLA, entre elas o uso de plastificantes ou pelo desenvolvimento de misturas poliméricas com polímeros biodegradáveis ou não (MARTIN & AVÉROUS, 2001).

Em comparação com as demais poliolefinas, o PLA possui baixa resistência térmica, baixa deformação na ruptura, fragilidade e rigidez, dificultando a formação de uma bolha estável durante o processo de extrusão e sopro (LIM *et al.*, 2008; BRITO *et al.*, 2012). Sendo assim, filmes de PLA são, usualmente, obtidos pelo método de evaporação de solvente e espalhamento, como no desenvolvimento de filmes antimicrobianos de PLA por Mascheroni *et al.* (2010), e na obtenção de filmes para posterior termoformagem por Miranda *et al.* (2012).

Um solvente frequentemente utilizado na solubilização do PLA é o clorofórmio (MIRANDA *et al.*, 2012), entretanto a utilização deste solvente no processamento de polímeros limita a aplicação da embalagem, especificamente para uso em alimentos onde o solvente não deve ser tóxico e, também, não deve afetar as propriedades organolépticas do alimento (LIM *et al.*, 2008).

3.3.1. Tenacificação do Poli(ácido láctico) por Mistura Polimérica

Mistura polimérica é definida como o sistema originário da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles (HAN *et al.*, 2006). Misturas poliméricas podem ser classificadas termodinamicamente como miscíveis, onde os componentes formam uma única fase, e imiscíveis, onde há separação de fases (BRANDALISE, 2008). Misturas poliméricas imiscíveis requerem o uso de agentes compatibilizantes para promover alterações na interface dos

3.REFERENCIAL TEÓRICO

componentes, a fim de obter a máxima sinergia entre eles, como por exemplo, misturas de poliolefinas com outros polímeros (BRANDALISE, 2008).

Segundo Andrade *et al.* (2001), tenacidade significa a quantidade de energia absorvida por um material ao sofrer fratura. A tenacidade é dada pela área abaixo da curva tensão *versus* deformação de um material (Figura 4).

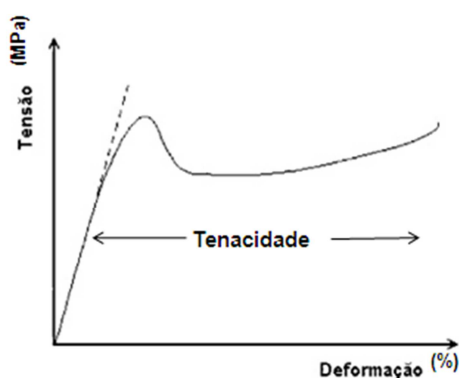


Figura 4 – Representação esquemática de uma curva de tensão *versus* deformação (ANDRADE *et al.*, 2001).

As mudanças das características de tenacidade de polímeros implicam em mudanças no comportamento do material de frágil para dúctil. Ductilidade é a capacidade de um material de poder sofrer apreciável deformação plástica antes de sua fratura (ANDRADE *et al.*, 2001).

As propriedades poliméricas, como processabilidade e resistência de filmes ao rasgamento são frequentemente consideradas como dependentes do índice de fluidez, este parâmetro é definido empiricamente, é inversamente proporcional à viscosidade do material fundido e é dependente de propriedades moleculares tais como massa molar e ramificações (ROCHA *et al.*, 1994).

Uma das formas de alterar as propriedades reológicas, morfológicas, mecânicas, térmicas e químicas de um polímero se dá pelo desenvolvimento de misturas poliméricas, cujo intuito é explorar as melhores características dos polímeros

3.REFERENCIAL TEÓRICO

individualmente, combinando-as nas propriedades do produto final, adequando muitas vezes a uma dada aplicação (LIM *et al.*, 2008).

Chen *et al.* (2003), desenvolveram a mistura de PLA e policaprolactona (PCL), nas proporções de 20, 40 e 50% em massa de PCL, misturados por vaporização do solvente diclorometano com posterior secagem. As propriedades morfológicas e mecânicas foram monitoradas, com o objetivo de aperfeiçoar a resistência mecânica do PLA. Como principais resultados os autores destacaram o aumento da resistência à tração de 34 MPa do PLA puro para 41MPa com a mistura de 20% em massa de PCL e deformação na ruptura de 56% (PLA puro) para 129% (20% em massa de PCL).

Abdelwahab *et al.* (2012), desenvolveram a mistura de PLA e polihidroxibutirato (PHB) na proporção de 25% em massa de PHB e 5% em massa do poliéster (Lapol 108) como plastificante. Esta mistura foi processada em misturador do tipo Haake à 175°C por 5 min à 45 rpm, filmes foram produzidos por moldagem por compressão à 180°C por 3 min a 200 bar. As propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas foram avaliadas, com o objetivo de avaliar os efeitos do Lapol 108 em PHB, PLA e PLA/PHB a fim de desenvolver um novo material ambientalmente correto para embalagem de alimentos. Destaca-se como principais resultados, o aumento no grau de cristalinidade de 35% (PLA puro) para 40% com a incorporação de 25% em massa de PHB e 5% de Lapol 108, além disso, a deformação na ruptura aumentou de 7,2% (PLA puro) para 15,5% com a mistura de 25% em massa de PHB e 5% de Lapol 108.

Yokohara & Yamaguchi (2008), estudaram misturas de PLA e poli(succinato de butileno) (PBS), nas proporções de 5, 10 e 20% em massa de PBS, em um misturador do tipo Haake, à 180 °C, 40 rpm por 3 min. As propriedades térmicas, reológicas e morfológicas foram monitoradas com o objetivo de avaliar a mistura PLA/PBS e a adesão entre os polímeros. O principal resultado obtido foi a diminuição do tempo de

3.REFERENCIAL TEÓRICO

cristalização do PLA, para em torno de 90°C, atribuindo ao PBS a capacidade de nucleação.

Al-Itry *et al.* (2012), desenvolveram misturas de PLA e poli(adipato-co-tereftalato de butileno)(PBAT) em extrusora duplarrosca com perfil de temperatura variando de 140 a 190°C, na proporção em massa de 80/20 (PLA/PBAT). Foi utilizado metacrilato de glicidila (GMA) como agente compatibilizante, sendo as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas monitoradas. Os resultados mostraram que a fragilidade do PLA foi modificada por adição de PBAT, pois a deformação na ruptura aumentou de 14% no PLA puro para 50% na mistura PLA/PBAT. O módulo de elasticidade diminuiu de 1350 MPa (PLA puro) para 820 MPa (mistura PLA/PBAT).

3.3.2. Mistura polimérica de Poli(ácido láctico) e Poli(etileno-co-acetato de vinila)

O EVA é obtido pela polimerização de eteno e acetato de vinila, via radical livre com a utilização de oxigênio e/ou peróxidos orgânicos, em temperatura e pressão elevadas, com a adição dos grupos de acetato de vinila durante o processo (ZATTERA, 2005). A estrutura química do copolímero é ilustrada na Figura 5.

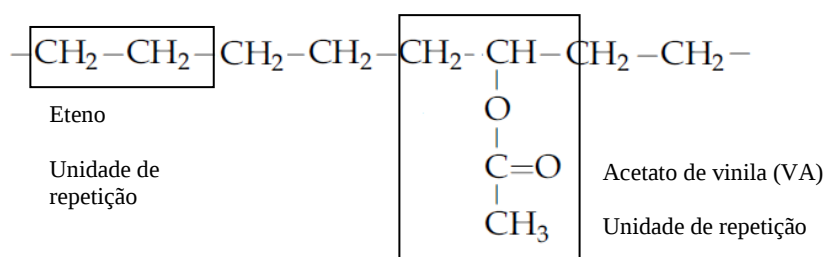


Figura 5 – Estrutura química do poli(etileno-co-acetato de vinila) (STARK & JAUNICH, 2011).

As principais aplicações deste polímero são no setor de embalagens de alimentos em geral, laminação, filmes para agricultura, fios flexíveis, luvas cirúrgicas, brinquedos,

3.REFERENCIAL TEÓRICO

artigos esportivos, solas e na formulação de tintas e adesivos *hot melt* (GEHLEN, 2010).

O EVA forma uma classe que possui propriedades intermediárias entre seus dois homopolímeros constituintes, polietileno e poli(acetato de vinila). Suas propriedades são intermediárias quando comparadas as dos componentes puros, o que se deve a sua morfologia complexa composta por uma fase cristalina (segmentos de etileno), uma região interfacial e uma fase amorfa, constituída por acetato de vinila (YAMAKI *et al.*, 2002; SCAPINI, 2008; GEHLEN, 2010), possui temperatura de transição vítrea entre -40°C e -20°C e temperatura de fusão em torno de 83°C (STARK & JAUNICH, 2011).

O teor de acetato de vinila na cadeia polimérica tem influência nas propriedades do material, à medida que teor de acetado de vinila aumenta, a cristalinidade diminui e a polaridade aumenta, resultando na redução da rigidez e dureza superficial, maior barreira à permeação de gases, melhor compatibilidade com outros polímeros para formação de misturas e compatibilidade com fibras (MORAES *et al.*, 2004). Quanto maior o teor de acetato de vinila, suas propriedades tornam-se mais próximas as dos elastômeros ou do PVC com plastificante, enquanto que quando o teor é menor, o EVA apresenta propriedades similares ao polietileno de baixa densidade (LDPE). Entretanto, se comparado ao LDPE com mesma massa molar, o EVA apresenta maior valor de deformação na ruptura, maior resistência ao impacto e menor módulo de elasticidade (BIANCHI *et al.*, 2005; GEHLEN, 2010).

Ma *et al.* (2012) desenvolveram mistura de PLA e EVA, com o objetivo de estudar os efeitos do teor de acetato de vinila do EVA na mistura com PLA e os efeitos do teor de EVA na mistura polimérica com PLA. Foram desenvolvidas misturas de PLA e EVA na proporção fixa de 80% em massa de PLA e 20% em massa de EVA, entretanto o conteúdo de acetato de vinila do EVA foi variado de 0 à 90% em massa.

3.REFERENCIAL TEÓRICO

Foram avaliadas as propriedades mecânicas e os mecanismos de tenacificação. A miscibilidade foi obtida para a mistura com 90% em massa de acetato de vinila no EVA, com uma única temperatura de transição vítrea de 48°C. Entretanto, o efeito de tenacidade foi melhor observado com percentual de 50% em massa de acetato de vinila no EVA, onde verificou-se uma boa compatibilidade entre os polímeros com 50% de acetato de vinila. Com o conteúdo fixo de acetato de vinila de 50% em massa destacaram o aumento da resistência ao impacto de 3 kJ.m⁻² (PLA) para 83kJ.m⁻² para a mistura com 30% de EVA, diminuição na resistência à tração de 75 MPa (PLA) para 37 MPa na mistura com 30% de EVA e aumento na deformação na ruptura de 9% do PLA puro para 400% para a mistura com 30% de EVA (MA *et al.*, 2012).

3.3.3. Mistura polimérica de Poli(ácido láctico) e Polietilenoglicol

O PEG compreende uma série de polímeros de cadeia linear formados por unidades de óxido de etileno com terminação de um grupo hidroxila (Figura 6). Em geral, estes polímeros são solúveis em água, biocompatíveis e apresentam uma variada faixa de massas molares, variando seu estado físico de acordo com a temperatura ambiente: líquidos (PEG 200-600g.mol⁻¹), semissólidos (PEG~1000 g.mol⁻¹) e sólidos semicristalinos (PEG 2000-20000g.mol⁻¹) (GABRIEL, 2010).

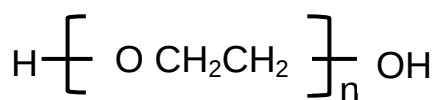


Figura 6 – Estrutura química do mero do polietilenoglicol (GABRIEL, 2010)

As características de solubilidade em água, variada gama de massas molares e baixa temperatura de fusão, propicia que o PEG seja aplicado como adesivo, fluidos de

3.REFERENCIAL TEÓRICO

lentes de contato, agente solubilizante de medicamentos, indústria de cosméticos e alimentícia e no tratamento de efluentes (GABRIEL, 2010).

O PEG tem ação lubrificante, reduzindo a viscosidade do fundido em misturas poliméricas. O PEG, nas diferentes massas molares, possui temperatura de fusão entre 30 e 60°C e Tg entre -76 e -83°C (FENG *et al.*, 2013).

No estudo de Pillin *et al.* (2006), o PEG foi adicionado ao PLA nas concentrações de 10, 20 e 30% em massa em um reômetro de torque do tipo Haake, com temperatura de mistura de 180°C por 15 min e velocidade de 30 rpm. Os resultados evidenciaram a redução na Tg e modificações nas características de fusão e cristalização do PLA, além da diminuição no módulo de tensão na ruptura.

Sungsanit *et al.* (2010), desenvolveram uma mistura de PLA e PEG, nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em massa, em uma extrusora duplarrosca com perfil de temperatura variando de 160 à 190°C com velocidade de rosca de 100 rpm. Os resultados evidenciaram o efeito plastificante do PEG no PLA devido à redução da Tg de 61°C (PLA puro) para 38°C (PLA/PEG 10% em massa) e 33°C (PLA/PEG 20% em massa) e houve um aumento na resistência ao impacto de 24 J.m⁻¹ (PLA puro) para 34 J.m⁻¹ (PLA/PEG 15% em massa), entretanto, com maior conteúdo de PEG observou-se um decréscimo na resistência ao impacto, devido a separação de fases da mistura.

Hassouna *et al.* (2011), estudaram o efeito de plastificante do PEG na melhora da ductilidade do PLA, assim desenvolveram misturas de PLA e PEG, nas proporções de 10 e 20% em massa de PEG, em extrusora duplarrosca com perfil de temperatura variando de 160 à 180°C a uma velocidade de rosca de 80 rpm, sendo as amostras moldadas por compressão por 30 s à 15 MPa. Foram avaliadas as propriedades térmicas e mecânicas, sendo que os resultados demonstraram uma diminuição na Tg de 60°C para o PLA puro para 34,3°C com 10% em massa de PEG e 23,2°C com 20% em massa

3.REFERENCIAL TEÓRICO

de PEG. Quanto as propriedades mecânicas, foi observado uma redução na tensão de escoamento de 67,8 MPa para o PLA puro para 15,1 MPa com 10% de PEG e 14,6 MPa com 20% de PEG e uma redução, também, no módulo de armazenamento obtido por ensaio dinâmico mecânico à 23°C de 2190 MPa para o PLA puro para 1750 MPa com 10% de PEG e 1460 MPa com 20% de PEG.

3.4. Quitosana

Quitosana é um heteropolissacarídeo linear constituído por resíduos de N-acetil-D-glucosamina e D-glucosamina (ou 2-amino-2-deoxi-Dglicose), unidos entre si por ligações β (1-4), derivado da desacetilação alcalina da quitina (AIDER, 2010) (Figura 7).

A desacetilação alcalina da quitina raramente é completa, visto que a quitosana é obtida quando a extensão da reação atinge cerca de 60% (ou mais) (ELSABEE *et al.*, 2013).

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose (AIDER, 2010). É encontrado no exoesqueleto de insetos, caranguejos, camarões, bem como nas estruturas internas de alguns invertebrados e na parede celular da maioria dos fungos (CARVALHO, 2006; ELSABEE *et al.*, 2013).

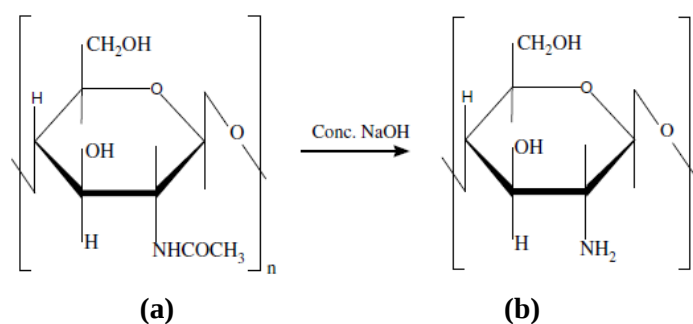


Figura 7 – Estrutura química da (a) quitina e da (b) quitosana.
Adaptado de DUTTA *et al.* 2008.

3.REFERENCIAL TEÓRICO

A quitosana apresenta propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de absorção de água, adesividade, ação bactericida e fungicida. Dentre as características da quitosana, destaca-se a atividade antimicrobiana contra bacilos Gram positivos, bactérias Gram negativas (GARCIA, 2011) e sobre fungos e leveduras, (CAMPANIELLO *et al.*, 2008; MARTÍNEZ-CAMACHO, *et al.*, 2010). Além disso, a quitosana apresenta excelente capacidade de formação de filmes, estes possuem uma permeabilidade seletiva a gases (gás carbônico e oxigênio) (ELSABEE *et al.*, 2013).

Na indústria alimentícia, a quitosana oferece uma vasta gama de aplicações, como por exemplo, a preservação de alimentos da deterioração microbiana, formação de películas biodegradáveis comestíveis, coagulação de proteínas e lipídeos de águas residuais, geleificação em pescados e o branqueamento e desacidificação de frutas (ZEMPLJIC, *et al.*, 2012).

Utilizada como material de embalagem para alimentos, a quitosana tem a vantagem de ser capaz de incorporar substâncias funcionais, tais como minerais ou vitaminas, quando comparada com outros materiais de embalagem para alimentos de base biológica (DUTTA *et al.*, 2008; AIDER, 2010).

A quitosana também exibe propriedades antioxidantes devido à sua capacidade de formar complexos com muitos metais de transição, retardando a oxidação lipídica dos íons ferro II (Fe^{2+}), pela eliminação da atividade pró-oxidante ou da conversão em íon ferro III (Fe^{3+}) (KOSARAJU *et al.*, 2010). Desta forma, a quitosana pode estabilizar os lipídios nos alimentos e assim prolongar sua vida de prateleira (REIS *et al.*, 2011).

Em função da habilidade de se complexar a íons metálicos a quitosana é também um promissor agente de controle do escurecimento enzimático em frutos e vegetais, visto que a polifenoloxidase, enzima responsável por este fenômeno, possui cobre no seu centro ativo e funciona como oxidase de função mista, atuando na hidroxilação de

3.REFERENCIAL TEÓRICO

monofenóis para diidroxifenóis e em seguida oxidando estes últimos para quinonas (FAI *et al.*, 2008).

Os filmes semipermeáveis de quitosana diminuem as perdas por transpiração, retardando o amadurecimento dos frutos e legumes (por reduzirem a concentração de etileno e acumular de dióxido de carbono) e têm a capacidade de retardar a taxa de transferência de oxigênio, aromas, óleo e solutos (FERNANDES *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2011). Entretanto, filmes de quitosana possuem alta sensibilidade à umidade, sendo que, para a maioria das aplicações em alimentos, é necessário associar esse polissacarídeo a outros polímeros resistentes à umidade, procurando, ao mesmo tempo, manter a biodegradabilidade (BONILLA *et al.*, 2013).

3.4.1. Incorporação de Quitosana em Poli(ácido láctico)

Bonilla *et al.* (2013), desenvolveram filmes de PLA e quitosana por processo de extrusão, sendo que as propriedades físico-químicas e antimicrobianas foram avaliadas. A quitosana foi adicionada nas concentrações de 5 e 10% em massa ao PLA em extrusora duplarrosca à 150 rpm por 3 min, com perfis de temperatura de 170, 180 e 185°C, após o processo de formação do filme foi realizado em um misturador de rolos com velocidade de 60 mm.min⁻¹ à 96°C. Os resultados mostraram que a quitosana promoveu uma cristalização mais rápida do PLA, atuando como um agente de nucleação. A presença de quitosana reduziu a resistência mecânica e a deformação dos filmes e o efeito antimicrobiano foi comprovado pela redução da contagem microbiana quando aplicado em amostras de carne.

No estudo de Soares *et al.* (2013), placas da mistura de PLA e amido termoplástico foram desenvolvidas, utilizando 30% em massa de amido, revestidas com

3.REFERENCIAL TEÓRICO

quitosana, à 0,5% em massa, utilizando a pulverização e a imersão como processos de obtenção. Os resultados demonstraram que a resistência à tração e o módulo de elasticidade aumentaram de 1,7 MPa (placas sem revestimento) para 3,7 MPa (com revestimento de quitosana) e 60 MPa (sem revestimento) para 422 MPa (com quitosana) respectivamente.

3.4.2. Emprego de Poli(ácido láctico) e Quitosana em Embalagem de Alimentos

Bonilla *et al.* (2013), estudaram os efeitos antimicrobianos da quitosana em filmes de PLA aplicados como embalagens de carne de suínos armazenadas à temperatura de refrigeração de 10°C. Os filmes revestidos com quitosana apresentaram uma redução da contaminação microbiológica, quando comparados a filmes não revestidos, a qual foi significativa para coliformes (redução de 2 logUFC.g⁻¹ – unidades formadoras de colônia por grama).

A propriedade antimicrobiana da quitosana tem sido explicada pela interação das cargas positivas presentes na cadeia polimérica de quitosana com as cargas negativas dos resíduos de macromoléculas (lipopolissacarídeos e proteínas) nas membranas das células microbianas, as quais, por sua vez, podem interferir com a troca de nutrientes, como sais minerais, entre o exterior e o interior da célula (MARTÍNEZ-CAMACHO *et al.*, 2010).

Ferreira *et al.* (2014), desenvolveram filmes de quitosana incorporados com extratos de bagaço de uvas e estudaram a capacidade antioxidante e as propriedades antimicrobianas dos filmes aplicados em alimentos, como pão e maçã. A evolução da estabilidade microbiológica do pão foi macroscopicamente observada ao longo do tempo, sendo constatado que no tubo de cultura branco (sem quitosana) apareceram

3.REFERENCIAL TEÓRICO

fungos com uma coloração avermelhada ao fim de 6 dias, que não foram observados nos tubos contendo os filmes de quitosana. A análise da atividade antioxidante foi realizada pelo ensaio de 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolida-6-ácido sulfônico) (ABTS), da solução de (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) (DPPH), pelo método de ensaio de poder quelante do ferro (FRAP), dos métodos usados, o ABTS e o DPPH, avaliam a capacidade de captura de radicais livres e o FRAP, avalia o poder de redução do ferro. Os filmes de quitosana apresentaram um poder de inibição de radicais livres de 57% após 2,5 horas de reação e 82% após 10h de reação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O PLA foi obtido da Cargill – NatureWorks LLC, grade 3251 D com densidade de $1,24\text{g.cm}^{-3}$ e índice de fluidez de 35 g.10min^{-1} . O EVA foi adquirido da Braskem, sob o código HM150, teor de acetato de vinila de 20%, densidade de $0,940\text{ g.cm}^{-3}$, índice de fluidez de 150 g.10min^{-1} . O PEG de massas molares 4000, 8000, 10000 e 20000 g.mol^{-1} são da Sigma-Aldrich. A quitosana foi adquirida da empresa Sigma-Aldrich, com grau de deacetilação entre 75 à 85%.

Os reagentes necessários para a análise de atividade antioxidante foram: (2,2'-azinobis(3-etilbenztiazolida-6-ácido sulfônico) (ABTS), (6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametil chroman ácido carboxílico) (Trolox), obtidos da empresa Sigma Aldrich, acetona P.A, álcool etílico P.A, álcool metílico P.A e persulfato de potássio.

Os meios de cultura e reagentes usados para a análise microbiológica foram: água peptonada 0,1%, caldo lauril sulfato de sódio-CLS, caldo lactosado bile verde brilhante-CLBVB, caldo E.C.

Os produtos alimentícios escolhidos para serem avaliados foram o pão tipo forma sem conservante obtido da empresa D'amore Padaria e Confeitaria, de Bento Gonçalves/Brasil e a maçã *Fuji Suprema*, proveniente da empresa Frutazza - Fruticultura Andrezza Ltda de Caxias do Sul/Brasil.

4.2. Métodos

Os métodos e procedimentos utilizados na caracterização das matérias-primas, desenvolvimento das misturas poliméricas, e caracterização das propriedades das mesmas são descritas nesta etapa do trabalho.

A codificação e a descrição das composições do estudo encontram-se na Tabela 1.

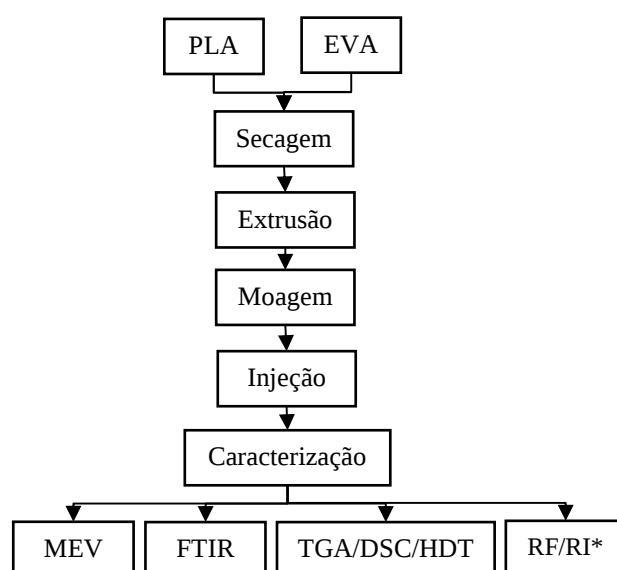
Tabela 1 – Codificação e descrição da composição das amostras do estudo obtidas considerando % em massa e em pcr (partes por cem de resina)

Codificação	Descrição/composição (% em massa e em pcr)
PLA	<i>Pellets</i> de PLA após submetidos à estufa
EVA	<i>Pellets</i> de EVA após submetidos à estufa
PLA/EVA	80% de PLA/20% de EVA
PLA/PEG 4000	80% de PLA/20% de PEG com massa molar 4000 g.mol ⁻¹
PLA/PEG 8000	80% de PLA/20% de PEG com massa molar 8000 g.mol ⁻¹
PLA/PEG 10000	80% de PLA/20% de PEG com massa molar 10000 g.mol ⁻¹
PLA/PEG 20000	80% de PLA/20% de PEG com massa molar 20000 g.mol ⁻¹
PLA/EVA/10PEG	80% de PLA/20% de EVA/10 pcr de PEG 20000 g.mol ⁻¹
PLA/EVA/20PEG	80% de PLA/20% de EVA/20 pcr de PEG 20000 g.mol ⁻¹
PLA/EVA/PEG/2,5QUI	80% de PLA/20% de EVA/20 pcr de PEG 20000 g.mol ⁻¹ / 2,5 pcr de quitosana
PLA/EVA/PEG/5,0QUI	80% de PLA/20% de EVA/20 pcr de PEG 20000 g.mol ⁻¹ / 5,0 pcr de quitosana

4.3. Desenvolvimento das Misturas Poliméricas

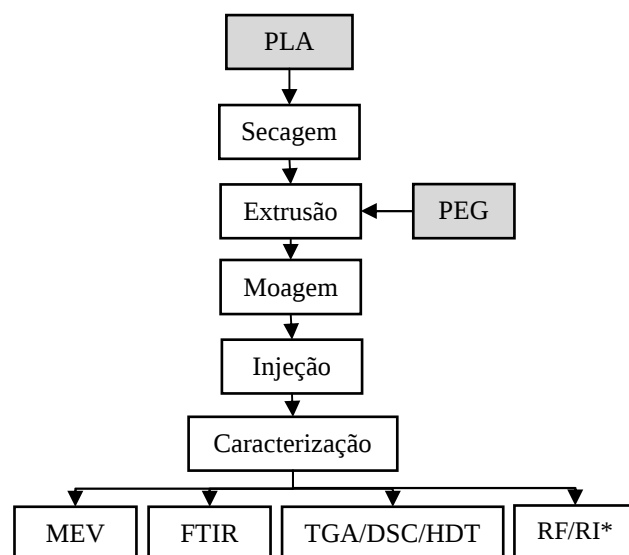
4.3.1. Métodos Experimentais

O PLA e o EVA foram secos em estufa com circulação de ar marca MARCONI, modelo MA 035 (Brasil) durante 12 horas a 60°C, conforme recomendado pela literatura Ma *et al.* (2012). O desenvolvimento da mistura polimérica de PLA, com EVA, com PEG e quitosana foi realizado em quatro Etapas distintas como apresentado nas Figuras 8 a11.

ETAPA 1

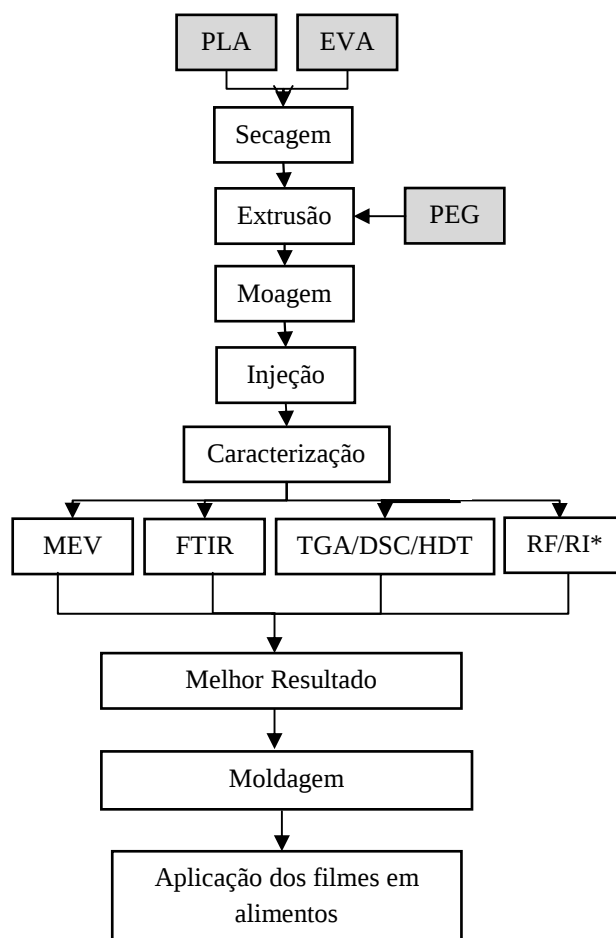
* Resistência à flexão e Resistência ao impacto

Figura 8 – Etapas do processo de desenvolvimento da mistura dos polímeros PLA e EVA.

ETAPA 2

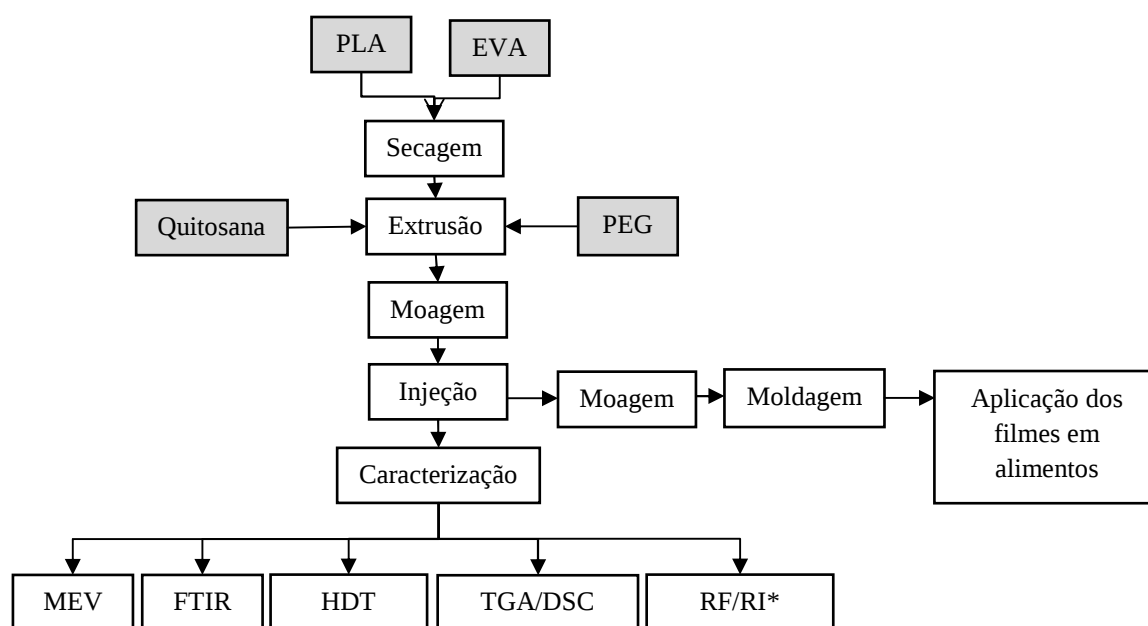
* Resistência à flexão e Resistência ao impacto

Figura 9 – Etapas do processo de desenvolvimento da mistura de PLA e PEG.

ETAPA 3

* Resistência à flexão e Resistência ao impacto

Figura 10 – Etapas do processo de desenvolvimento da mistura dos polímeros PLA, EVA e PEG.

ETAPA 4

* Resistência à flexão e Resistência ao impacto

Figura 11 – Etapas do processo de desenvolvimento da mistura dos polímeros PLA, EVA e PEG com incorporação de quitosana.

Na Etapa 1, a mistura polimérica de PLA/EVA foi desenvolvida na proporção de 20% em massa de EVA com base nos estudos de Ma *et al.* (2012) em uma extrusora duplarrosca co-rotante marca MH modelo MH-COR-20-32 (Brasil) L/D 32, L= 640 mm e D= 20 mm; com velocidade de 150rpm, nas seguintes temperaturas: 100, 160, 175, 175, 175, 167, 175°C, com matriz aberta. O material extrusado foi triturado em um moinho de facas da marca MARCONI modelo MA 580 (Brasil). Na sequência, os corpos de prova foram obtidos em uma injetora da marca HIMACO, modelo LH150-80 (Brasil), confeccionados como preconiza a norma ASTM D790-03. Todos os equipamentos listados encontram-se no Laboratório e Polímeros da Universidade de Caxias do Sul/ LPOL/UCS.

Na Etapa 2 foi realizada a mistura do PLA com PEG de diferentes massas molares (PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000) e foram desenvolvidas misturas poliméricas na proporção de 20% em massa de PEG de

acordo com os melhores resultados de Pillin *et al.* (2006). As misturas foram desenvolvidas em uma extrusora duplarrosca co-rotante marca MH modelo MH-COR-20-32, L/D 32, com velocidade de 150 rpm, nas seguintes temperaturas: 140, 155, 165, 170, 175, 170, 165, 175°C, com matriz aberta. O material extrusado foi triturado em um moinho de facas da marca MARCONI modelo MA 580. Na sequência, corpos de prova foram obtidos em uma injetora da marca HIMACO, modelo LH150-80, confeccionados como preconiza a norma ASTM D790-03.

Na Etapa 3 foi realizada a mistura polimérica PLA com EVA e PEG nas proporções de 20% em massa de EVA e nas proporções de PEG 10 e 20 partes por cem de resina (pcr) em extrusora duplarrosca e formação de filmes (10 x 10 cm) realizada em uma prensa SCHULZ PH5 15 t, (Brasil), por 5 min, na temperatura de 170°C e pressão de 11,8 MPa. O melhor resultado nesta Etapa foi submetido à formação de filmes (10 x 10 cm x 2 mm) realizado em uma prensa SCHULZ PH5 15 t, por 5 min, na temperatura de 170°C e pressão de 11,8 MPa.

Na Etapa 4 foi realizada a incorporação da quitosana nas proporções 2,5 e 5,0 pcr na mistura polimérica PLA/EVA/PEG, sendo PEG 20% pcr, em extrusora duplarrosca e formação de filmes realizada (10 x 10 cm x 2mm) em uma prensa SCHULZ PH5 15 t, por 5 min, na temperatura de 170°C e pressão de 11,8 MPa.

Os parâmetros utilizados na injeção das misturas poliméricas das Etapas 1, 2, e 3 encontram-se no APÊNDICE 1 deste estudo.

A Figura 12 ilustra as características visuais dos materiais após os diferentes processos adotados neste estudo.

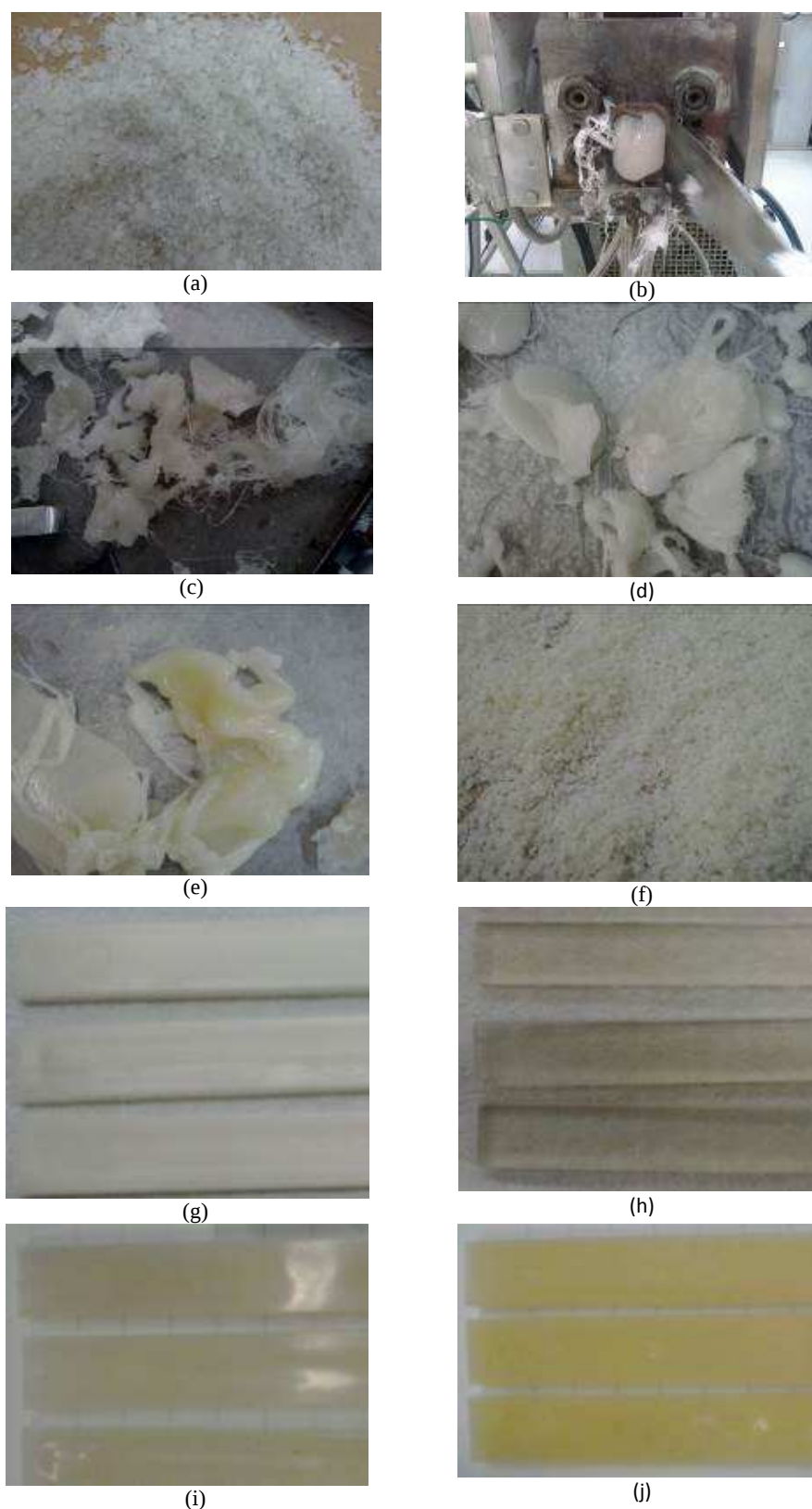


Figura 12 – Características visuais dos materiais (a) PLA antes da extrusão, (b) PLA/EVA extrusado em duplarroscas, (c) PLA/PEG extrusado em duplarroscas, (d) PLA/EVA/PEG extrusado, (e) PLA/EVA/PEG/QUI extrusado em duplarroscas, (f) PLA/EVA/PEG/QUI extrusado e moído, (g) corpos de prova de flexão por injeção de PLA/EVA, (h) corpos de prova de flexão por injeção de PLA/PEG, (i) corpos de prova de flexão por injeção de PLA/EVA/PEG e (j) corpos de prova de flexão por injeção de PLA/EVA/PEG/QUI.

4.4. Caracterização das Matérias-Primas e dos Produtos nas Etapas 1, 2, 3 e 4

Os polímeros e as misturas poliméricas foram caracterizados em suas propriedades físicas, reológicas, morfológicas, térmicas, químicas e mecânicas no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL/UCS).

A análise das propriedades morfológicas foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), SSX – 550 Superscan, da SHIMADZU (Japão), operando com tensão de aceleração de 15 kV no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade de Caxias do Sul. As micrografias foram obtidas da seção transversal de corpos de prova de resistência ao impacto, criogenicamente fraturados (LCMAT/UCS).

As alterações químicas das amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) um equipamento modelo NICOLET iS10, da THERMO SCIENTIFIC (EUA). As amostras foram avaliadas por refletância total atenuada (ATR) e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} (LPOL/UCS).

As propriedades térmicas dos polímeros e das misturas poliméricas foram avaliadas por termogravimetria (TG) em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo TGA-50 (Japão). As amostras foram aquecidas de 10 a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e fluxo de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2). E, por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento DSC-60 da marca SHIMADZU (Japão) as amostras foram avaliadas no intervalo de temperatura de 0 até 200°C, com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e um fluxo de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2) em uma única corrida (LPOL/UCS).

A partir dos resultados de DSC foi possível calcular o índice de cristalinidade (X_c) pela Equação 1:

$$X_c (\%) = \frac{1 \times (\Delta H_f \text{ polímero})}{n \times \Delta H_f^\circ} \times 100$$

Equação 1

Sendo que o índice de cristalinidade (X_c) em %, ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra verificada no termograma em J.g^{-1} , ΔH_f° é a entalpia de fusão do polímero teoricamente 100% cristalino sendo $93,7 \text{ J.g}^{-1}$ para o PLA (LIM *et al.*, 2008), $208,1 \text{ J.g}^{-1}$ para o PEG (GABRIEL, 2010) e para o EVA de 68 J.g^{-1} (MOLY *et al.*, 2005). O n corresponde ao percentual mássico do polímero em análise (CANEVAROLO, 2010).

Para a determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT), os corpos de prova foram submetidos à deflexão térmica, conforme norma ASTM D 648-07 em um equipamento CEAST HDT-VICAT (EUA), sob condição de carga de 0,455 MPa, e velocidade 0,25 mm (LPOL/UCS).

As propriedades mecânicas foram avaliadas pela resistência à tensão sob flexão segundo norma ASTM D790-03, em máquina universal de ensaios EMIC DL 300 (EUA), e célula de carga de 100 kgf e velocidade de $1,5 \text{ mm.min}^{-1}$ (LPOL/UCS).

4.5. Descrição das técnicas e parâmetros relacionando a aplicação em alimentos

4.5.1. Preparação das amostras

Os filmes desenvolvidos a partir da melhor condição da Etapa 3 (propriedades/processo) e os filmes da Etapa 4 foram submetidos ao contato dos alimentos: pão tipo forma e maçã minimamente processada.

As amostras de pão tipo forma sem a adição de conservante antimicrobiano químico (propionato de cálcio) foram colocadas em contato com os filmes das misturas

poliméricas PLA/EVA/20PEG, PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI. A amostra controle foi considerada a amostra de filme PLA/EVA/PEG, por não possuir a adição de quitosana.

Os filmes desenvolvidos com dimensões de 10 x 10 x 2 mm foram posicionados no meio de duas fatias de pão de forma e estas foram embaladas em embalagens plásticas de polipropileno, conforme ilustrado na Figura 13.

Os conjuntos foram armazenados em temperatura ambiente (23°C) sem controle de umidade, com o intuito de simular possíveis condições de armazenagem e seus efeitos no produto e no filme utilizado por até sete dias, conforme metodologia de Kechichian *et al.* (2010).



Figura 13 – (a) Amostras de pão tipo forma em contato com filme desenvolvido, (b) Conjunto de duas fatias de pão tipo forma em contato com filme e embalado em embalagem de PP.

As maçãs foram selecionadas de acordo com o tamanho, a aparência e a sanidade. Em seguida, as mesmas foram higienizadas, inicialmente com água corrente e, posteriormente imersas em água com sanitizante (Essen Clor).

Após o tratamento com a solução sanitizante, as frutas foram enxaguadas em água corrente e secas manualmente. Posteriormente, foi realizado um corte transversal (no meio) nas frutas, onde foram posicionados os filmes das misturas poliméricas

(PLA/EVA/20PEG, PLA/EVA/PEG/2,5QUI, PLA/EVA/PEG/5,0QUI), com dimensões de 5 cm x 5 cm x 2 mm, e estas foram embaladas em embalagens plásticas de polipropileno, conforme ilustrado na Figura 14. A amostra controle foi considerada a amostra de filme PLA/EVA/PEG, que não possui a adição de quitosana.

Os conjuntos foram armazenados sob refrigeração (7°C), com o intuito de simular possíveis condições de armazenagem e seus efeitos no produto e no filme utilizado por até dez dias, conforme metodologia descrita por Jorge, (2010).

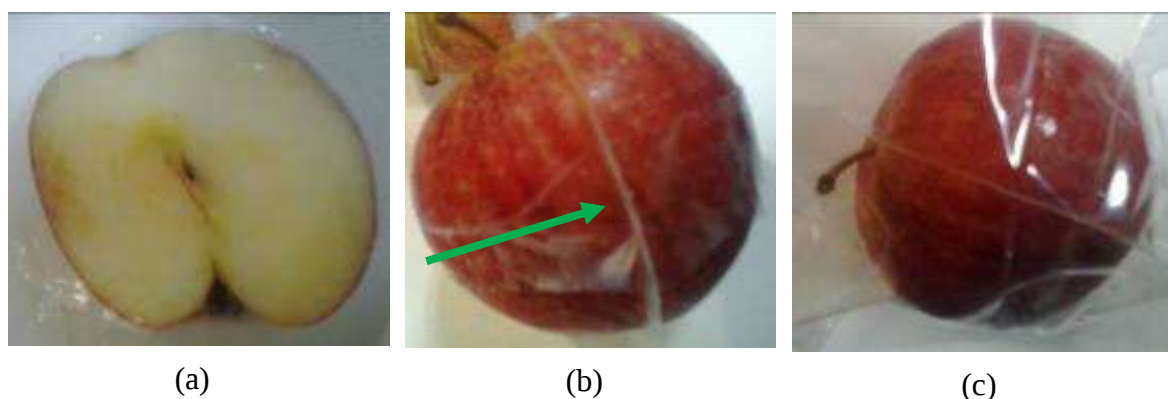


Figura 14 – (a) Amostras de maçã minimamente processadas em contato com filme desenvolvido, (b) conjunto de duas metades da fruta em contato com filme e (c) embalado em embalagem plástica de PP.

4.5.2. Avaliação dos filmes após exposição ao pão de forma

As amostras de pão tipo forma foram avaliadas por sete dias de vida de prateleira, sendo que, foram analisados os parâmetros de umidade, onde se pesou 10 g de amostra de pão em cápsula de alumínio tarada, os conjuntos (triplicata) foram submetidos a estufa FANEM 520 (Brasil) à 105°C por 3 horas, o procedimento de secagem e pesagem foi repetido até que um valor constante. O teor de umidade foi calculado pela diferença de massa inicial e final das amostras, expresso em porcentagem (ESTELLER *et al.*, 2005).

A atividade de água das amostras de pão tipo forma foi determinada em medidor de atividade de água AQUALAB DECAGON S3TE (EUA), conforme metodologia AOAC Internacional método oficial 978.18.

As análises de textura (firmeza e elasticidade) das amostras de pão tipo forma foram realizadas pela empresa Granolab do Brasil S/A usando um texturômetro TA.XT2 (Reino Unido), conforme metodologia proposta pelo *American Institute of Baking*.

A cor do miolo das amostras de pão foi realizada em colorímetro digital CR410 – Minolta (Japão), após calibração em cerâmica branca, a cor foi determinada de acordo com o sistema de coordenadas L^* a^* b^* , sendo que os parâmetros de L^* é a luminosidade, variando de 0 (preto absoluto) a 100 (branco absoluto), de cromaticidade a^* , variando de $-a^*$ a a^* , que indica verde a vermelho e cromaticidade b^* , variando de $-b^*$ a b^* , que indica azul a amarelo (FEITOSA *et al.*, 2013). O Índice de Escurecimento (IE) foi calculado de acordo com Palou *et al.* (1999), segundo as Equações 2 e 3:

$$IE = \frac{[100 (x - 0,31)]}{0,172}$$

Equação 2

Sendo:

$$X = \frac{(a^* + 1,75L)}{(5,645L + a^* - 3,02b^*)}$$

Equação 3

As coordenadas L^* a^* b^* foram determinadas em colorímetro digital CR410 – Minolta (Japão), descritas no item 4.5.2.

A contagem de bolores e leveduras de 25g de amostras foi realizada no Laboratório de Análises e Pesquisas em Alimentos (LAPA) da Universidade de Caxias

do Sul, conforme metodologia AOAC International, método oficial 997.02, sendo os resultados expressos em unidades formadoras de colônias por grama (UFC.g⁻¹).

4.5.3. Avaliação dos filmes após exposição à maçã minimamente processada

Para análise de pH e do teor de sólidos totais, as amostras de maçã foram homogeneizadas em liquidificador, com água destilada na proporção 1/1 m/m e realizada a leitura direta em potenciômetro Digimed DM-22 (Brasil) e gotas desta mistura homogeneizada foram colocadas sobre prisma do refratômetro HANNA HI96801 (EUA) e os resultados expressos em °Brix.

As análises de textura, compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante foram realizadas no Laboratório de Análise de Alimentos do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade de Caxias do Sul.

A determinação da textura das amostras de maçã foi realizada em penetrômetro FT 327, marca EFFEGI (Itália), sendo resultados expressos em libras (Lb).

Para a extração de compostos fenólicos adaptou-se a metodologia descrita por Ceymann *et al.* (2012), onde pesou-se 2,5g da maçã, e adicionou-se 50 mL de metanol com 1% de ácido fórmico. As amostras foram homogeneizadas em ultrassom por 5 min e filtradas.

Para a quantificação dos compostos fenólicos foi utilizado o reagente de Folin-Ciocalteu, 0,5 mL da amostra foram adicionadas a 2,5 mL de Folin-Ciocalteu a 10% e 2,0 mL de Na₂CO₃ a 7,5%. O tubo foi agitado em Vórtex e incubado por 5 min em banho-maria a 50°C. Após 15 min de repouso o complexo azul formado foi quantificado em espectrofotômetro THERMO Geenesys 10S (EUA), com comprimento de onda de 760 nm (Roesler *et al.*, 2007). A concentração de fenólicos foi estimada

correlacionando-se a absorbância das amostras a uma curva padrão realizada a partir de 7 pontos com concentração de 1,56 a 75 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ de ácido gálico, onde o resultado é expresso em mg de equivalentes de ácido gálico. L^{-1} de extrato ou de suco (mg EAG. L^{-1}).

A ação antioxidante das maçãs minimamente processadas em contato com os filmes da mistura polimérica, incorporados ou não de quitosana, foi determinada pela metodologia de determinação de atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS (2,2'-azinobis(3-etilbenztiazolida-6-ácido sulfônico), descrita por Re *et al.* (1999).

Neste método o radical monocatiônico do ABTS é inicialmente gerado por oxidação do ABTS pelo persulfato de potássio (K_2SO_5), originando um cromóforo azul esverdeado, que é reduzido na presença de antioxidantes, provocando uma descoloração. Inicialmente, preparou-se a curva padrão a partir de uma solução de trolox (25 mg em 50 mL de álcool etílico), variando a concentração de 100 μM a 1500 μM e misturando com 3,0 mL de solução do radical ABTS, realizou-se a leitura em espectrofotômetro THERMO Geenesys 10S (EUA) a 734 nm. Posteriormente, obteve-se os extratos da fruta, homogeneizando 25 mg de amostra em metanol e após foi submetido a centrifugação a fim de separar o sobrenadante.

O extrato da fruta foi diluído e transferido 3,0 μL de cada diluição para tubos de ensaio contendo 3,0 mL do radical ABTS, realizou-se a leitura em espectrofotômetro THERMO Geenesys 10S (EUA) a 734 nm e os resultados foram plotados na equação da reta obtida na curva padrão de Trolox, sendo os resultados expressos $\mu\text{MTrolox.g}^{-1}$ da fruta.

A contagem de bolores e leveduras de 25g de amostras foi realizada no Laboratório de Análises e Pesquisas em Alimentos (LAPA) da Universidade de Caxias

do Sul, conforme metodologia AOAC International, método oficial 997.02, sendo os resultados expressos em unidades formadoras de colônias por grama (UFC.g⁻¹).

4.6. Análise instrumental dos resultados

Os resultados das análises instrumentais, realizadas em triplicata, foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e teste Tukey, ao nível de significância de 5%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos da caracterização das matérias-primas, das misturas desenvolvidas e da aplicação em alimentos, são apresentados nesta etapa do estudo.

5.1. Caracterização das matérias-primas

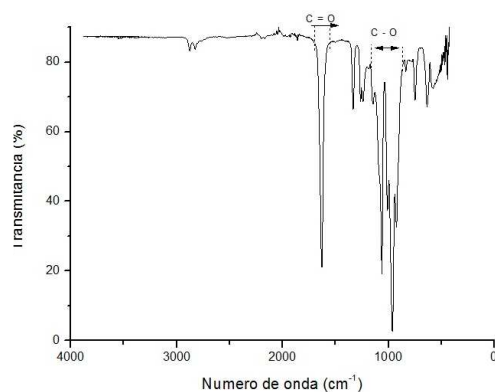
Na Figura 15 são apresentados os espectros de FTIR das bandas de absorção características para cada polímero e suas respectivas atribuições.

Na Figura 15(a) é possível observar as bandas características do PLA estão de acordo com a literatura (QIN, *et al.*, 2010), correspondendo a três bandas atribuídas ao segmento C–CO–O–C. A ausência de uma banda intensa na região 3500 - 3000 cm^{-1} (estiramento do grupamento O-H) é um indicativo de ausência de subprodutos de hidrólise do PLA ou de água no polímero.

Na Figura 15(b) é possível observar que as bandas evidenciadas neste estudo e que caracterizam o EVA encontram-se em 1731 cm^{-1} (do estiramento C=O da carbonila), em 1440 à 1377 cm^{-1} (atribuídas a deformação de CH) e em 1242 e 1020 cm^{-1} , (do estiramento assimétrico e estiramento simétrico de C-O-C) estão de acordo com as observadas no estudo de ALENCAR, (2009).

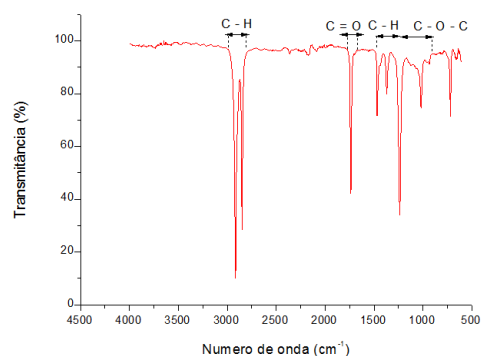
Na figura 15(c), para o PEG, as absorções características apresentam uma banda larga devido aos grupos hidroxila terminais da cadeia do PEG associados por ligações de hidrogênio (4200 cm^{-1}), e uma banda intensa entre 1279 cm^{-1} , devido ao estiramento assimétrico C-O-H (DRUMOND *et al.*, 2004; PILLIN *et al.*, 2006). Foi possível observar a modificação do homopolímero PEG, quando na mistura polimérica com PLA pela diminuição da banda em 3400 cm^{-1} e o aparecimento de bandas entre 1739 cm^{-1} e

1110 cm^{-1} , as quais, de acordo com Drumond *et al.* (2004), são atribuídas ao estiramento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e ao estiramento assimétrico do grupo ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).



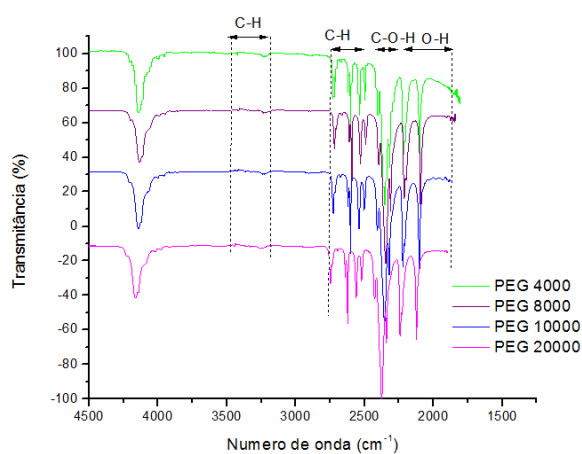
(a)

Região de absorção (cm^{-1})	Atribuição
2995 – 2945	Estiramento C-H (CH_3)
1748	Estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$
1453	Deformação C-H(CH_3)
1181	Estiramento simétrico do CO
1128,e 1043	Estiramento simétrico COC



(b)

Região de absorção (cm^{-1})	Atribuição
3000-2840	Estiramento assimétrico C-H (CH ; CH_2 ou CH_3)
1731	Estiramento $\text{C}=\text{O}$
1440	Deformação assimétrica C-H(CH_2)
1377	Deformação assimétrica C-H(CH_3)
1242	Estiramento assimétrico O-C(O)-C
1020	Estiramento simétrico COC



(c)

Região de absorção (cm^{-1})	Atribuição
4200	Estiramento assimétrico OH
3441	Estiramento assimétrico CH
1464 a 1343	Deformação CH
1430	Deformação O-H
1094	Estiramento C-O

Figura 15 - Espectros no FTIR e atribuições do (a) PLA; (b) EVA e (c) PEG.

As bandas de quitosana identificadas neste estudo são similares as observadas nos estudos de Beppu *et al.* (1999) e são apresentadas na Figura 16.

Para a quitosana, é possível observar a presença de hidroxilas (estiramento O-H) nas bandas na região de 3400 cm^{-1} , vibração de deformação a 1654 cm^{-1} (N-H) e 1380 cm^{-1} (C-H do grupo CH_3) referente ao grupo amina primária e a presença de estiramento vibracional de álcool primário a 1068 cm^{-1} , estando de acordo com Beppu *et al.* (1999).

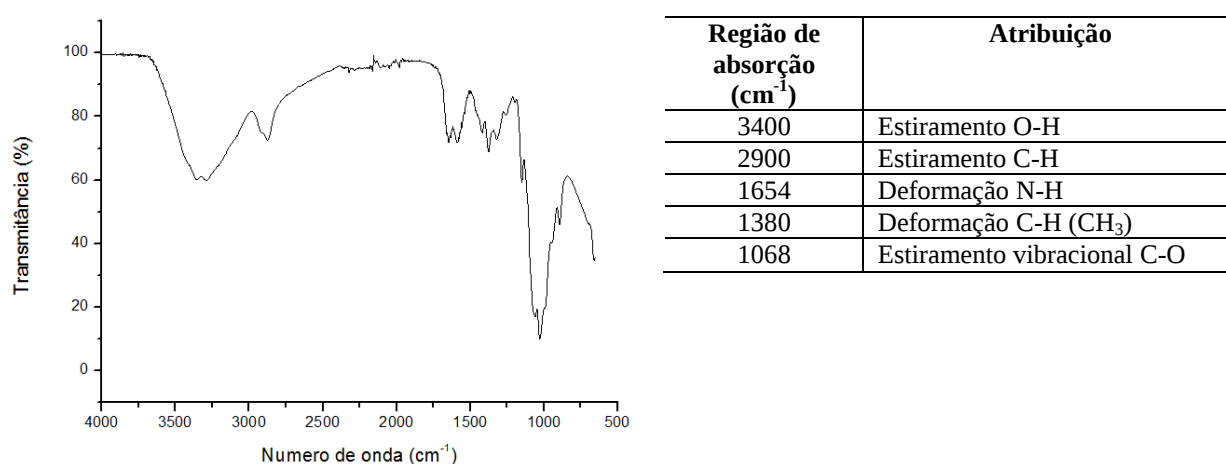


Figura 16 - Espectros no FTIR e atribuições da quitosana.

A Figura 17 apresenta os termogramas por TGA do PLA, EVA e do PEG com diferentes massas molares e da quitosana.

O PLA apresentou um único evento de perda de massa com *Tonset* de $339,4^\circ\text{C}$, temperatura onde a velocidade de degradação é máxima (*Tmáx*) em $356,3^\circ\text{C}$ e *Tendset* de $374,6^\circ\text{C}$, com perda de 96,5% em massa. Este evento também foi observado nos estudos de Zhao *et al.* (2010) e Brambilla (2013).

O EVA apresentou dois eventos de perda de massa, o primeiro em *Tonset* de $332,7^\circ\text{C}$, *Tmáx* em $343,5^\circ\text{C}$ e *Tendset* de $358,3^\circ\text{C}$, com perda de 10,5%. Esta etapa de decomposição é atribuída à desacetilação, com a eliminação de ácido acético, conforme estudos de Alencar (2009) e Zanetti *et al.* (2001). O segundo evento de perda de massa

apresenta *Tonset* em 456,0°C, *T_{máx}* em 465,3°C e *Tendset* de 484,9°C, com perda de 92,2%, correspondendo a degradação da parte olefínica do copolímero (C-C e C-H) liberando voláteis de natureza aromática e alifática, CO₂ e H₂O, considerações descritas no estudo de Alencar (2009) e Rimez *et al.*(2008).

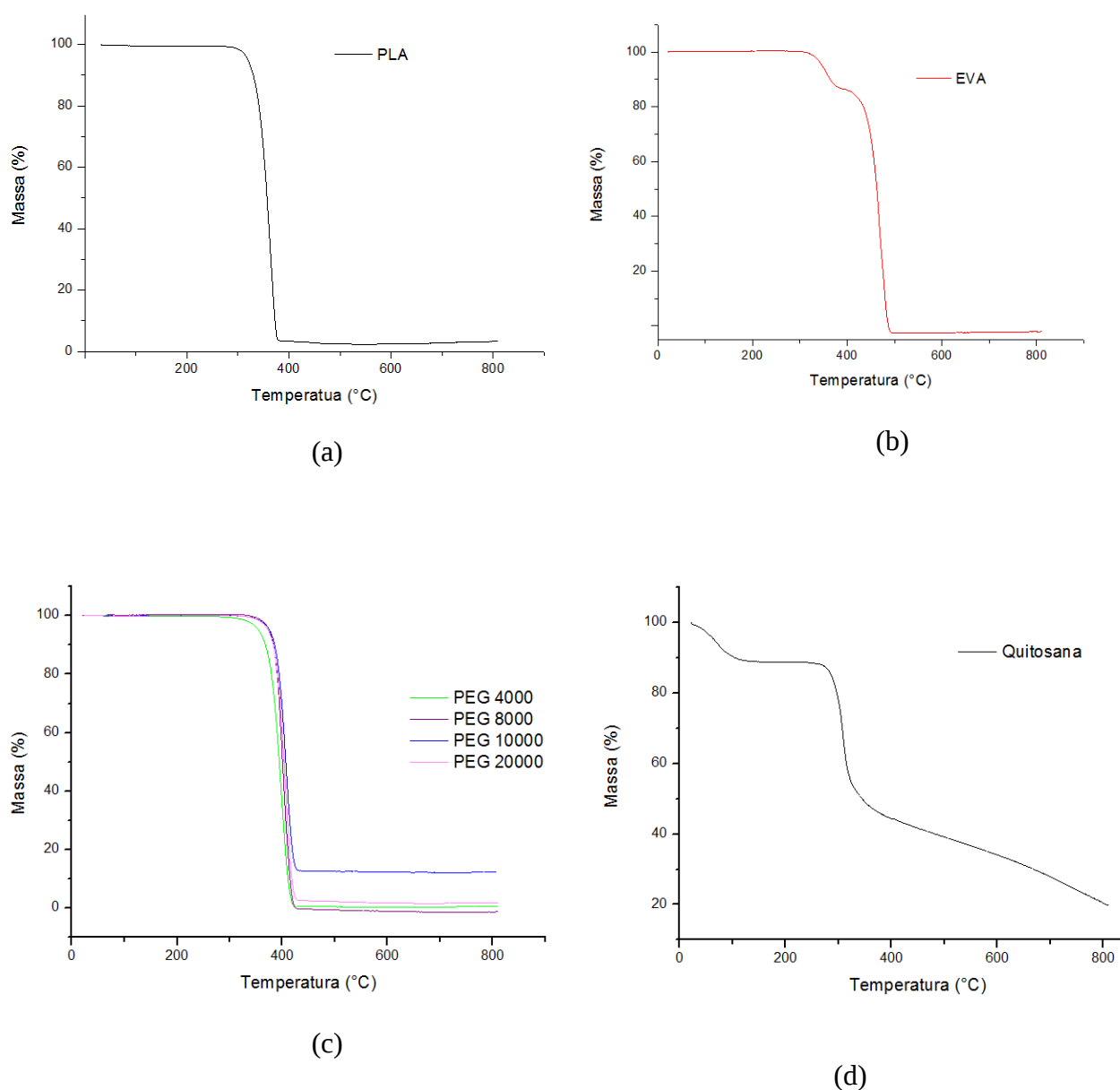


Figura 17 – Termograma por TGA de (a) PLA, (b) EVA, (c) PEG de massas molares 4000, 8000, 10000 e 20000 e (d) quitosana.

Os diferentes PEG avaliados apresentaram um único evento de perda de massa, contudo, com o aumento da massa molar, constatou-se um deslocamento da temperatura *Tonset* para valores superiores, de 376,6°C para 388,5°C. Quanto maior a massa molar média do polímero, isto é, quanto maior o comprimento da molécula a ser movimentada, tende a reduzir o volume livre e aumentar a possibilidade de entrelaçamentos entre cadeias e por consequência, requer maior energia para a movimentação molecular (CANEVAROLO, 2006). Este único evento de perda de massa foi observado nos estudos de Hassouna *et al.* (2011), para massa molar 400 g.mol⁻¹.

A quitosana apresentou três eventos de perda de massa, o primeiro em *Tonset* de 45,5°C, *Tmáx* em 68,0°C e *Tendset* de 95,4°C, com perda de 10,2%, este primeiro estágio de perda de massa foi atribuído a evaporação da água da quitosana. O segundo evento de perda de massa apresenta *Tonset* em 295,5°C, *Tmáx* em 306,5°C e *Tendset* de 317,9°C, com perda de 44,0%, correspondendo a decomposição e separação das cadeias moleculares da quitosana, conforme descrito no estudo de Kaya *et al.*, (2014) com esta separação das cadeias há mais grupos laterais para interagir com metais e outros compostos oxidantes, favorecendo a função quelante de íons metálicos da quitosana (FAI *et al.*, 2008). O terceiro estágio de perda de massa apresenta *Tonset* em 317,9°C, *Tmáx* em 321,3°C e *Tendset* de 342,6°C, com perda de 29,6%, correspondendo a degradação do grupo -CH₂OH da quitosana (MARTÍNEZ-CAMACHO *et al.*, 2010).

Os valores de perda de massa e as temperaturas fornecidas no termograma, correspondendo ao ponto de junção de tangentes as curvas de início (*Tonset*) e de final do evento térmico (*Tendset*) para os polímeros PLA, EVA, PEG e quitosana são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Temperaturas por TGA de eventos de perda de massa das matérias-primas

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa (%)
PLA	339,4	356,3	374,6	96,5
EVA (1º evento)	332,7	343,5	358,3	10,5
EVA (2º evento)	456,0	465,3	484,9	92,2
PEG 4000	376,6	394,2	412,7	99,0
PEG 8000	387,2	400,4	413,2	99,8
PEG 10000	388,5	404,5	419,9	87,5
PEG 20000	388,5	402,8	417,9	97,9
Quitosana (1º evento)	45,5	68,0	95,4	10,2
Quitosana (2º evento)	295,5	306,5	317,9	44,0
Quitosana (3º evento)	317,9	21,35	342,6	29,6

T_{onset} – temperatura fornecida no termograma, correspondendo ao ponto de junção de tangentes as curvas, início do evento térmico.

T_{máx} – temperatura onde a velocidade de degradação é máxima.

T_{endset} – temperatura fornecida no termograma, correspondendo ao ponto de junção de tangentes as curvas, final do evento térmico.

A Tabela 3 apresenta os resultados das temperaturas características, entalpias e índice de cristalinidade das amostras do PLA, EVA, PEG 4000, PEG 8000, PEG 10000 e PEG 20000. O índice de cristalinidade (Xc) da matriz polimérica foi calculado a partir da entalpia de fusão, lida no DSC, na primeira corrida.

Tabela 3 – Transições e características térmicas das matérias-primas do estudo

Amostras	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J.g ⁻¹)	X _c (%)
PLA	60,4	95,2	20,7	169,8	51,1	32,4
EVA	- 40,0 à - 20,0 ¹	-	-	89,9	14,8	21,8
PEG 4000	- 70,0 à - 81,0 ²	-	-	50,7	167,2	80,9
PEG 8000	- 70,0 à - 81,0 ³	-	-	52,7	139,4	67,0
PEG 10000	- 70,0 à - 81,0 ⁴	-	-	57,0	162,9	80,3
PEG 20000	- 70,0 à - 81,0 ⁵	-	-	53,5	133,1	64,0

¹ - STARK & JAUNICH, 2011.

^{2 a 5} – PILLIN *et al.*, 2006.

Para o PLA foram constatadas três transições: a transição vítrea (T_g) em 60,4°C, um evento exotérmico em 95,2°C e a temperatura de fusão cristalina (T_m) em 169,8°C, assim, constatou-se que estes valores de transições do PLA encontram-se próximos aos valores da literatura, pois segundo Garlotta, (2002), o PLA apresenta T_g de 50° à 60°C, temperatura de cristalização à frio (T_{cc}) de 127°C e T_m de 130 a 180°C sendo a cristalinidade variando entre 0 à 40%.

De acordo com Qin *et al.* (2010), o PLA apresentou evento de transição vítrea, em seguida um evento exotérmico que representa uma taxa de cristalização a frio (T_{cc}) onde o polímero ganha calor sem mudar de fase. Com o aumento de temperatura, essa energia é liberada ocorrendo uma reorganização em sua estrutura até o momento no qual ocorre um evento endotérmico, causado pela mudança de fase (fusão) do polímero.

Na análise do EVA não foi possível a verificação da T_g devido a esta se apresentar em valores negativos entre -40 e -20°C (STARK & JAUNICH, 2011). Observou-se um evento endotérmico que representa a temperatura de fusão em 89,9°C e índice de cristalinidade de 21,8%, valores também observados nos estudos de Stark & Jaunich (2011).

O PEG 4000 apresentou T_m de 50,7°C e índice de cristalinidade de 80,9%. Com o aumento da massa molar constatou-se que o PEG 10000 apresentou cristalinidade similar ao PEG 4000, entretanto quando comparado ao PEG 20000 e ao PEG 8000 houve uma redução no grau de cristalinidade para 64 e 67%, respectivamente. De acordo com Canevarolo (2006), com o aumento da massa molar a cristalinidade pode ser reduzida, devido ao entrelaçamento das cadeias poliméricas, dificultando a mobilidade para formar cristais. A exceção da leitura foi com o PEG 10000 que apresentou cristalinidade similar ao PEG 4000.

Segundo Pillin *et al.* (2006) a Tg do PEG varia entre -70 à -81°C, contudo não foi possível visualizar neste estudo pelas temperaturas propostas no ensaio.

A análise de DSC da quitosana, apresentado na Figura 18 mostrou uma transição endotérmica entre 50 e 100°C, devido a perda de umidade do polissacarídeo. Segundo Ganji *et al.* (2008) um pico exotérmico pode ser caracterizado em 340°C para a quitosana, atribuído a degradação do grupo amina da quitosana, não apresentado neste estudo. Embora a quitosana tenha regiões cristalinas, não foi possível observar a Tg devido a forte ligação inter e intramolecular de hidrogênio. Este comportamento é frequentemente observado em diversos polissacarídeos, tais como celulose e derivados da quitina, segundo Ganji *et al.* (2008). Os autores indicam que a quitosana é um polímero semicristalino, com fortes ligações de hidrogênio intramoleculares e possui uma fase amorfa rígida devido às suas unidades heterocíclicas. Quando aquecida dentro de um determinado intervalo de temperatura, abaixo da sua temperatura de decomposição, a variação do fluxo de calor correspondente à variação do volume específico perto da Tg é pequena para ser detectado por DSC.

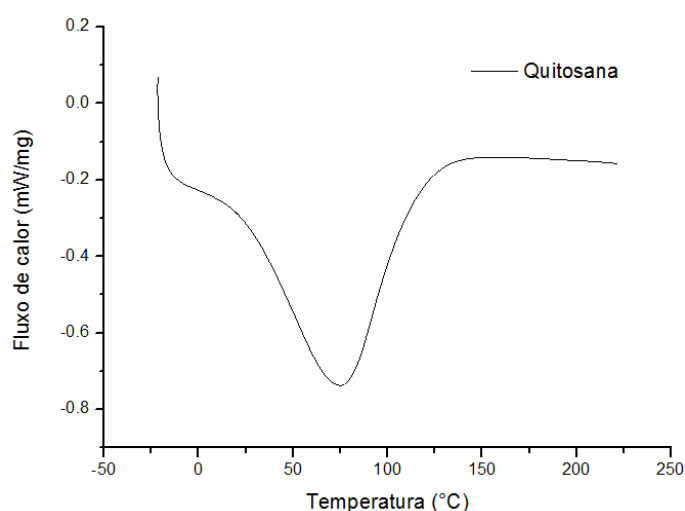


Figura 18 – Termograma no DSC da quitosana.

5.2. Caracterização das misturas poliméricas das Etapas 1 e 2

Os resultados das propriedades morfológicas por MEV das amostras PLA, EVA, PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000 são apresentados na Figura 19, com magnitude original de 2000x.

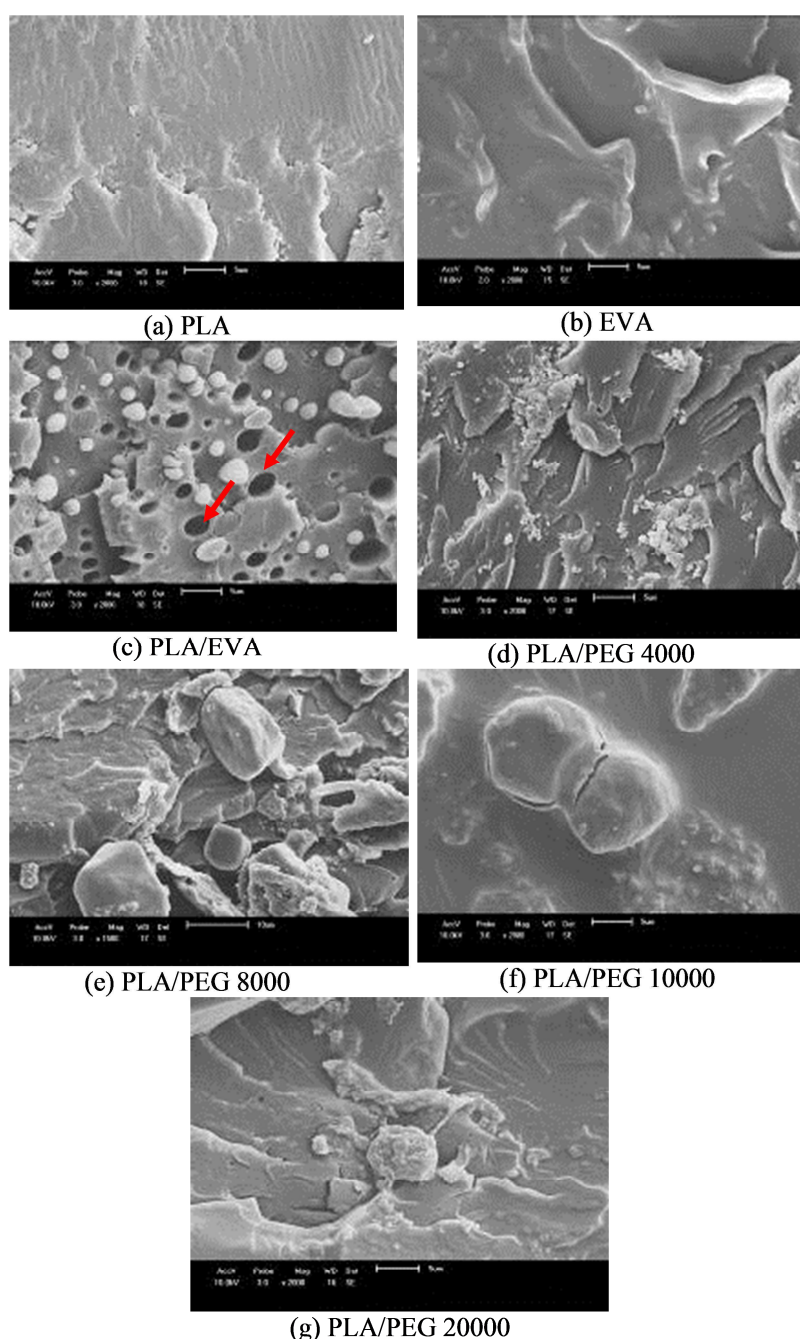


Figura 19 - Micrografias no MEV da fratura criogenica a partir de corpos de prova de flexão com magnitude original de 2000x (a) PLA, (b) EVA, (c) PLA/EVA, (d) PLA/PEG 4000, (e) PLA/PEG 8000, (f) PLA/PEG 10000, (g) PLA/PEG 20000.

A morfologia do PLA e do EVA exibem superfícies com algumas saliências, similares a morfologia observada também em outros trabalhos (SUNGSANIT *et al.*, 2010; MA *et al.*, 2012).

A mistura PLA/EVA apresenta domínios de EVA na matriz do PLA caracterizando a imiscibilidade da mistura. Esta porosidade apresentada pela amostra (indicada por setas na cor vermelho) se deve, provavelmente, devido à separação de fases. Esta característica também foi evidenciada nos estudos de Ma *et al.* (2012), onde as partículas dispersas de EVA apresentaram domínios escuros sobre a matriz de PLA.

Para as misturas PLA/PEG percebe-se alteração da superfície do PLA com a presença do PEG 4000, aparentando que estas misturas apresentam um caráter mais homogêneo com miscibilidade parcial. Nos estudos de Sungsanit *et al.* (2010), foi observado que as misturas PLA/PEG eram miscíveis em 5 e 10% em massa de conteúdo de PEG, com massa molar 1000 g.mol^{-1} .

A Figura 20 apresenta os espectros no FTIR do PLA e das misturas poliméricas do estudo.

Nos espectros da Figura 20(a) foi observado para a mistura polimérica PLA/EVA a presença de bandas na região próxima a 3000 cm^{-1} , comparado ao PLA, que ocorre pela presença do EVA e por ligações preferenciais C-H nesta região. Observou-se um aumento da banda de absorção em 1748 cm^{-1} devido ao estiramento C=O da carbonila presente no EVA (MOURA *et al.*, 2012).

Nas misturas poliméricas de PLA/PEG, apresentadas na Figura 20(b), o uso do polietilenoglicol possibilitou a visualização de uma banda de maior intensidade, comparado ao PLA, na região próxima a 3000 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento C-H do PEG, além disso, as bandas de absorção em 1748, 1453 e 1181 cm^{-1} foram ligeiramente deslocadas a um número de onda menor, mostrando a forte interação

intermolecular e boa compatibilidade molecular entre PEG e PLA. Este comportamento também foi observado nos estudos de Choi *et al.* (2013).

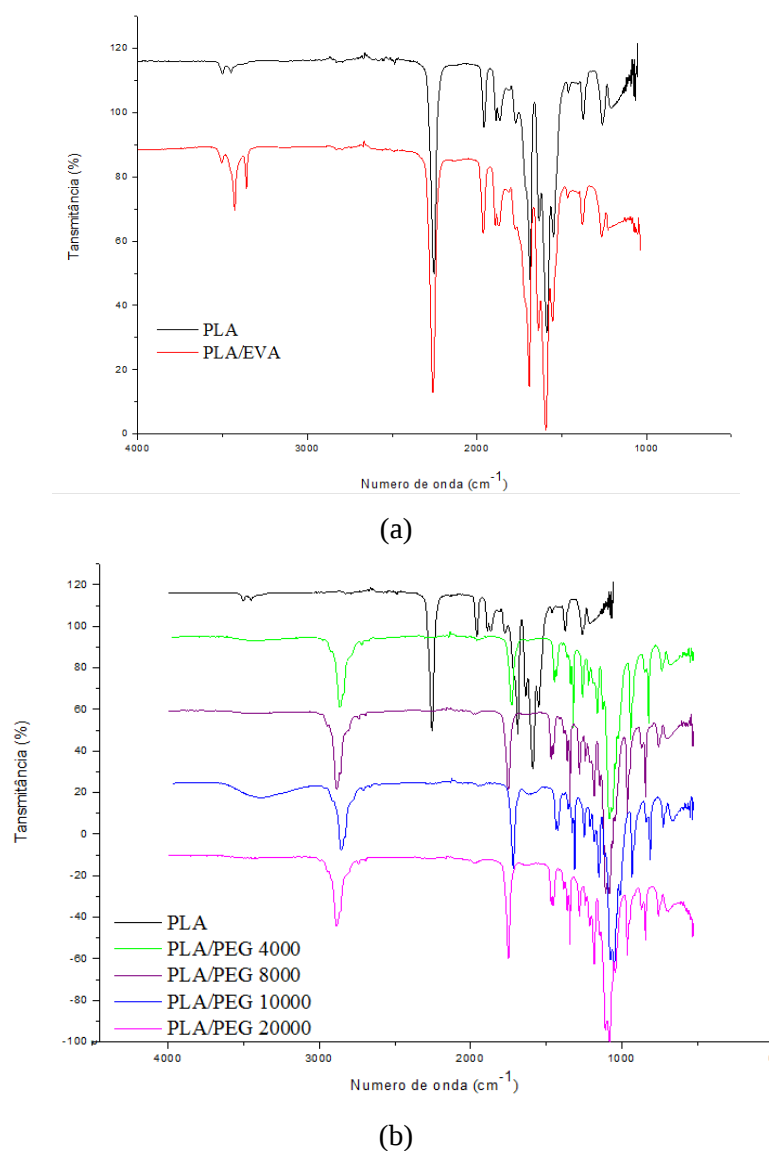
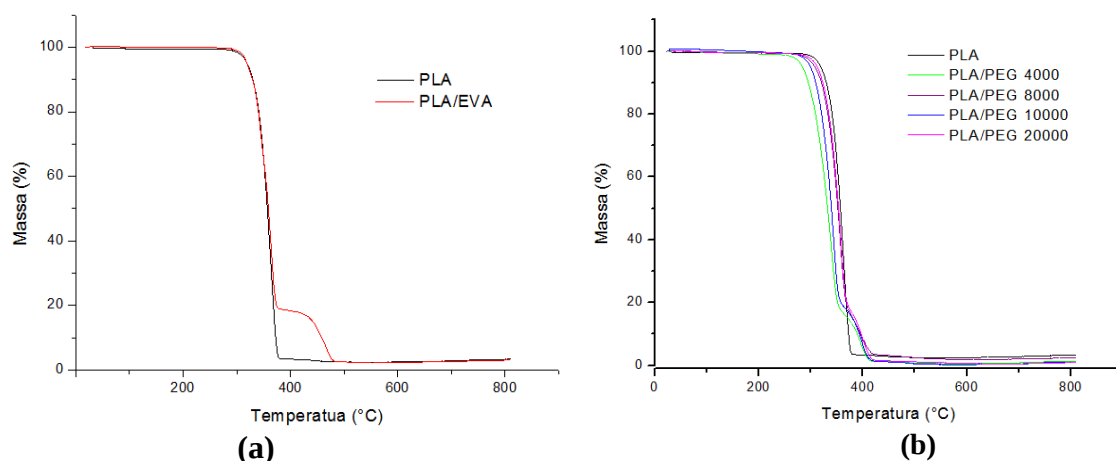


Figura 20 - Espectros no FTIR do (a) PLA e da mistura polimérica PLA/EVA e (b) PLA e das misturas poliméricas PLA/PEG 4000; PLA/PEG 8000; PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000.

A Figura 21 apresenta os termogramas do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000 e os resultados de *Tonset*, *Tendset* e perda de massa para as amostras.

Em todas as misturas poliméricas do estudo constatou-se a presença de dois eventos de perda de massa atribuídos a reações que ocorrem com os componentes individuais, PLA e EVA [Figura 21(a)] e PLA e PEG [Figura 21(b)].



Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa (%)
PLA	339,4	356,3	374,6	96,5
PLA/EVA (1º evento)	337,7	354,1	371,4	80,7
PLA/EVA (2º evento)	453,3	463,5	476,3	11,4
PLA/PEG 4000 (1º evento)	310,2	326,9	349,5	81,4
PLA/PEG 4000 (2º evento)	394,6	400,5	408,1	7,9
PLA/PEG 8000 (1º evento)	331,7	347,8	366,0	82,5
PLA/PEG 8000 (2º evento)	392,9	403,5	410,0	7,6
PLA/PEG 10000(1º evento)	322,4	334,9	352,0	82,5
PLA/PEG 10000 (2º evento)	390,2	402,1	408,9	8,2
PLA/PEG 20000 (1º evento)	334,5	348,8	365,6	82,3
PLA/PEG 20000 (2º evento)	402,2	407,4	414,7	6,5

T_{onset} – temperatura fornecida no termograma, correspondendo ao ponto de junção de tangentes as curvas, início do evento térmico

T_{máx} – temperatura onde a velocidade de degradação é máxima

T_{endset} – temperatura fornecida no termograma, correspondendo ao ponto de junção de tangentes as curvas, final do evento térmico

Figura 21 - Termogramas no TGA do (a) PLA e PLA/EVA e (b) PLA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000 e resultados de perda de massa, Tonset e Tendset das amostras.

Em relação à mistura PLA/EVA, o primeiro evento de perda de massa do EVA ocorreu em temperaturas intermediárias as do PLA e do EVA, atribuída à decomposição

dos componentes individuais e rompimento dos grupos acetato do EVA (ALENCAR, 2009) e no segundo evento constatou-se que houve um aumento na temperatura *Tonset* de 356,3°C para o PLA e 463,5°C para a mistura PLA/EVA, este comportamento também foi observado nos estudos de Moura *et al.* (2012) para mistura de 60% em massa de EVA e 40% em massa de PLA, sendo associado a quantidade de polímero enxertado presente na amostra e a sua estrutura de ramificação, o que parece contribuir para o aumento da estabilidade térmica.

Constatou-se que para as misturas PLA/PEG houve redução na *T_{máx}* quando comparado ao PLA, esta diminuição na estabilidade térmica do PLA foi observada nos estudos de Hassouna *et al.* (2011) e pode ser creditada aos produtos de degradação de PEG, gerados quando a temperatura inicial de degradação é alcançada, bem como a reação entre a terminação hidroxila de PEG e PLA. Além disso, observou-se que a amostra de PEG de menor massa molar apresentou a menor *T_{máx}*, devido à energia necessária para degradar ser inferior para menores massas molares.

A Figura 22 apresenta termogramas no DSC das amostras PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG8000, PLA/PEG10000 e PLA/PEG20000 e as temperaturas características, entalpias e índice de cristalinidade das amostras do estudo.

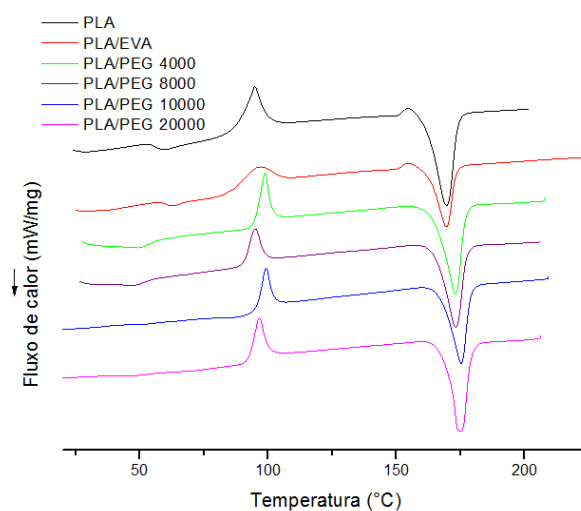
Para o cálculo do índice de cristalinidade da mistura (*X_{cm}*) utilizou-se as Equações 4 e 5.

$$X_{cm \text{ PLA/EVA}} = m X_{CPLA} + n X_{CEVA} \quad \text{Equação 4}$$

$$X_{cm \text{ PLA/PEG}} = m X_{CPLA} + n X_{CPEG} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo o índice de cristalinidade da mistura (*X_{cm}*) em %, *X_{CPLA}* é o índice de cristalinidade do PLA, *X_{CEVA}* é o índice de cristalinidade do EVA, *X_{CPEG}* é o índice de

cristalinidade do PEG nas diferentes massas molares, m é o % de PLA na mistura e n é o % de EVA e PEG na mistura.



Amostras	Tg (°C)	Tcc (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	Tm (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	Xc (%)
PLA	60,4	95,2	20,7	169,8	51,1	32,4
PLA/EVA	62,5	97,3	16,1	169,5	31,2	30,3
PLA/PEG 4000	44,2	94,5	15,9	172,1	45,8	42,1
PLA/PEG 8000	43,7	92,5	12,8	170,5	41,2	39,3
PLA/PEG 10000	42,8	93,5	13,1	175,7	37,9	42,0
PLA/PEG 20000	40,0	90,3	15,5	175,5	43,6	38,7

Figura 22 - Termogramas no DSC do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000, características térmicas e índice de cristalinidade das amostras.

Avaliando a mistura PLA/EVA, foi constatado um deslocamento na Tg para valores superiores e pequenas alterações na temperatura de fusão e grau de cristalinidade, quando comparado aos componentes individuais, pois devido à imiscibilidade entre EVA e PLA, os polímeros mantiveram suas propriedades térmicas. A diminuição do grau de cristalinidade desta mistura pode ser relacionado com as reações de transesterificação, a partir das quais resultam em ligações covalentes entre os segmentos de PLA e de EVA, levando a uma menor regularidade da estrutura molecular. A ocorrência de reações de transesterificação leva a alterações de estruturas

moleculares dos poliésteres, que promove mudanças de cristalinidade (MOURA *et al.*, 2012).

Em relação as amostras de PLA/PEG, estas apresentaram um deslocamento a valores menores da temperatura de transição vítrea quando comparadas ao PLA, atestando que o PEG apresentou efeito plastificante, aumentando a mobilidade da cadeia polimérica, conforme estudos de Pillin *et al.* (2006) e Sungsanit *et al.* (2010). Nas misturas poliméricas de PLA e PEG, observou-se, também que o valor da Tg situou-se ponderado entre os valores das Tg apresentados pelos homopolímeros individuais.

A Tabela 4 apresenta as temperaturas de deflexão térmica (HDT) do PLA e das misturas poliméricas do estudo.

Tabela 4 - Ensaios de HDT das amostras PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000

Amostras	HDT (°C)
PLA	52,1 ± 0,3
PLA/EVA	49,2 ± 0,4
PLA/PEG 4000	34,1 ± 0,3
PLA/PEG 8000	32,6 ± 0,6
PLA/PEG 10000	35,4 ± 0,3
PLA/PEG 20000	34,9 ± 0,5

Avaliando os resultados de HDT das amostras PLA/EVA, PLA/PEG foi possível constatar que tanto o EVA como o PEG diminuíram a estabilidade térmica do PLA sendo mais evidente para o PEG onde se observou a redução da temperatura de deflexão térmica de 52,1°C do PLA puro para 32,6°C para a amostra PLA/PEG 8000.

As propriedades mecânicas das misturas foram avaliadas por resistência à flexão e por resistência ao impacto e encontram-se apresentadas na Tabela 5.

Constatou-se redução na resistência à flexão das misturas com o emprego do EVA e do PEG, sendo mais evidente com o emprego de PEG, visto que a resistência à flexão reduziu 54,8% para a mistura PLA/PEG 8000, enquanto que para a mistura de PLA/EVA a resistência à flexão também foi reduzida 13,7%, quando comparadas a PLA.

Tabela 5 - Resistência à flexão e modulo de elasticidade na flexão das amostras PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000, PLA/PEG 20000

Amostras	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PLA	60,8 ± 3,6	3354,7 ± 288,8
PLA/EVA	52,5 ± 1,2	2393,0 ± 74,8
PLA/PEG 4000	33,1 ± 3,5	1272,6 ± 170,6
PLA/PEG 8000	27,5 ± 0,5	1069,8 ± 69,8
PLA/PEG 10000	28,3 ± 1,1	1084,8 ± 53,0
PLA/PEG 20000	28,1 ± 1,0	1052,6 ± 60,3

O PLA moldado por injeção pode apresentar-se quase totalmente amorfo devido à lenta cinética de cristalização deste material, o que resulta em peças com baixa tenacidade (PEREIRA & MORALES, 2014). As misturas poliméricas de PLA com PEG e PLA com EVA podem influenciar na rigidez do PLA reduzindo a fragilidade do mesmo.

Em relação à resistência à flexão, o polímero polietileno de alta densidade (HDPE) apresenta valor de 18,0 MPa (MORAIS *et al.*, 2013), enquanto que a amostra de PLA/EVA apresentou valor de 52,5 MPa e as amostras de PLA/PEG apresentaram valores de tensão na força máxima entre 33,1 à 28,1 MPa, sendo assim, as amostras do estudo apresentaram resultados de resistência à flexão superiores ao polímero (HDPE) comumente utilizado no mercado de embalagens para alimentos.

Em relação ao módulo de elasticidade, observou-se a redução na mistura de PLA/EVA de 28,7% quando comparada ao PLA puro. As misturas poliméricas PLA/PEG apresentaram uma redução no valor do módulo de elasticidade de 68,6% para o PLA/PEG 20000 quando comparadas ao PLA. A redução no módulo de elasticidade e na resistência à flexão é atribuída, segundo estudos de Ma *et al.* (2012) e Byun *et al.* (2010), a diminuição de rigidez molecular da mistura e consequente aumento na capacidade de deformação do polímero, propriedade esta de interesse para a produção de embalagens.

Os resultados dos ensaios para a deformação na ruptura dos corpos de prova encontram-se apresentados na Figura 23.

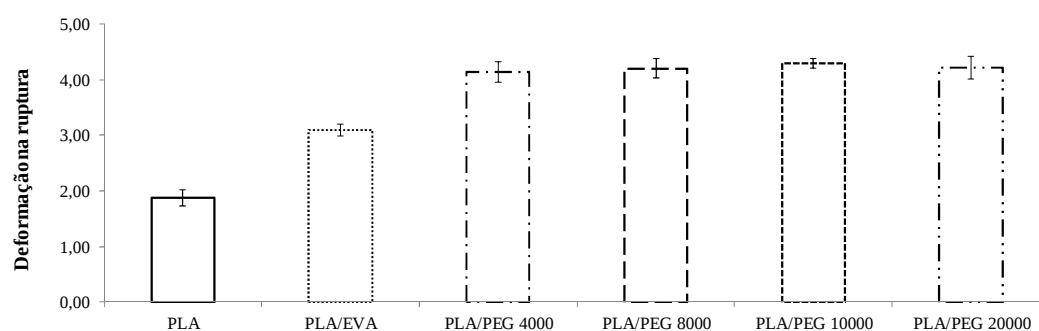


Figura 23 – Deformação na ruptura em ensaio de resistência à flexão das amostras PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000, PLA/PEG 20000.

Na análise de deformação na ruptura observou-se que houve um aumento de 65,8% para amostra de PLA/EVA, 121,4% para amostra de PLA/PEG 4000, 124,6% para a amostra de PLA/PEG 8000, 129,9% para amostra de PLA/PEG 10000 e de 127,3% para a amostra de PLA/PEG 20000, quando comparadas a amostra de PLA. Este comportamento foi também observado nos estudos de Ma *et al.* (2012) para misturas de PLA/EVA, sendo relacionado a perda de cristalinidade da mistura PLA/EVA quando comparada ao PLA que influencia na diminuição de dureza do material. Para as misturas de PLA/PEG, este comportamento também foi observado nos

estudos de Pillin *et al.* (2006) e foi atribuído a massa molar do polímero, ou seja, quanto maior for a massa molar do polímero maior será o aumento na propriedade de deformação na ruptura.

Os resultados de resistência ao impacto dos corpos de prova encontram-se apresentados na Figura 24, sendo observado nos ensaios, um aumento na resistência ao impacto de 29,8% na mistura polimérica PLA/EVA.

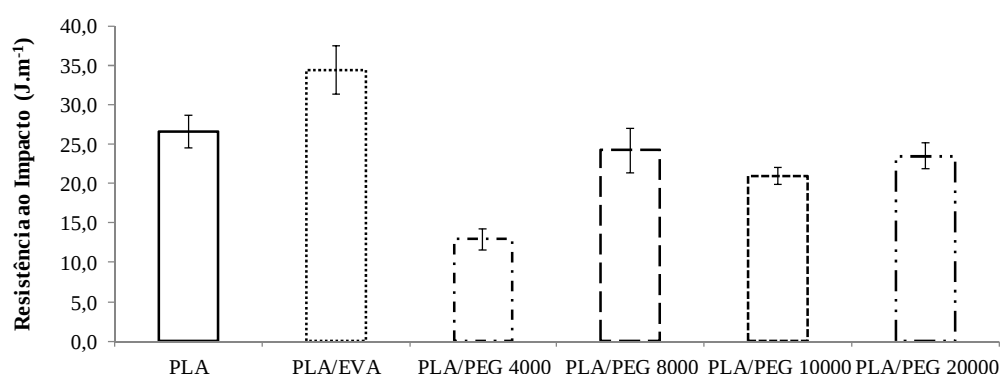


Figura 24 - Resistência ao impacto das amostras das amostras PLA/EVA, PLA/PEG 4000, PLA/PEG 8000, PLA/PEG 10000 e PLA/PEG 20000.

Como uma consequência da natureza elastomérica de EVA, a mistura de PLA/EVA apresentou diminuição da resistência à flexão e módulo de elasticidade. Em contraste, a resistência ao impacto aumentou com a adição do mesmo. Isto também foi observado nos estudos de Ma *et al.* (2012), quando utilizado acima de 15 % em massa de EVA na mistura com PLA.

Segundo Bianchi *et al.* (2005) e Gehlen (2010), à medida que o teor de acetato de vinila aumenta, as propriedades do EVA tornam-se mais próximas ao dos elastômeros. Para a tenacificação de um polímero incorpora-se um polímero com aspecto elastomérico como uma segunda fase dispersa. A fase elastomérica concentra e/ou absorve tensões, provocando uma alteração do estado de tensão da fase matricial e uma intensa deformação plástica, melhorando assim a resistência ao impacto do material (MORAIS *et al.*, 2013).

Nas amostras de misturas de PLA/PEG houve uma redução na resistência ao impacto, na mistura PLA/PEG 4000 de 51,4%, na mistura PLA/PEG 8000 de 8,7%, na mistura PLA/PEG 10000 de 21,3% e na mistura PLA/PEG 20000 de 11,5% quando comparadas ao PLA. Este decréscimo na resistência ao impacto também foi observado nos estudos de Sungsanit *et al.* (2010), quando utilizado de 15-20% de PEG na mistura com PLA, sendo que esta diminuição foi atribuída a separação de fase do PEG.

As Etapas 1 e 2 possibilitaram melhorar as características das misturas desenvolvidas, tais como processabilidade e resistência ao impacto, características essas fundamentais para o desenvolvimento de embalagens a base de PLA. O EVA, em mistura com PLA, permitiu a obtenção de misturas imiscíveis, contudo domínios elastoméricos na matriz rígida do PLA promoveram um aumento na resistência ao impacto das misturas. O polietilenoglicol propiciou o desenvolvimento de misturas parcialmente miscíveis com PLA ao mesmo tempo em que melhorou a propriedade de deformação, facilitando o processamento do PLA, desta forma o PEG massa molar 20000 g.mol⁻¹ foi o polímero escolhido para ser submetido a Etapa 3, devido a temperatura de transição vítrea ter sido deslocada a um menor valor, aumentando a mobilidade da cadeia polimérica, além disso reduziu o módulo de elasticidade, tornando o material mais flexível e aumentou a resistência ao impacto, o que proporcionou uma melhoria na tenacidade do PLA como proposto neste estudo.

Na Etapa 3 a mistura PLA/EVA foi mantida na proporção 80/20, em % em massa, e o PEG de massa molar 20000 g.mol⁻¹ foi acrescido a esta composição, em 10 e 20 partes por cem da mistura (pcr) de (80/20) de PLA/EVA.

5.3. Caracterização das misturas poliméricas da Etapa 3

Os resultados das propriedades morfológicas por MEV das amostras PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG são apresentados na Figura 25.

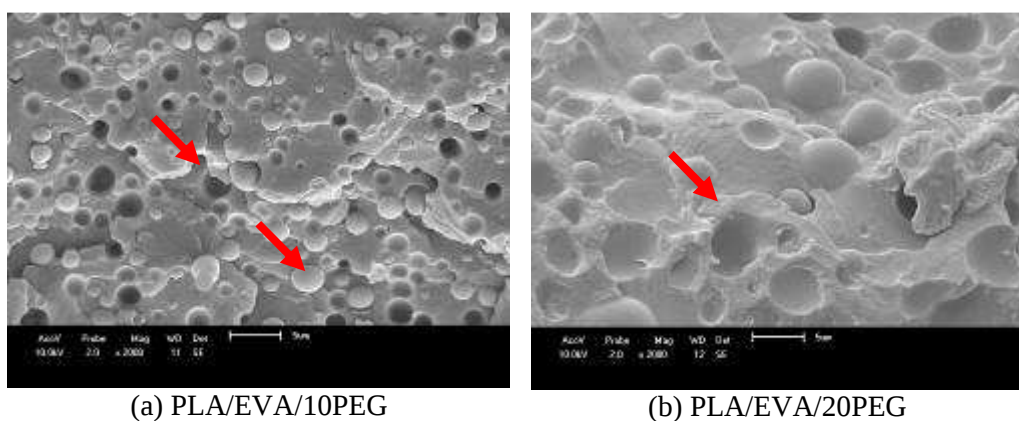


Figura 25 - Micrografias no MEV da fratura criogênica a partir de corpos de prova de flexão com magnitude original de 2000x (a) PLA/EVA/10PEG, (b) PLA/EVA/20PEG.

As misturas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG apresentaram domínios de EVA, porosidade, na matriz do PLA caracterizando a imiscibilidade da mistura, evidenciado também nos estudos de Ma *et al.* (2012). Na mistura PLA/EVA/20PEG não foi possível observar a presença de PEG na superfície, isto pode ser explicado pela interação entre o PLA e o PEG em 20 partes por cem da mistura PLA/EVA apresentando caráter mais homogêneo e miscibilidade entre estes dois polímeros.

A Figura 26 apresenta os espectros no FTIR do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG.

Nos espectros da Figura 26 foi observado para as misturas PLA/EVA/PEG a formação de bandas na região abaixo de 3000 cm^{-1} , que ocorre por ligações preferenciais C-H devido a presença do EVA (MOURA *et al.*, 2012) e as bandas de absorção em 1800 cm^{-1} foram deslocadas a um número de onda menor, deslocamento atribuído a interação entre PEG e PLA (CHOI *et al.*, 2013).

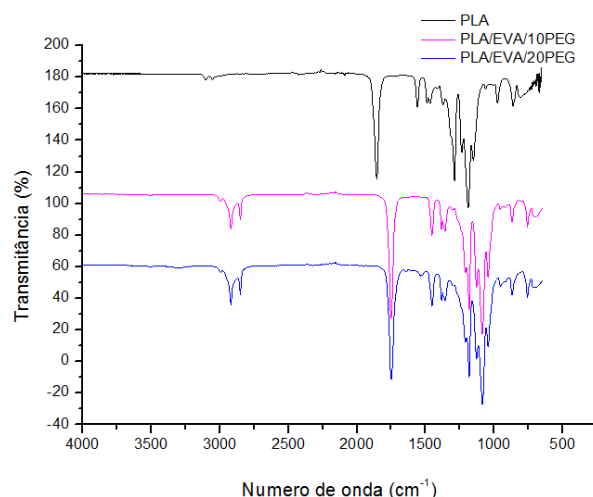
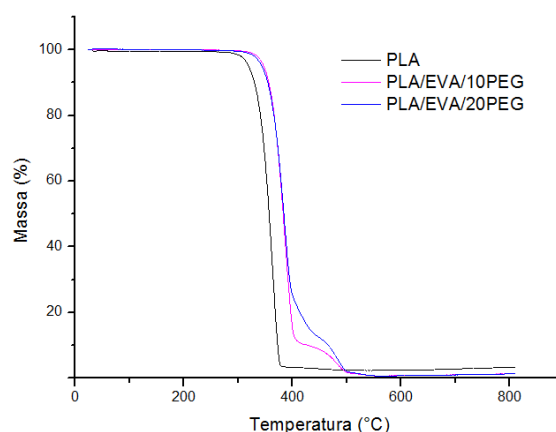


Figura 26 - Espectros no FTIR de PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG.

A Figura 27 apresenta os termogramas por TGA do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG e apresenta os resultados de perda de massa e as T_{onset} e T_{endset} para as amostras.



Amostras	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)
PLA	339,4	356,3	374,6	96,5
PLA/EVA/10PEG (1º evento)	363,7	380,5	399,5	87,7
PLA/EVA/10PEG (2º evento)	471,6	480,6	495,2	6,1
PLA/EVA/20PEG (1º evento)	363,7	377,6	395,0	74,6
PLA/EVA/20PEG (2º evento)	423,5	428,0	433,8	4,7
PLA/EVA/20PEG (3º evento)	471,9	484,0	494,5	7,2

T_{onset} – temperatura fornecida no termograma, correspondendo ao ponto de junção de tangentes as curvas, início do evento térmico

$T_{máx}$ – temperatura onde a velocidade de degradação é máxima

T_{endset} – temperatura fornecida no termograma, correspondendo ao ponto de junção de tangentes as curvas, final do evento térmico

Figura 27 - Termogramas no TGA do PLA, das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG e perda de massa, T_{onset} e T_{endset} das amostras.

Nas misturas poliméricas do estudo constatou-se a presença de dois eventos de degradação devido a degradação dos componentes individuais isso com a presença de 10 pcr de PEG, e três eventos para 20 pcr de PEG nas misturas com PLA/EVA.

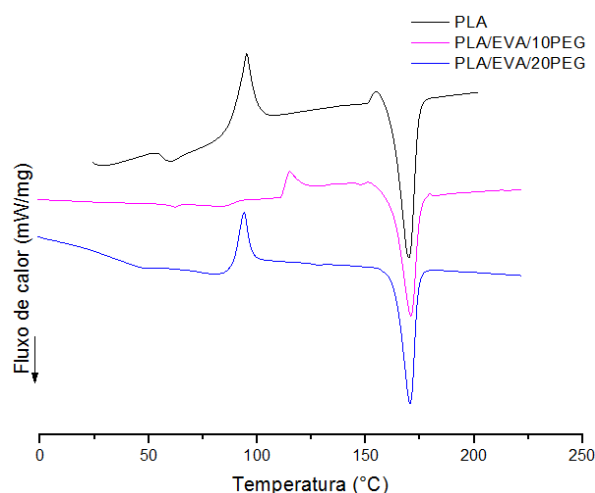
Constatou-se na Figura 27 que houve influência do percentual de PEG na degradação térmica da matriz de PLA, sendo que para as misturas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG o primeiro e o segundo evento de perda de massa ocorre em temperaturas superiores as do PLA (*Tonset*) e houve aumento na *Tmáx* quando comparado ao PLA.

O primeiro estágio de degradação pode ser associado à decomposição da matriz PLA/EVA, referente a produção de grupos carboxila do PLA e à cisão dos grupos acetato do EVA.

Devido ao PEG possuir temperatura de início de degradação térmica maior em relação à matriz, com a incorporação de PEG a estabilidade térmica da mistura polimérica é maior que a da matriz isoladamente, este aumento da estabilidade também foi comprovado nas análises de DSC (Figura 28) devido ao aumento do índice de cristalinidade destas misturas quando comparadas ao PLA.

Em contradição, os estudos de Hassouna *et al.* (2011) foi observado diminuição na *Tonset* e *Tmáx* nas misturas PLA/PEG, 10 e 20% em massa de PEG, quando comparadas ao PLA, entretanto nos estudos de degradação térmica de Abdelwahab *et al.* (2012), a adição de Lapol (5 e 7% em massa) nas misturas de PLA/PHB (75/25% em massa), provocou um aumento na *Tonset* e na *Tmáx* quando comparadas a mistura PLA/PHB sem o poliéster plastificante Lapol.

A Figura 28 apresenta termogramas no DSC das amostras PLA, PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG e as temperaturas características, entalpias e índice de cristalinidade das amostras do estudo.



Amostras	Tg (°C)	Tcc (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	Tm (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	Xcm (%)
PLA	60,4	95,2	20,7	169,8	51,1	32,4
PLA/EVA/10PEG	59,1	115,1	6,4	170,9	39,6	33,3
PLA/EVA/20PEG	49,0	94,0	11,0	170,5	36,2	36,3

Figura 28 - Termogramas no DSC do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG e características térmicas das amostras.

Para o cálculo do índice de cristalinidade da mistura (Xcm) utilizou-se a Equação 6.

$$X_{cm} = m X_{C_{PLA}} + n X_{C_{EVA}} + o X_{C_{PEG}} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo Xcm o índice de cristalinidade da mistura dos três componentes, em %, $X_{C_{PLA}}$ é o índice de cristalinidade do PLA, $X_{C_{EVA}}$ é o índice de cristalinidade do EVA, $X_{C_{PEG}}$ é o índice de cristalinidade do PEG de massa molar 20000 g.mol⁻¹. O m é o % de PLA na mistura e n é o % EVA e o é o % PEG na mistura sendo estes calculados considerando a massa total da mistura de 110 e 120g, corrigido para % de cada componente.

Foi constatado um deslocamento na Tg para valores inferiores, o que segundo Pillin *et al.* (2006) e Sungsanit *et al.* (2010) comprovam o efeito plastificante do PEG. Verificou-se que quanto maior o teor de PEG menor o valor de Tg da mistura polimérica, esta relação também foi observada nos estudos de Hassouna *et al.* (2011),

explicado pelo aumento de cadeias de PLA desentrelaçadas devido a presença de cadeias de PLA-PEG que conduzem ao maior volume livre.

Observou-se um aumento no grau de cristalinidade, quando comparado ao PLA, explicada pela presença de EVA e PEG que aumentou a mobilidade das cadeias macromoleculares do PLA e, assim, criando condições favoráveis para a cristalização do mesmo (MOURA *et al.*, 2012).

A Tabela 6 apresenta as temperaturas de deflexão térmica do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG.

Tabela 6 - HDT das amostras PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG

Amostras	HDT (°C)
PLA	52,1 ± 0,3
PLA/EVA/10PEG	30,5 ± 0,3
PLA/EVA/20PEG	42,5 ± 0,2

Avaliando os resultados de HDT tanto a mistura PLA/EVA/10PEG quanto a mistura PLA/EVA/20PEG diminuíram a estabilidade térmica do PLA sendo mais evidente para PLA/EVA/10PEG onde se observou a redução da temperatura de deflexão térmica de 52,1°C do PLA puro para 30,5°C.

No estudo das propriedades mecânicas das misturas da Etapa 3 foram avaliadas as propriedades de resistência à flexão, módulo de elasticidade, deformação e resistência ao impacto (Tabela 7).

Constatou-se redução na resistência à flexão das misturas com o emprego do EVA e do PEG, sendo mais evidente com o emprego de 20 pcr de PEG, visto que a resistência à flexão do PLA de 60,8 MPa reduziu para 24,4MPa, evidenciando a redução na fragilidade do PLA.

Tabela 7 - Resistência à flexão módulo de elasticidade, deformação na ruptura na flexão e resistência ao impacto das amostras PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG

Amostras	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência ao impacto (J/m)
PLA	60,8 ± 3,6	3354,7 ± 288,8	1,9 ± 0,1	26,6 ± 2,1
PLA/EVA/10PEG	40,6 ± 0,6	2018,3 ± 88,7	3,2 ± 0,1	28,3 ± 2,7
PLA/EVA/20PEG	24,4 ± 1,7	931,1 ± 90,3	4,7 ± 0,1	27,7 ± 3,6

Observou-se que as misturas poliméricas apresentaram uma redução no valor do módulo de elasticidade quando comparadas ao PLA, ressaltando-se para a amostra PLA/EVA/20PEG que apresentou 931,1 MPa, atribuída a diminuição de rigidez molecular e consequente aumento na capacidade de deformação (BYUN *et al.*, 2010; MA *et al.*, 2012).

Na análise de deformação na ruptura observou-se que houve um aumento de 71,7% para amostra de PLA/EVA/10PEG, 148,9% para amostra de PLA/EVA/20PEG, quando comparadas a amostra de PLA, este comportamento foi observado nos estudos de Ma *et al.* (2012) para misturas de PLA/EVA, na proporção de 80% em massa de PLA e 20% em massa de EVA, realizadas em reômetro do tipo Haake à 170°C por 4 minutos à 40 rpm, após moldadas por compressão a 170°C por 3 min. Foi observado também nos estudos de Pillin *et al.* (2006), para misturas de PLA/PEG de 80% em massa de PLA e 20% em massa de PEG realizadas em um reômetro de torque do tipo Haake, com temperatura de mistura de 180°C por 15 min e velocidade de 30 rpm.

Observa-se que não houve mudança na resistência ao impacto das misturas poliméricas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG, visto que para o PLA o ensaio de resistência ao impacto resultou em 26,6 J.m⁻¹ e para as misturas PLA/EVA/10PEG e PLA/EVA/20PEG resultou em 28,3 J.m⁻¹ e 27,7 J.m⁻¹ respectivamente.

A Etapa 3 permitiu a obtenção de misturas miscíveis de PLA/PEG com domínios de EVA, contudo com uma melhor interação para a mistura polimérica contendo 20 pcr de PEG na mistura PLA/EVA, não apresentando espaços vazios entre o domínio de EVA e a matriz. Esta mistura também apresentou os melhores resultados com relação ao aumento na mobilidade da cadeia polimérica (redução da T_g), redução na resistência à flexão e ao módulo de elasticidade, tornando o material mais flexível e proporcionando uma melhoria na tenacidade do PLA. Sendo, portanto, a mistura polimérica PLA/EVA/20PEG, a escolhida para a Etapa 4.

Na Etapa 4 a mistura PLA/EVA/20PEG foi mantida na proporção 80/20, em % em massa, e o PEG de massa molar 20000 g.mol^{-1} acrescido a esta composição, em 20 partes por cem da mistura (pcr) de (80/20) de PLA/EVA foi acrescido também a esta composição 2,5 e 5,0 partes por cem da mistura (pcr) de quitosana.

5.4. Caracterização das misturas poliméricas da Etapa 4

Os resultados das propriedades morfológicas por MEV das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI são apresentados na Figura 29.

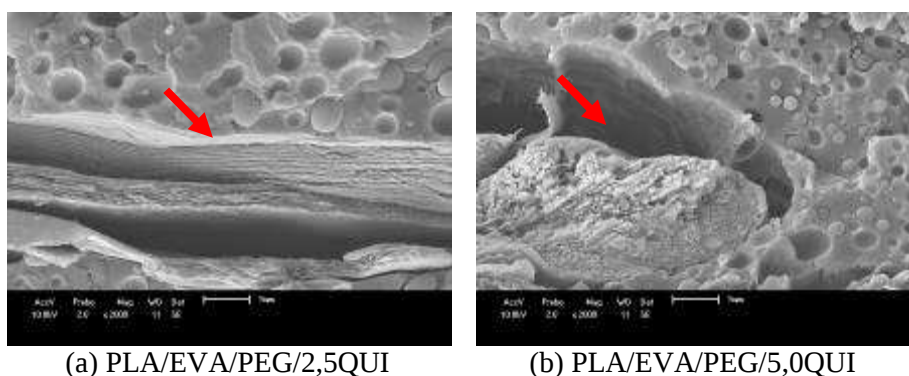


Figura 29 - Micrografias no MEV da fratura criogenica a partir de corpos de prova de flexão com magnitude original de 2000x (a) PLA/EVA/PEG/2,5QUI, (b) PLA/EVA/PEG/5,0QUI.

A adição de quitosana na mistura polimérica levou à introdução de irregularidades e descontinuidades na matriz polimérica, o que também foi observado nos estudos de Bonilla *et al.* (2013). As micrografias das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI demonstraram que não ocorreu interação entre a quitosana e a matriz polimérica dado a natureza das mesmas, além do fato da quitosana apresentar estrutura em camadas e tamanho variando entre 100 μm à 500 μm , este comportamento também observado no estudos de Correlo *et al.* (2005) em misturas de quitosana e PLA (50/50% em massa), apresentando fibras aglomeradas em camadas de quitosana, diminuindo a eficiência de reforço do material.

A Figura 30 apresenta os espectros no FTIR do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI.

Nos espectros da Figura 30 foi observado para as misturas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI a formação de banda de maior intensidade na região próxima a 2900 cm^{-1} , que ocorre pela presença do estiramento assimétrico de CH_2 da quitosana (GANJI *et al.*, 2008). A ausência de banda de absorção na região próxima a 3400 cm^{-1} , das vibrações dos grupos NH_2 e OH da quitosana e o deslocamento a um número de onda menor nas bandas de absorção em 1500 cm^{-1} , explicado pela interação PLA-PEG, indicam que não foi possível observar a interação entre a quitosana e a matriz polimérica.

Para a quitosana, foi possível observar a presença de hidroxilas (estiramento O-H) através das bandas na região de 3400 cm^{-1} , vibração de deformação a 1654 cm^{-1} (N-H) e 1380 cm^{-1} (C-H do grupo CH_3) referente ao grupo amina primária e a presença de estiramento vibracional de álcool primário a 1068 cm^{-1} , estando de acordo com Beppu *et al.* (1999).

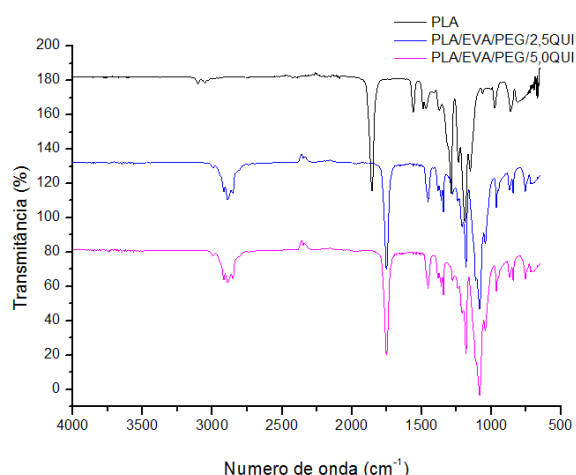


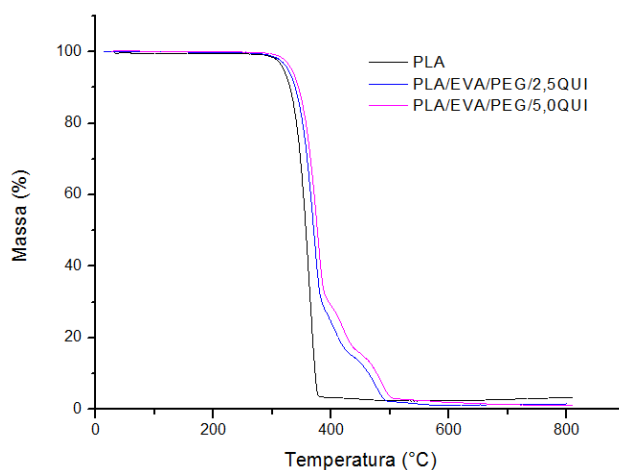
Figura 30 - Espectros no FTIR de PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI.

A Figura 31 apresenta os termogramas do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI e os resultados de perda de massa e as temperaturas de início (*Tonset*) e de final do evento térmico (*Tendset*) para as amostras.

Nas misturas poliméricas do estudo constatou-se a presença de três eventos devido à degradação dos componentes individuais.

Constatou-se que as misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI apresentaram um aumento na *Tonset* e na *Tmáx*, quando comparadas as do PLA, isto pode estar associado a desacetilação ou rompimento dos grupos acetato do EVA, gerando ácido acético gasoso com formação de ligações duplas (C=C) (ALENCAR, 2009) e a maior energia necessária para degradar o PEG de massa molar 20000 g.mol⁻¹, contribuindo para um aumento da estabilidade térmica da mistura.

Em relação à incorporação de quitosana, seu uso, em maior pcr propiciou maiores valores de *Tmáx* comparado ao teor de 2,5 pcr. Comportamento semelhante ao deste estudo foi observado nos estudos de Bonilla *et al.* (2013) quando utilizou as proporções de 5 e 10% em massa de quitosana em mistura com PLA.



Amostras	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)
PLA	339,4	356,3	374,6	96,5
PLA/EVA/PEG/2,5QUI (1º evento)	357,8	371,8	389,0	67,7
PLA/EVA/PEG/2,5QUI (2º evento)	391,7	399,1	400,3	14,5
PLA/EVA/PEG/2,5QUI (3º evento)	473,3	496,3	500,5	14,6
PLA/EVA/PEG/5,0QUI (1º evento)	352,5	367,3	385,1	68,0
PLA/EVA/PEG/5,0QUI (2º evento)	413,1	428,1	452,7	13,0
PLA/EVA/PEG/5,0QUI (3º evento)	474,9	497,7	515,3	15,3

T_{onset} – temperatura fornecida no termograma, correspondendo ao ponto de junção de tangentes as curvas, início do evento.

$T_{máx}$ – temperatura onde a velocidade de degradação é máxima.

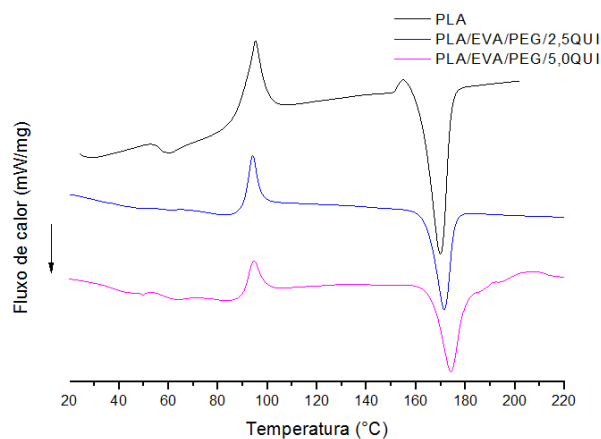
T_{endset} – temperatura fornecida no termograma, correspondendo ao ponto de junção de tangentes as curvas, final do evento.

Figura 31 - Termogramas no TGA do PLA, das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI e resultados de perda de massa, T_{onset} e T_{endset} das amostras.

A Figura 32 apresenta termogramas no DSC das amostras PLA, PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI e as temperaturas características e entalpias das amostras do estudo.

As análises de DSC das misturas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI apresentaram um deslocamento na T_g para valores inferiores e pequenas alterações na temperatura de fusão quando comparado ao PLA, esta diminuição na temperatura de transição vítrea também foi observada nas misturas de

PLA/PEG 20000 e PLA/EVA/20PEG devido ao efeito plastificante do PEG. O aumento da incorporação de quitosana promoveu uma redução na Tg e aumento na Tm.



Amostras	Tg (°C)	Tcc (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	Tm (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)
PLA	60,4	95,2	20,7	169,8	51,1
PLA/EVA/PEG/2,5QUI	51,1	94,0	9,1	171,4	25,7
PLA/EVA/PEG/5,0QUI	49,5	94,6	8,1	174,1	25,5

Figura 32 - Termogramas no DSC do PLA e das misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI e resultados das transições e características térmicas das amostras.

A quitosana é um polímero semicristalino, com fortes ligações de hidrogênio intramoleculares, isso poderia justificar o aumento da Tm. Por possuir unidades heterocíclicas e uma fase amorfa rígida, quando aquecida abaixo da sua temperatura de decomposição, a variação da capacidade de calor correspondente à variação do volume específico, perto da Tg, é provavelmente muito pequeno para ser detectado por meio da técnica DSC (WAN *et al.*, 2006; BONILLA *et al.*, 2013).

A temperatura de cristalização (Tcc) das misturas não foi afetada pela incorporação de quitosana.

No estudo das propriedades mecânicas das misturas com quitosana foram avaliadas as propriedades de resistência à flexão, módulo de elasticidade, deformação na ruptura e resistência ao impacto (Tabela 8).

Tabela 8 - Resistência à flexão módulo de elasticidade, deformação na ruptura na flexão e resistência ao impacto das amostras PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI

Amostras	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistencia ao impacto (J/m)
PLA	60,8 ± 3,6	3354,7 ± 288,8	1,9 ± 0,1	26,6 ± 2,1
PLA/EVA/PEG/2,5QUI	17,6 ± 1,4	658,8 ± 69,2	4,7 ± 0,2	130,9 ± 63,2
PLA/EVA/PEG/5,0QUI	18,8 ± 1,3	762,5 ± 65,1	4,7 ± 0,1	97,8 ± 64,6

Constatou-se redução na resistência à flexão das misturas com o emprego da quitosana, visto que a resistência à flexão da mistura PLA/EVA/20PEG de 24,4 MPa (Tabela 7) e do PLA de 60,8 MPa reduziu para 18,8 MPa e 17,6 MPa para as misturas PLA/EVA/PEG/5,0QUI e PLA/EVA/PEG/2,5QUI, respectivamente. Em relação ao módulo de elasticidade, observou-se a redução nas misturas com a incorporação de quitosana, sendo que a mistura PLA/EVA/PEG/2,5QUI apresentou 658,8 MPa, quando comparada ao PLA que apresentou 3354,7 MPa e a mistura PLA/EVA/20PEG que apresentou 931,1 MPa (Tabela 7).

A diminuição na resistência à flexão e no módulo de elasticidade pode ser atribuída, segundo estudos de Bonilla *et al.* (2013), a falta de compatibilidade entre o PLA e a quitosana e a geração de descontinuidades na matriz de PLA, que diminuiu as forças de coesão e aumenta a fluidez e a capacidade de deformação da mistura polimérica.

Na análise de deformação na ruptura observou-se que houve um aumento de 153,5% para amostra de PLA/EVA/PEG/2,5QUI e aumento de 151,9% para amostra de PLA/EVA/PEG/5,0QUI, quando comparadas a amostra de PLA. Quando comparadas a mistura PLA/EVA/20PEG observou-se um aumento de 1,7% para amostra de PLA/EVA/PEG/2,5QUI e 1,1% para amostra PLA/EVA/PEG/5,0QUI.

A deformação do material, isto é, a capacidade de alongar-se quando tensionado é importante para aplicação no campo das embalagens. Os teores de quitosana utilizados (2,5 e 5,0 pcr), quando comparados entre si, não influenciaram na deformação dos corpos de prova. Em contraste os resultados obtidos nos estudos de Correlo *et al.* (2005) e Bonilla *et al.* (2013) os autores avaliaram misturas de PLA e quitosana em 5 e 10% em massa, foi observado uma diminuição na deformação na ruptura, explicada pela fração de volume de quitosana adicionada.

No resultado de resistência ao impacto foi observado um aumento na resistência ao impacto quando comparado a do PLA, que apresentou $26,6 \text{ J.m}^{-1}$ sendo a mistura PLA/EVA/20PEG com $27,7 \text{ J.m}^{-1}$, PLA/EVA/PEG/2,5QUI com 118 J.m^{-1} e PLA/EVA/PEG/5,0QUI com $94,7 \text{ J.m}^{-1}$.

Entretanto nos estudos de Tanase *et al.* (2014) foi observado diminuição da resistência ao impacto na mistura PLA/Queratina, 70/30% em massa respectivamente, apenas com a adição de 2 e 4% em massa de queratina houve um aumento na propriedade de resistência ao impacto explicada pela estrutura da queratina atuar como concentrador de tensões na matriz do polímero, reduzindo a energia de início da ruptura. Neste mesmo estudo, foi observado um aumento significativo na dureza do polímero PLA quando adicionado quitosana na proporção de 30% em massa.

5.5. Aplicação das misturas poliméricas, filmes, em exposição aos alimentos

5.5.1. Exposição dos filmes em pão de forma

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da contagem de bolores e leveduras (UFC. g⁻¹) das amostras de pão tipo forma no primeiro e no sétimo dia, após contato com os filmes. Foi utilizado como amostra controle o filme sem quitosana (PLA/EVA/20PEG).

Tabela 9 – Contagem de bolores e leveduras para as amostras de pão tipo forma, expressa em UFC.g⁻¹ ⁽¹⁾

Amostras	1º dia	7º dia
PLA/EVA/20PEG ²	1,3. 10 ³	8,9 . 10 ³
PLA/EVA/PEG/2,5QUI ³	1,4. 10 ³	6,2. 10 ³
PLA/EVA/PEG/5,0QUI ⁴	1,7. 10 ³	4,2. 10 ³

¹ - Unidade formadora de colônia por gramas.

² - Pão tipo forma sem conservante em contato com filme PLA/EVA/20PEG

³ - Pão tipo forma sem conservante em contato com filme PLA/EVA/PEG/2,5QUI

⁴ - Pão tipo forma sem conservante em contato com filme PLA/EVA/PEG/5,0QUI

O número de colônias viáveis de bolores e leveduras nas fatias de pães no primeiro dia de armazenamento foi abaixo de 1500 UFC.g⁻¹. Por outro lado, depois de sete dias de armazenamento, as colônias presentes na superfície das fatias de pão aumentaram consideravelmente (entre 4200 e 8900 UFC.g⁻¹). Contudo, observou-se que as fatias de pão em contato com os filmes com quitosana (PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI) apresentaram menores contagem de bolores e leveduras em comparação com a amostra de pão controle, em contato com o filme PLA/EVA/20PEG. Os melhores resultados foram observados nos pães que permaneceram em contato com a mistura polimérica contendo 5,0 pcr de quitosana.

O menor crescimento microbiológico pode estar associado ao teor de umidade e a atividade de água presente nas amostras dos pães (Tabela 10), mas principalmente ao efeito inibitório da quitosana.

A atividade antimicrobiana da quitosana pode ser explicada pela formação de complexos polieletrólíticos, uma vez que os grupos amina da quitosana se ligam seletivamente à superfície celular carregada negativamente dos microrganismos, alterando a atividade celular e a permeabilidade da membrana, resultando na perda de componentes intracelulares e inibição microbiana (MARTÍNEZ-CAMACHO, *et al.*, 2010). Estudos relatam que a quitosana induz à desorganização da molécula e mudanças morfológicas de fungos patogênicos e também apresenta a função quelante de íons metálicos, interferindo na produção de toxinas microbianas (FAI *et al.*, 2008).

Os resultados da análise de umidade, atividade de água, firmeza, elasticidade de cor das fatias de pão tipo forma são apresentados na Tabela 10.

Na Tabela 10, todas as amostras exibiram uma diminuição do conteúdo de umidade após 7 dias de armazenamento, corroborando com estudos de Vulicevic *et al.* (2004), que afirmam que o teor de umidade é um dos atributos de qualidade mais afetados durante o armazenamento. Observa-se pela Tabela 10, que a redução da umidade não está associada aos filmes com quitosana, possivelmente pelas fatias dos pães terem sido acondicionadas em embalagem poliméricas com a mesma composição e o filme, com e sem quitosana, estar somente entre as fatias (Figura 14), exercendo maior influência sobre a atividade de água ($p \geq 0,05$) do que para os teores de umidade ($p \leq 0,05$).

O teor de umidade não acompanhou as mudanças observadas para a atividade de água durante o armazenamento, sugerindo que esse parâmetro é mais sensível a dinâmica da água do que o teor de umidade, que neste estudo, está diretamente

relacionada ($R=0.979$) com a composição polimérica, com queda nos valores da atividade de água com o aumento da concentração da quitosana na mistura.

Tabela 10 - Análise de umidade (%), atividade de água, textura (firmeza e elasticidade) e cor do miolo (L, a e b) no 1º dia e no 7º dia de armazenamento dos pães

Parâmetros	Dias	PLA/EVA/20PEG ¹	PLA/EVA/PEG/2,5QUI ²	PLA/EVA/PEG/5,0QUI ³
Umidade (%)	1	31.70 ± 0.30 ^a	31.70 ± 0.30 ^a	31.70 ± 0.30 ^a
	7	27.30 ± 0.40 ^b	27.35 ± 0.20 ^b	26.90 ± 0.10 ^b
Atividade de água	1	0,931 ± 0,012 ^a	0,931 ± 0,012 ^a	0,931 ± 0,012 ^a
	7	0,919 ± 0,006 ^{ab}	0,904 ± 0,008 ^b	0,895 ± 0,021 ^b
Firmeza (N)	1	5,26 ± 0.52 ^b	5,26 ± 0.52 ^b	5,26 ± 0.52 ^b
	7	9,42 ± 0.55 ^a	9,81 ± 0.89 ^a	11,11 ± 1.10 ^a
Elasticidade (%)	1	54,22 ± 0.98 ^a	54,22 ± 0.98 ^a	54,22 ± 0.98 ^a
	7	49,04 ± 0.61 ^b	48,73 ± 0.53 ^b	47,94 ± 0.58 ^b
L*	1	82.90 ± 0.50 ^a	82.86 ± 0.48 ^a	82.86 ± 0.48 ^a
	7	80.61 ± 0.48 ^a	80.87 ± 0.50 ^a	79.39 ± 0.56 ^a
a*	1	0.21 ± 0.08 ^c	0.21 ± 0.08 ^c	0.21 ± 0.08 ^c
	7	0.54 ± 0.02 ^a	0.30 ± 0.14 ^b	0.37 ± 0.05 ^b
b*	1	16.56 ± 0.05 ^b	16.56 ± 0.05 ^b	16.56 ± 0.05 ^b
	7	17.38 ± 0.22 ^a	16.06 ± 0.57 ^b	16.20 ± 0.54 ^b

¹ – Pão tipo forma sem conservante em contato com filme PLA/EVA/20PEG

² – Pão tipo forma sem conservante em contato com filme PLA/EVA/PEG/2,5QUI

³ – Pão tipo forma sem conservante em contato com filme PLA/EVA/PEG/5,0QUI

* Letras iguais ($p < 0,05$) representam variação não significativa no parâmetro analisado.

A água presente nos alimentos apresenta-se na forma de molécula livre ou ligada ao substrato, a atividade de água (a_w) é a medida qualitativa para avaliar a disponibilidade de água livre suscetível as reações físicas, químicas e biológicas, responsável pela deterioração dos alimentos. Ao passo que a umidade é o percentual em massa de toda a água presente nos alimentos, tanto livre quanto ligada (GARCIA, 2004), a redução da a_w da amostra com maior teor de quitosana favoreceu a conservação do pão em termos microbiológicos.

Os resultados para a_w dos pães no 1º dia de contato com os filmes apresentaram-se coerente com a literatura, muita água livre disponível para crescimento microbiano e

para as reações químicas de deterioração do produto (KECHICHIAN, 2010). No 7º dia de contato houve uma redução da aw das amostras, principalmente das amostras de pães em contato com os filmes que possuíam quitosana em sua formulação, esta redução na aw das fatias de pão pode ter ocorrido em razão da migração de água das fatias para os filmes, como também para embalagem de polipropileno que envolve o conjunto, conforme observado nos estudos de Bertan, (2008) e Montenegro, (2011).

A migração da água do pão para os filmes com quitosana pode ser explicada pela alta hidrofília da quitosana, devida a presença dos grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica (BROEK *et al.*, 2015). Resultado semelhante foi observado por Kechichian *et al.* (2010) em pães embalados com filmes biodegradáveis a base de amido.

A dureza ou firmeza dos pães está relacionada com a força aplicada para ocasionar uma deformação ou rompimento da amostra e correlacionada com a mordida humana durante a ingestão dos alimentos. A força máxima avaliada para produtos panificados é dependente da formulação (qualidade da farinha, quantidade de açúcares, gorduras, emulsificantes, enzimas e mesmo a adição de glúten e melhoradores de farinha), umidade da massa e conservação (tempo de fabricação do produto e embalagem) (ESTELLER *et al.*, 2005).

Os resultados obtidos de textura - firmeza e elasticidade, evidenciam mudanças estruturais no pão após 7 dias de armazenamento. Observa-se um aumento na firmeza nos pães, e este fenômeno foi observado em todas as amostras avaliadas. O aumento da firmeza do pão está associado a re-cristalização (retrogradação) do amido gelatinizado (BHATT & NAGARAJU, 2009). Durante o cozimento, amilose e amilopectina tendem a separar-se e a acumular-se dentro dos grânulos de amido e no espaço intergranular sob a forma de hélices duplas. Após o cozimento, a amilose retrograda muito rapidamente,

estabilizando a estrutura inicial e a formação de uma rede mais rígida, insolúvel. O aumento subsequente da firmeza do pão é devido a outras alterações físico-químicas que afetam os componentes de amido, especialmente a fração de amilopectina. Para evitar minimizar este fenômeno, agentes como enzimas e emulsionantes são utilizados na etapa de fabricação do pão (GERITS *et al.*, 2015, GIONNANE *et al.*, 2016).

Foi constatado um decréscimo na elasticidade de todos os pães após 7 dias de armazenamento. A manutenção da coesividade em derivados de trigo está relacionada principalmente às interações moleculares dos componentes, principalmente pontes de hidrogênio, ligações dissulfeto cruzadas com a participação de íons metálicos e a mobilidade da água na massa. Desta forma, produtos com maior tempo de estocagem perdem sua elasticidade (LICCIARDELLO *et al.*, 2014).

Os resultados de firmeza e elasticidade observados neste estudo se aproximaram dos valores determinados por Bertan *et al.* (2008). Os autores determinaram valores entre 2,2 N (1º dia de armazenamento) a 7,3 N (7º dia de armazenamento) em amostras de pão de forma acondicionados em filmes de polietileno de baixa densidade e em filmes de glúten/gelatina/sorbato de potássio na proporção 1:4:2, e associaram este aumento na firmeza ao processo de retrogradação do amido, que faz com que as moléculas de amido comecem a perder para o meio ambiente a água que haviam absorvido durante a formação da massa.

Com relação a cor dos pães observou-se perfis semelhantes entre a amostra controle (PLA/EVA/20PEG) e as amostras que estiveram expostas às misturas poliméricas contendo quitosana, com redução da luminosidade L^* ao longo do armazenamento, caracterizando menor luminosidade das fatias de pães. Como observado por Montenegro (2011) em seus estudos. Os resultados da análise de cor das amostras de pão apresentaram luminosidade L^* variando de 82,90 à 79,80, altos valores

de L^* indicam maior refletância da luz traduzindo-se em pães com coloração clara. A redução da luminosidade é um fenômeno característico ocasionado pela perda da umidade (LICCIARDELLO *et al.*, 2014). Valores próximos aos obtidos neste estudo também foram observados por Feitosa *et al.* (2013).

Para a cromaticidade a^* , observou-se aumento nos valores após 7 dias de armazenamento, principalmente para a amostra controle. Este aumento é característico deste produto alimentício, pela presença de açúcares na formulação de pães. Para a cromaticidade b^* , observou-se uma leve queda, não significativa, nos valores das amostras que permaneceram em contato com as misturas poliméricas contendo quitosana. Comportamento diferente foi observado para amostra controle, onde foi evidenciado aumento significativo neste parâmetro, traduzindo em uma coloração mais amarelada. As variações nos valores de a^* e b^* podem estar relacionadas com o grau de aeração (porosidade da massa), o conteúdo de umidade das amostras, além do efeito da quitosana. Sugere-se que os filmes com quitosana estejam agindo de forma benéfica na manutenção da cor (a^* e b^*), resultando em um produto mais claro.

5.5.2. Avaliação dos filmes em maçã minimamente processada

Frutas minimamente processadas são um ambiente fértil para microrganismos crescerem devido à elevada quantidade de umidade e açúcares presente na superfície. Na Tabela 11 são apresentados os resultados da contagem de bolores e leveduras, expressas em unidades formadoras de colônias (UFC.g^{-1}) das amostras de maçãs minimamente processadas, mantidas em contato com a mistura polimérica, durante 10 dias de armazenamento.

As maçãs minimamente processadas em contato com o filme com a presença de quitosana apresentaram menor contagem de bolores e leveduras, quando comparadas a amostra controle (PLA/EVA/20PEG). Resultado semelhante também foi observado por Campaniello *et al.* (2008) em morangos revestidos com solução de 1% de quitosana.

A Tabela 11 apresenta a contagem de bolores e leveduras (UFC.g⁻¹) para as amostras de maçãs minimamente processadas, durante o armazenamento refrigerado à 7°C.

Tabela 11 – Contagem de bolores e leveduras (UFC.g⁻¹) para as amostras de maçãs minimamente processadas, durante o armazenamento refrigerado 7°C.

Amostras	1º dia	5º dia	10º dia
PLA/EVA/20PEG ¹	6,0. 10 ²	9,8. 10 ³	5,3. 10 ⁴
PLA/EVA/PEG/2,5QUI ²	6,0. 10 ²	7,2. 10 ³	4,5. 10 ⁴
PLA/EVA/PEG/5,0QUI ³	6,0. 10 ²	4,3. 10 ³	2,9. 10 ⁴

¹ – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/20PEG

² – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/PEG/2,5QUI

³ – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/PEG/5,0QUI

A atividade antimicrobiana da quitosana é decorrente da interação entre a quitosana e as membranas das células microbianas, o que leva ao vazamento de material proteico e outros componentes intracelulares. A quitosana também pode penetrar nos núcleos de fungos e interferir no RNA e na síntese proteica (RABEA *et al.*, 2009). Estudos relatam que a quitosana induz à desorganização molecular e mudanças morfológicas em fungos fitopatógenos como: *Fusarium oxysporum*, *Sclerotio sclerotiorum*, *Rhizopus stolonifer*, *Penicillium digitatum*, *Colletotrichum gloesporioides* (BAUTISTA-BAÑOS *et al.* 2003), *Aspergillus niger* (MARTINEZ-CAMACHO *et al.* 2010), *Fusarium concentricum* (QIU *et al.* 2014).

Jolles & Muzzarelli (1999) utilizaram quitosana no revestimento de frutas e vegetais para a prevenção de microrganismos patogênicos, aumentando a qualidade no

tempo de armazenamento do produto. Os autores conseguiram inibir completamente o crescimento do fungo tóxico *A. flavus* em milho e em amendoim após tratamento com quitosana. Também foi inibido o crescimento de *Botrytis spp.* com o tratamento de quitosana em berinjela.

A legislação brasileira não estabelece limites quanto à contagem de bolores e leveduras para produtos minimamente processados, entretanto, muitos fungos podem produzir metabólitos tóxicos em alimentos quando a contagem total desses microrganismos é maior do que 10^6 UFC.g⁻¹ (LEE *et al.*, 2003). Apesar da quantidade encontrada não oferecer riscos à saúde, o crescimento de bolores e leveduras compromete a aparência, o sabor e o aroma das fatias de maçãs, reduzindo sua aceitação sensorial (CHIUMARELLI, 2011).

A Tabela 12 apresenta as variações de textura, perda de peso, sólidos solúveis e pH das maçãs minimamente processadas.

Tabela 12 – Variação dos valores de textura (expressos em libras, Lb), sólidos solúveis (°Brix) e pH das maçãs minimamente processadas durante o armazenamento refrigerado.

Parâmetros	Dias	PLA/EVA/20PEG ¹	PLA/EVA/PEG/2,5QUI ²	PLA/EVA/PEG/5,0QUI ³
Textura (Lb)	1	15,20 ± 0,84 ^a	15,40 ± 0,84 ^a	15,40 ± 0,64 ^a
	5	16,00 ± 0,88 ^a	15,90 ± 0,32 ^a	15,70 ± 0,29 ^a
	10	16,50 ± 2,12 ^a	16,00 ± 1,41 ^a	16,00 ± 0,00 ^a
Perda de massa (%)	1	0	0	0
	5	2,53 ± 0,13 ^a	2,36 ± 0,20 ^a	2,21 ± 0,14 ^a
	10	2,32 ± 0,19 ^a	2,31 ± 0,44 ^a	2,11 ± 0,64 ^a
Sólidos Solúveis (°Brix)	1	11,36 ± 0,40 ^b	11,36 ± 0,40 ^b	11,36 ± 0,40 ^b
	5	13,44 ± 0,14 ^a	12,04 ± 0,90 ^b	11,42 ± 0,30 ^b
	10	14,53 ± 0,05 ^a	12,57 ± 1,06 ^b	11,66 ± 0,35 ^b
pH	1	3,75 ± 0,03 ^a	3,74 ± 0,02 ^a	3,69 ± 0,02 ^a
	5	3,81 ± 0,07 ^a	3,81 ± 0,08 ^a	3,72 ± 0,09 ^a
	10	3,94 ± 0,12 ^a	3,94 ± 0,16 ^a	3,75 ± 0,11 ^a

¹ – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/20PEG

² – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/PEG/2,5QUI

³ – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/PEG/5,0QUI

* Letras iguais (p<0,05) representam variação não significativa no parâmetro analisado.

Uma consequência indesejável dos produtos minimamente processados está no amaciamento do tecido, que resulta em perda de firmeza. No presente trabalho, não foram observadas diferenças significativas na textura ($p < 0,05$), independente do tratamento. Possivelmente o corte realizado - somente no meio da fruta, não deve ter ativado, de forma significativa, a ação de enzimas pectinolíticas, as quais promovem a hidrólise enzimática das substâncias pécticas e o amaciamento dos tecidos (Qi *et al.* 2011). Curiosamente, as amostras tiveram um aumento, não significativo na firmeza, durante o armazenamento. Este resultado pode estar associado à desidratação da superfície do tecido das maçãs, durante o armazenamento, o que levou a um aumento na medida da resistência, e, consequentemente resultou em medições elevadas na firmeza. Resultados semelhantes foram observados por Xiao *et al.* (2011), durante o armazenamento de peras minimamente processadas.

Um dos parâmetros monitorados durante o armazenamento de produtos minimamente processados é a perda de peso, processo metabólico normal ocasionado pela evaporação da umidade através da superfície de frutos, ocasionado murchamento, isso ocorre quando a saturação dos níveis de cálcio é insuficiente, resultando numa fácil perda de íons, diminuição na firmeza de polpa (KHALIQ *et al.*, 2015). Pela Tabela 12 foi possível observar que não houve diferenças estatísticas entre os tratamentos, corroborando os resultados de textura.

Uma medida indireta da firmeza das frutas é o teor dos sólidos solúveis. O aumento no teor de sólidos solúveis durante a maturação dos frutos se dá, principalmente devido à conversão de amido ou ácidos orgânicos em açúcares (ZHOU *et al.*, 2008).

Os resultados da Tabela 12 permitiram verificar que os teores de sólidos solúveis das maçãs em contato com os filmes de quitosana apresentaram valores

significativamente inferiores à condição padrão, sugerindo que a presença da quitosana retardou o processo de hidrólise dos açúcares.

Já os valores de pH se mantiveram no intervalo de 3,69 a 3,94, com pequena elevação, não significativa, atribuída as mudanças na atividade respiratória inicial devido ao manuseio e corte. Resultados semelhantes foram observados por Zambrano-Zaragoza *et al.* (2014), em maçãs minimamente processadas revestidos com embalagens comestíveis.

Outro parâmetro importante em maçã minimamente processada é a cor, parâmetro que afeta a escolha do produto. Observaram-se na Tabela 13, os parâmetros L*, a* e b* e o índice de escurecimentos das maçãs minimamente processadas.

Tabela 13 – Análise de cor das amostras de maçã, expressa pelos parâmetros L*, a* e b*, e índice de escurecimento (IE).

Parâmetros	Dias	PLA/EVA/20PEG ¹	PLA/EVA/PEG/2,5QUI ²	PLA/EVA/PEG/5,0QUI ³
L*	1	82,41 ± 0,57 ^b ^a	82,07 ± 1,02 ^a	81,74 ± 1,48 ^{bc}
	5	81,93 ± 1,69 ^a	80,96 ± 0,99 ^a	80,65 ± 0,50 ^a
	10	71,48 ± 0,48 ^b	71,72 ± 0,82 ^b	74,10 ± 0,54 ^b
a*	1	-1,76 ± 0,93 ^c	-2,41 ± 0,77 ^c	-1,76 ± 0,53 ^c
	5	2,08 ± 0,83 ^b	3,00 ± 0,70 ^b	1,49 ± 0,46 ^b
	10	4,57 ± 0,32 ^a	3,41 ± 0,19 ^{ab}	3,16 ± 0,75 ^{ab}
b*	1	31,95 ± 0,19 ^c	30,46 ± 1,63 ^c	31,90 ± 0,21 ^c
	5	33,77 ± 0,49 ^b	33,66 ± 1,06 ^b	33,09 ± 0,30 ^b
	10	35,33 ± 0,66 ^a	34,77 ± 0,62 ^{ab}	34,42 ± 0,93 ^{ab}
IE ⁴	0	45,30 ± 0,53 ^a	42,18 ± 2,08 ^a	45,78 ± 0,56 ^a
	5	50,93 ± 1,68 ^c	52,38 ± 2,60 ^c	51,99 ± 1,07 ^c
	10	69,81 ± 1,89 ^a	66,73 ± 2,52 ^b	62,80 ± 1,00 ^b

¹ – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/20PEG

² – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/PEG/2,5QUI

³ – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/PEG/5,0QUI

⁴ – Índice de escurecimento

* - Letras iguais (p<0,05) representam variação não significativa no parâmetro analisado.

O valor de L^* diminuiu significativamente durante o armazenamento ($p < 0,05$), e não foi observada diferença estatística ($p > 0,05$) entre as amostras, no mesmo período de armazenamento. Acrescentado ao efeito da ação da polifenoloxidase, a perda de água durante o armazenamento pode ser um fator que afetou a diminuição de L^* (RATTANAPANONE *et al.*, 2001). A perda de massa está associada a perda de água, e não foi observado diferença estatística na perda de massa (Tabela 12), corroborando com os resultados de cor. Uma diminuição em L^* é indicativo de escurecimento (POI *et al.*, 1999; QI *et al.*, 2011). Este resultado indica que o emprego de filmes a base de quitosana, contribui para evitar o escurecimento, em torno de 5%, quando comparado a condição controle, mas esta redução foi significativa. Outros autores também relatam que a presença da quitosana não melhorou os valores de L^* , por exemplo, em manga minimamente processada durante o armazenamento (PLOTTO *et al.*, 2010), e em maçãs tratadas com 1, 2 e 3 % de quitosana (PLAINSIRICHAIR *et al.*, 2014). Diferentemente, foi observado por Qi *et al.* (2011) que a luminosidade de maçãs, com cobertura de solução contendo 1% de quitosana, foi mantida durante 8 dias de armazenamento.

Para a cromaticidade a^* observou-se um aumento significativo ($p < 0,05$) nos valores após 10 dias de armazenamento, indicando que houve um escurecimento das frutas, independente da condição durante o período de estocagem. Entretanto, mesmo não sendo significativo, observaram-se melhores resultados para as amostras que ficaram em contato com os filmes contendo quitosana (PLA/EVA/20PEG e PLA/EVA/PEG/5,0QUI). Em relação a cromaticidade b^* foi observado um aumento significativo ($p < 0,05$) nos valores das amostras após o período de armazenamento.

O escurecimento da superfície das frutas é muitas vezes o fator limitante da vida de prateleira e comercialização. Com relação ao índice de escurecimento, observou-se que a presença da quitosana retardou, estatisticamente ($p < 0,05$), o escurecimento

enzimático. Este resultado está de acordo com muitos estudos que afirmam que a presença da quitosana foi eficaz para retardar o escurecimento enzimático. Por exemplo, Worakeeratikul *et al.* (2007) relataram que o escurecimento da maçã foi retardado na presença de quitosana, Xiao *et al.* (2011) mostraram que o uso de revestimento quitosana em peras frescas foi significativamente beneficiado na retenção de cor.

Os polifenóis constituem um grupo heterogêneo, composto de várias classes de substâncias com propriedade antioxidante, estes compostos estão presentes em vários alimentos e bebidas (VARGAS *et al.*, 2008; SOARES, 2008).

O conteúdo de compostos fenólicos presentes em frutas e hortaliças pode ser influenciado por fatores como: maturação, espécie, práticas de cultivo, origem geográfica, estágio de crescimento, condições de colheita e processo de armazenamento (KIM *et al.*, 2003).

Os resultados da análise de quantificação dos compostos fenólicos das maçãs minimamente processadas são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Análises de compostos fenólicos das amostras de maçã, expressos em mgEAG.100g⁻¹

Amostras	1º dia	5º dia	10º dia
PLA/EVA/20PEG ¹	92,20 ± 3,70 ^d	98,70 ± 4,50 ^{cd}	104,60 ± 6,93 ^c
PLA/EVA/PEG/2,5QUI ²	92,20 ± 3,70 ^d	100,20 ± 2,40 ^c	115,83 ± 2,13 ^b
PLA/EVA/PEG/5,0QUI ³	92,20 ± 3,70 ^d	111,36 ± 5,60 ^b	129,61 ± 9,36 ^a

¹ – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/20PEG

² – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/PEG/2,5QUI

³ – Maçã acondicionada em contato com filme PLA/EVA/PEG/5,0QUI

mgEAG.100g⁻¹ – equivalente ao ácido gálico mg por 100g de amostra

* - Letras iguais (p<0,05) representam variação não significativa no parâmetro analisado.

O resultado da análise de polifenóis se aproximou dos resultados apresentados por Ceymann *et al.* (2012) para maçãs da espécie Fuji. As amostras de maçãs foram cortadas em fatias, congeladas à -20°C e moídas para após serem submetidas a extração

e determinação de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência, sendo que os valores do conteúdo total de polifenóis apresentaram-se entre 148 à 167 mgEAG.100g⁻¹.

Os resultados encontrados neste estudo foram semelhantes aos determinados por Kim *et al.* (2003) para maçãs da espécie Gala, das quais as fatias foram liofilizadas e acondicionadas a temperatura de 2-5°C, que apresentaram valor de compostos fenólicos totais de 118 ± 1,4 mgEAG.100g⁻¹, sendo que esta variação pode ser explicada pelas diferenças entre cultivares, épocas de cultivo e também por variações nos protocolos de ensaios.

Observou-se uma variação dos teores dos compostos fenólicos, com um aumento significativo com o decorrer do armazenamento, comportamento semelhante foi observado no estudo de Moreno *et al.* (2013), durante o tempo de armazenamento por 12 dias de maçãs Fuji minimamente processadas, cortadas em fatias, embaladas em bandejas de poliestireno expandido e filme de poli(cloreto de vinila) (PVC) e acondicionadas a temperatura de 4°C e umidade relativa de 90 -95%.

Destaca-se ainda o aumento significativo destes compostos nas frutas que ficaram em contato com os filmes com quitosana, principalmente com a adição de maior percentual (5,0 pcr) de quitosana. Acredita-se que a manutenção da atividade antioxidante possa ser explicada pela capacidade da quitosana em inibir a enzima polifenoloxidase, em aumentar grupos hidroxila e amina livres e assim aumentar a atividade de eliminação de radicais peróxidos, que retardam a oxidação (SABAGHI *et al.*, 2015).

O aumento dos compostos fenólicos das amostras em contato com quitosana durante o período de armazenamento pode ser explicada pelo desenvolvimento de ácidos fenólicos, queratina e taninos condensados (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ *et al.* ,

2011). Estes são compostos oxidativos que também apresentam atividade antioxidante (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ *et al.* , 2011) uma vez que a atividade antioxidante das frutas também aumentou com o decorrer do tempo de armazenamento (Figura 33).

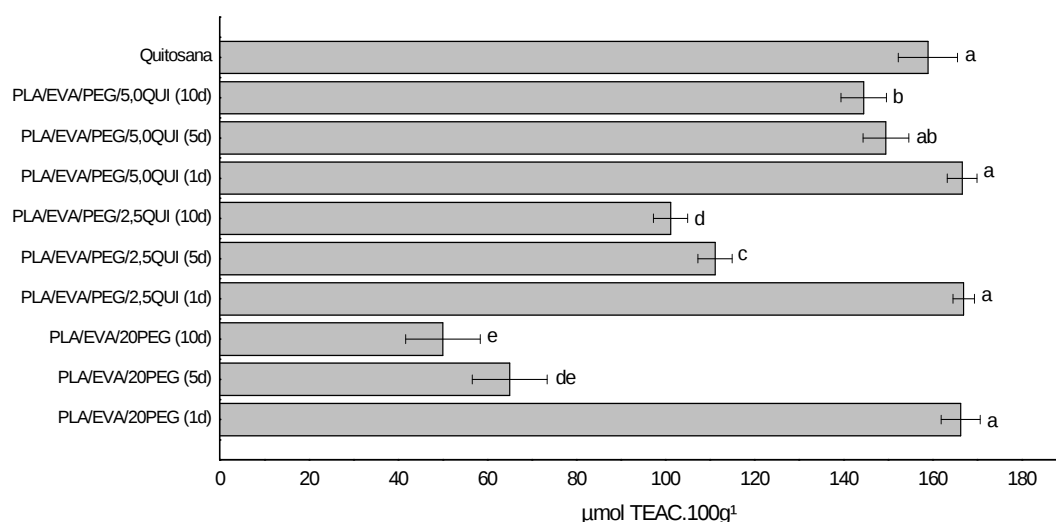


Figura 33 – Atividade antioxidante das amostras de maçãs em contato com os filmes de PLA/EVA/20PEG, PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI e da quitosana, expressa em $\mu\text{mol TEAC}/100\text{g}^{-1}$. Letras iguais ($p < 0,05$) representam variação não significativa no parâmetro analisado.

No primeiro dia de armazenamento foi observado que as maçãs não diferiram significativamente entre si e entre a quitosana, em relação a atividade antioxidante, os resultados apresentaram valores entre 159,0 à 169,0 $\mu\text{mol TEAC}.100\text{g}^{-1}$. No décimo dia de armazenamento as amostras apresentaram diferenças significativas de atividade antioxidante, a amostra em contato com o filme de PLA/EVA/PEG/5,0QUI apresentou a maior capacidade de sequestro de radicais livres, durante todo período de armazenamento.

Nos estudos de Ferreira *et al.* (2014), também foi observado elevada capacidade antioxidante em filmes de quitosana e glicerol na proporção de 1:2 de plastificante:polímero, ou seja, 0,75 % (m/v) de glicerol, os quais, apresentaram percentual de 57% à 59% de inibição de radicais livres, pelo método ABTS.

Nos estudos de Sánchez-González *et al.* (2011) foi verificado um aumento na atividade antioxidante em uvas tipo Moscatel quando revestidas de filmes de quitosana e hidroximetilcelulose, após o período de 3 dias de armazenamento à temperatura de 1 à 2°C. Observou-se um aumento de 51 – 68% na atividade antioxidante das frutas em contato com quitosana, atribuído ao desenvolvimento de compostos de Maillard e ácidos fenólicos.

O mecanismo de ação antioxidante da quitosana é atribuído à sua capacidade de quelar íons metálicos, tais como o ferro (KAMIL *et al.*, 2002). Em função da habilidade de se complexar a íons metálicos a quitosana é também um promissor agente de controle do escurecimento enzimático em frutos, visto que a polifenoloxidase, enzima responsável por este fenômeno, possui cobre no seu centro ativo e funciona como oxidase de função mista, atuando na hidroxilação de monofenóis para diidroxifenóis e em seguida oxidando estes últimos quinonas (FAI *et al.*, 2008).

6. CONCLUSÃO

Este trabalho tinha como objetivo desenvolver e caracterizar misturas poliméricas de poli(ácido láctico) com poli(etileno-co-acetato de vinila) e polietilenoglicol vislumbrando aplicação no campo de embalagens de alimentos com o emprego de quitosana como agente antimicrobiano e antioxidante e as principais conclusões são a seguir apresentadas.

Com relação à avaliação da influência do PEG nas propriedades de mistura com PLA, o polietilenoglicol propiciou o desenvolvimento e misturas parcialmente miscíveis com PLA ao mesmo tempo em que melhorou a propriedade de deformação, facilitando o processamento do mesmo. O PEG massa molar 20000 g.mol^{-1} proporcionou o melhor resultado em termos de mobilidade da cadeia polimérica, pois diminuiu a transição vítrea, reduziu o módulo de elasticidade, tornando o material mais flexível além de aumentar a resistência ao impacto, o que proporcionou uma melhoria na tenacidade do PLA.

Com relação à influência do EVA, nas propriedades da mistura com PLA, o EVA mostrou imiscibilidade, contudo domínios elastoméricos na matriz rígida do PLA promoveram um aumento na resistência ao impacto das misturas. A cristalinidade das misturas se manteve baixa e isso é interessante considerando o aspecto de biodegradabilidade futura das embalagens decorrentes deste estudo.

O PEG nas propriedades da mistura com PLA permitiu a obtenção de misturas parcialmente miscíveis. Com PEG e EVA, a mistura polimérica PLA/EVA/20PEG, propiciou os melhores resultados com relação a redução da transição vítrea, da resistência à flexão e do módulo de elasticidade, tornando o material mais flexível e tenaz comparado aos valores do PLA.

A incorporação de quitosana a mistura PLA/EVA/PEG, nas proporções de 2,5 e 5,0 pcr não propiciou miscibilidade com a mistura, entretanto com relação a temperatura de fusão constatou-se um pequeno deslocamento para valores superiores para a mistura PLA/EVA/PEG/5,0QUI em comparação com o PLA. Além disso, as amostras contendo quitosana promoveram uma diminuição no módulo de elasticidade, tornando o material menos rígido e um aumento na resistência ao impacto e na capacidade de deformação, propriedade estas importantes para aplicação no campo das embalagens.

A exposição do produto alimentício pão de forma aos filmes produzidos com as misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI evidenciaram um efeito inibitório do crescimento de bolores e leveduras, sendo observada uma diminuição no teor de umidade e atividade de água e aumento da firmeza dos pães durante o armazenamento, que está relacionado ao processo de retrogradação de amido. Os melhores resultados foram observados nos pães que permaneceram em contato com a mistura polimérica contendo 5,0 pcr de quitosana que apresentou o menor crescimento de bolores e leveduras, menor atividade de água e agiu de forma benéfica na manutenção da cor (a^* e b^*), resultando em um produto mais claro.

As maçãs minimamente processadas expostas aos filmes produzidos com as misturas poliméricas PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI apresentaram uma diminuição no crescimento de bolores e leveduras. A atividade antioxidante das amostras de maçãs contato com o filme PLA/EVA/PEG/5,0QUI apresentou a maior capacidade de sequestro de radicais livres (197,1%) e um aumento de 75,2% no conteúdo de compostos fenólicos, após o período de 10 dias de armazenamento.

A amostra contendo 5,0 pcr de quitosana apresentou o menor índice de escurecimento (1,8%) em relação a amostra PLA/EVA/20PEG, quanto ao teor de sólidos solúveis as amostras de filme PLA/EVA/PEG/2,5QUI e PLA/EVA/PEG/5,0QUI

apresentaram uma diminuição de 11,6% e 21,2%, respectivamente, quando comparadas as frutas em contato com a amostra PLA/EVA/20PEG, indicando que a taxa de respiração dos frutos foi menor quando em contato com a quitosana, principalmente com a amostra contendo 5,0 pcr de quitosana, retardando a maturação das frutas.

Conclui-se, por fim, que a mistura do EVA, PEG e quitosana ao PLA possibilitou a modificação das propriedades de rigidez e processabilidade do PLA, propriedades essas que limitavam a sua aplicação no campo de embalagens flexíveis e o emprego da quitosana comprovou ser promissor para o uso na indústria de embalagens alimentícias, com notável capacidade antimicrobiana e antioxidante, permitindo atender, com os resultados apresentados, o objetivo do estudo.

REFERÊNCIAS

- American Society for Testing Materials,
 _____ASTM D883: Terminology Relating to Plastics, 1999.
 _____ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2003.
 _____ASTM D648: Standard test methods for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position, 2007
 _____ASTM D790: Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastic and Electrical Insulating Materials, 2003.
 _____ASTM D1238: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, 2004.
 _____ASTM F1927-14: Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Colometric Detector, 2014.
- AOAC, Method 978.18D Preparation of Reference Salt Slushes. 1995. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16th Ed. AOAC International, Arlington VA.
- AOAC, Method 991.14. Coliform and Escherichia coli counts in foods 1994. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16th Ed. AOAC International, Arlington VA.
- AOAC, Method 997.02 Yeast and Mold Counts in Food. 1997. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16th Ed. AOAC International, Arlington VA.
- AOAC, Method 2011.03 Salmonella in variety of foods. 1995. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16th Ed. AOAC International, Arlington VA.
- AOAC, Method 2011.03 Salmonella in variety of foods. 1995. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16th Ed. AOAC International, Arlington VA.
- ABDELWAHAB, M.A.; FLYNN, A.; CHIOU, B.; IMAM, S.; ORTS, W.; CHIELLINI, E. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA e PHB blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1822-1828, 2012.
- ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria de Plásticos. **Perfil da indústria Brasileira de Transformação de material Plástico**. São Paulo, 2012.
- AIDER, Mohammed. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. **Lwt - Food Science And Technology**, v.43, p.837-842, 2010.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1898-1914, 2012.
- ALENCAR, A.V. **Avaliação do uso de polímeros EVA, resíduo da indústria de calçados (EVAR) e aditivos no desempenho reológico de ligante asfáltico de petróleo**. 2009. 164f. Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

- ANDRADE, C.T.; COUTINHO, F.M.B.; DIAS M.L.; LUCAS E.F.; OLIVEIRA, C.M.; TABAK, D. **Dicionário de polímeros**, Editora Interciência , RJ, 2001
- ARMENTANO, I.; BITINIS, N.; FORTUNATI, E.; MATTIOLI, S.; RESCIGNANO, N.; VERDEJO, R.; LOPEZ-MANCHADO, KENNY, J.M.; Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1720-1747, 2013.
- BAUTISTA-BAÑOS, S.; HERNANDEZ-LOPEZ, M.; BOSQUEZ-MOLINA, E.; WILSON, C.L. Effects of chitosan and plant extracts on growth of *Colletotrichum gloeosporioides*, anthracnose levels and quality of papaya fruit. **Crop Protection**, v. 22, p. 1087–1092, 2003.
- BERTAN, L.C. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma**. 2008. 203f. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Campinas, 2008.
- BEPPU M.M.; ARRUDA E.J.; SANTANA, C.C.; Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 163-169, 1999.
- BHATT, C. M.; NAGARAJU, J. Studies on glass transition and starch recrystallization in wheat bread during staling using electrical impedance spectroscopy. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, p. 241- 245, 2009.
- BIANCHI, A. Z.; ZENI, M.; FERREIRA, C. A. Caracterização de copolímeros de etileno acetato de vinila – EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15. p. 73-78, 2005.
- BONILLA, J.; FORTUNATI, E.; VARGAS, M.; CHIRALT, A.; KENNY, J.M. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. 2013. 33f. **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 236-243, 2013.
- BRAMBILLA, V.C. **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de poli(ácido láctico)/buriti**. 2013. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, 2013.
- BRANDALISE, R.N. **Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico)**. 2008. 161f. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- BRITO, F. G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande - PB, v.6.2, p.127-139, 2011. Disponível em: <www.dema.ufcg.edu.br/revista>. Acesso em: 10 mai. 2013.
- BRITO, G.F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A. **Tenacificação do poli(ácido láctico) pela adição do terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila)**. 2012. 6f. Artigo técnico-científico - Departamento de Engenharia de

Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFC. Campina Grande. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000025>. Acesso em 20 mai. 2013.

BROEK, L.A.M.; KNOOP, R.J.I.; KAPPEN, F. H.J.; BOERIU, C.G. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 237-242, 2015.

BUENO, Roberto Lúcio Corrêa. **Estudo da biodegradação e do potencial de utilização de poli(ácido láctico) como embalagem para alimento fermentado**. 2010. 93f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Regional de Blumenau – FURB, Blumenau, 2010.

BYUN, Youngjae; KIM, Young Teck; WHITESIDE, Scott. Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with α -tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder. **Journal of Food Engineering**, v. 34 , p.239-244, 2010.

CAMPANIELLO, D.; BEVILACQUA, A.; SINIGAGLIA, M.; CORBO, M.R. Chitosan:Antimicrobial activity and potential applications for preserving minimally processed strawberries. **Food Microbiology**, v. 25, p. 992 – 1000, 2008.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo, Ed. Artliber Publishers, 2006.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo, Ed. Artliber Publishers, 2010.

CARRASCO, F.; PAGÊS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O.O.; MASPOCH, M.L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.116-125, 2010.

CARVALHO, Técia Vieira. **Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo**. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

CEYMANN, M.; ARRIGONI, E.; SCHÄRER, H.; NISING, A.B.; HURRELL, R.F. Identification of apples rich in health-promoting flavan-3-ols and phenolic acids by measuring the polyphenol profile. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 26, p. 128-135, 2012.

CHEN, C.; CHUEH, J.; TSENG, H.; HUANG, H.; SHENG, Y. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**, v. 24, p. 1167-1173, 2003.

CHIUMARELLI, Marcela. **Aplicação de coberturas comestíveis à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba em maçãs minimamente processadas**. 2011. 281f. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

- CHOI, K.; CHOI, M.; HAN, D.; PARK, T.; HA, C. Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 2356–2364, 2013.
- CORRELO, V.M.; BOESEL, L.F.; BHATTACHARYA, M.; MANO, J.F.; NEVES, N.M; REIS, R.L. Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends. **Materials Science and Engineering A**, v. 403, p. 57-68, 2005
- CRIPPA, Agnaldo; SYDENSTRICKER, Thais H. D.; AMICO, Sandro C.. Desempenho de Filmes Multicamadas em Embalagens Termoformadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, v. 3, p.188-193, 2007.
- DRUMOND, W.S. Síntese e caracterização do copolímero poli(ácido láctico-b-glicol etilênico). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p.74-79, 2004.
- DUTTA, P.K.; TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G.K.; DUTTA, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chemistry**, v. 114, p.1173-1182, 2008.
- ECONOPLAST. **Boletim econômico da Associação Brasileira da Indústria de Plásticos**. São Paulo, 2013.
- ELSABEE, Maher Z.; ABDOL, ENTAR S. Chitosan based edible films and coatings: a review. **Materials Science And Engineering**, v. 33, p.1819-1841, 2013.
- ESTELLER, M.S.; LANNES, S.C.S. Parâmetros complementares para fixação de identidade e qualidade de produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, p. 802 – 806, 2005.
- FAI, A.E.C.; STAMFORD, T.C.M.; STAMFORD, T.L.M. Potencial biotecnológico de quitosana em sistemas de conservação de alimentos. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 9, p. 435-451, 2008.
- FEITOSA, L.R.G.F.; MACIEL, J.F.; BARRETO, T.A.; MOREIRA, R.T. **Avaliação de qualidade do pão tipo francês por métodos instrumentais e sensoriais**. In: Seminário Ciências Agrárias, 34, 2013, Londrina, Anais 693 – 704, Londrina, 2013.
- FENG, L.; BIAN, X.; LI, G.; CHEN, Z.; CUI, Y. Determination of ultra-low glass transition temperature via differential scanning calorimetry. **Polymer Testing**, v. 32, p. 1368–1372, 2013.
- FERNANDES, S.C.M.; FREIRE, C.S.R.; SILVESTRE, A.J.D.; NETO, C.P.; GANDINI, A. Novel materials based on chitosan and cellulose. **Polymer International**, v. 60, p. 875-882, 2011.
- FERREIRA, A.S.; NUNES, C.; CASTRO, A.; FERREIRA, P.; COIMBRA, M. A. Influence of grape pomace extract incorporation on chitosan films properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 490-499, 2014.

FORTUNATIA, E.; ARMENTANO, I.; LANNONIA, A.; KENNY, J.M. Development and thermal behavior of ternary PLA matrix composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 2200-2206, 2010.

GABRIEL, M.C. **Estudo do processamento de polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) e polietileno glicol (PEG) por moagem de alta energia**. 2010. 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

GAJRIA, A.M.; DAVE, V.; GROSS,R.A.; MCCARTHY, S.P. Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). **Polymer**, v.37, p. 437-444, 1996.

GANJI, F.; ABDEKHODAIE, M.J. Synthesis and characterization of a new thermosensitive chitosan–PEG diblock copolymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 435–441, 2008

GARCIA, Sandra Joseane Fernandes. **Avaliação do efeito cicatrizante do hidrogel de quitosana a 2% no tratamento de lesões cutâneas em camundongos**. 2011. 116f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

GARCIA, Denise Marques. **Análise de atividade de água em alimentos armazenados no interior de granjas de integração avícola**. 2004. 50f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

GARLOTTA, D. A. Literature review of poly(lactic acid). **Journal Polymers Environment**, v.9, p. 63-84, 2002.

GEHLEN, A. **Avaliação da influência do tipo de argila MMT incorporada em blenda EVA/PVC através do processamento em extrusora dupla-rosca**. 2010. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

GERITS, L. R., PAREYT, B., MASURE, H.G., DELCOUR, J.A.A lipase based approach to understand the role of wheat endogenous lipids in bread crumb firmness evolution during storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, p. 874-880, 2015.

GIANNONE, V., LAURO, M.R., SPINA, A., PASQUALONE, A., AUDITORE, L., PUGLISI, I., PUGLISI, G. A novel α -amylase-lipase formulation as anti-staling agent in durum wheat bread. **LWT - Food Science and Technology**, v.65, p. 381-389, 2016.

GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable Polymers for the Environment. **Science**, v. 297, p. 803-807, 2002.

GUTIERREZ, L.; SANCHEZ, C.; BATLE, R.; NERIN, C. New antimicrobial active package for bakery products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, p. 92-99, 2009.

HAN, C.; YAO, Y.; ZHANG R.; HOBBIE E. Effect of shear flow on multicomponent polymer mixtures. **Polymer**, v. 47, p. 3271-3286, 2006.

HASSOUNA, F.; RAQUEZ, J.; ADDIEGO, F.; DUBOIS, P.; TONIAZZO, V.; RUCH, D. New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 2134–2144, 2011.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M.; DESOBRY, S. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, p.552-571, 2010.

JORGE, Paula Canonico Silva. **Avaliação de maçã ‘Royal Gala’ revestida com filme de quitosana durante o período pós-colheita**. 2010. 166f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2010.

KAMIL, Y. V. V. A.; JEON, Y. J.; SHAHIDI, F. Antioxidative activity of chitosans of different viscosity in cooked comminuted flesh of herring (*Clupea harengus*). **Food Chemistry**, v. 79, p. 69–77, 2002.

KAYA, M.; BARAN, T.; ERDOGAN, S.; MENTES, A.; OZUSAGLAM, M.A.; ÇAKMAK, Y, S. Physicochemical comparison of chitin and chitosan obtained from larvae and adult Colorado potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata*). **Materials Science and Engineering C**, v. 45, p. 72-81, 2014.

KECHICHIAN, V.; DITCHFIELD, C.; VEIGA-SANTOS, P; TADINI, C.C. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 1088 – 1094, 2010.

KHALIQ, G.; MOHAMED, M.T.M.; GHAZALI, H.M.; DING, P.; ALI, A.; Influence of gum arabic coating enriched with calcium chloride on physiological, biochemical and quality responses of mango (*Mangifera indica* L.) fruit stored under low temperature stress. **Postharvest Biology and Technology**, v. 111, p. 362-369, 2015.

KIM, D.; JEONG, S.W.; LEE, C.Y. Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plum. **Food Chemistry**, v. 81, p.321–326, 2003.

KOSARAJU, S.L.; WEERAKKODY, R.; AUGUSTIN, M.A. Chitosan-Glucose Conjugates: Influence of Extent of Maillard Reaction on Antioxidant Properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 12449-12455, 2010.

LEE, J.Y. Extending shelf-life of minimally processed apples with edible coatings and antibrowning agents. **LWT – Food Science and Technology**, v. 36, p. 323-329, 2003.

LICCIARDELLO, F.; CIPRI, L.; MURATORE, G. Influence of packaging on the quality maintenance of industrial bread by comparative shelf life testing. **Food packaging and shelf life**, v. 1, p. 19 – 24 , 2014.

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

- MA, P.; HRISTOVA-BOGAERDS, D.G; GOOSSENS, J.G.P; SPOELSTRA, A.B; ZHANG, Y.; LEMSTRA, P.J. Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. **European Polymer Journal**, v. 4, p.146-154, 2012.
- MACIEL, Vinícius B. V.; FRANCO, Telma T.; YOSHIDA, Cristiana M. P.. Sistemas Inteligentes de Embalagens Utilizando Filmes de Quitosana como Indicador Colorimétrico de Temperatura. **Polímeros**, Campinas, São Paulo, v. 22, p.318-324, 2012.
- MAHALIK, Nitaigour P.; NAMBIAR, Arun N. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. **Trends In Food Science & Technology**, v. 21, p.117-128, 2010.
- MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, p.6209-6219, 2001.
- MARTINEZ-CAMACHO, A.P.; CORTEZ-ROCHA, M.O.; EZQUERRA-BRAUER, J.M.; GRACIAO-VERDUGO, A.Z.; RODRIGUES-FÉLIX, F.; CASTILLO-ORTEGA, M.M.; YÉPIS-GÓMEZ, M.S.; PLASCENCIA-JATOMEA, M. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 305–315, 2010.
- MASCHERONI, E.; GUILLARD, V.; NALIN, F.; MORA, L.; PIERGIOVANNI, L. Diffusivity of propolis compounds in Polylactic acid polymer for the development of antimicrobial packaging films. **Journal of Food Engineering**, v. 98, p.294–301, 2010.
- MIRANDA, L. F. **Obtenção e caracterização de filmes de PLA (poliácido láctico)**. São Paulo: Universidade Presbiteriana Mackenzie - Engenharia de Materiais, 2010.
- MIRANDA, L.F.; MASSON, T.J.; TERENCE, M.C.; ICHIDA, A.P.; REZENDE, C.R.; BARON, N. **Obtenção e caracterização de filmes de PLA poli(ácido láctico)**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 20, 2012, Joinville, Anais 181 – 190, Joinville, 2012.
- MOLY, K.A.; RADUSCH, H.J.; ANDROSH,R.; BHAGAWAN, S.S.; THOMAS, S. Nonisothermal crystallisation, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1410-1419, 2005.
- MONTENEGRO, F. M. **Avaliação do desempenho tecnológico de misturas de farinhas de triticale e trigo em produtos de panificação**. 2011. 94f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade de Estadual de Campinas, 2011.
- MORAES, M. A. R.; MOREIRA, A. C. F.; BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G. Graft copolymer from modified EVA copolymer. 3. poly(EVA-g-methyl methacrylate) from mercapto-modified. **Macromolecules**. v. 26, p. 416-422, 2004.

MORAIS, J.A.; GADIOLI, R.; DE PAOLI, M. Polietileno de alta densidade tenacificado com poli(etileno-co-acetato) de vinila e reforçado com fibra de curauá. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013.

MORENO, M.B.; CANTILLANO, R.F.F.; LEITE, T.B.; SILVA, M.M.; RIBEIRO, J.A. Teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante em maçãs cv. Fuji minimamente processadas e tratadas com antioxidantes após armazenamento em câmara fria. **Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, 2013.

MOURA, S.C.S.; BERBARI, S.A.; GERMER, S.P.M.; ALMEIDA, M.E.M.; FEFIM, D.A. Determinação da vida-de-prateleira de maçã-passa por testes acelerados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 141-148, 2007.

MOURA, I.; NOGUEIRA, R.; BOUNOR-LEGARE, V.; MACHADO, A.V.; Synthesis of EVA-g-PLA copolymers using transesterification reactions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, p. 103-110, 2012.

JOLLES, P.; MUZZARELLI, R. A. A.; Chitin and chitinases. **Basel: Birkhauser**, v. 14 p. 251-264, 1990

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

NOVOTONI, D.; CURI, D.; GALI, K.; SKEVIN, D.; NECERAL, S.; KRALJI, K.; GABRI, D.; JEZEK, D. Influence of frozen storage and packaging on oxidative stability and texture of bread produced by different processes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 643-649, 2011.

PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; WELTI-CHANES, J.; SWANSON, B. G. Polyphenoloxidase activity and color of blanched and high hydrostatic pressure treated banana puree. **Journal of Food Science**, v. 64, p. 42-45, 1999.

PEREIRA, R. B.; MORALES, A.; Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros**, v. 24, p.198-202, 2014.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.; BERTELSEN, G.; LAWOTHER, M.; OLSEN, M.B.; NILSSON, N.H.; MORTENSEN, G.; Potential of biobased materials for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p.52-68, 1999.

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

PLAINSIRICHAH, M.; LEELAPHATTHANAPANICH, S.; WONGSACHAI, N. Effect of Chitosan on the Quality of Rose Apples (*Syzygium agueum* Alston) cv. Tabtim Chan Stored at an Ambient Temperature. **APCBEE Procedia**, v. 8, p. 317 – 322, 2014.

- PLOTTO, A.; NARCISO, J.A.; RATTANAPANONE, N.; BALDWIN, E.A.J. Surface treatments and coatings to maintain fresh-cut mango in storage. *Journal. Science. Food Agriculture*, v. 90, p. 2333–2341, 2010.
- PULIGUNDLA, Pradeep.; JUNG, J.; SANGHOON, K. Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications. **Food Control**, v. 25, p.328-333, 2011.
- QI, H.; HU, W.; JIANG, A.; TIAN, M.; LI, Y. Extending shelf-life of Fresh-cut ‘Fuji’ apples with chitosan-coatings. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, p. 62–66, 2011
- QIN, L.; QIU, J.; LIU, M.; DING, D.; SHAO, L.; LÜ, S.; ZHANG, G.; ZHAO, Y.; FU, X. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). **Chemical Engineering Journal**, v.116, p. 772-778, 2010.
- QIU,M.; WU,C.; REN,G.; LIANG,X.;WANG, X.;HUANG, J. Effect of chitosan and its derivatives as antifungal and preservative agents on postharvest green asparagus. **Food Chemistry**, v.155, p.105-111, 2014.
- RABEA, E.I.; BADAWY, M.E.I.; STEURBAU, W.; STEVENS, C.V. In vitro assessment of N-(benzyl)chitosan derivatives against some plant pathogenic bacteria and fungi. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 237–245, 2009.
- RATTANAPANONE, N.; LEE, Y.W.; WATADA, A.E. Quality and microbial changes of fresh-cut mango cubes held in controlled atmosphere. **Horticulture Science**, v. 36, p. 1091 - 1095, 2001.
- RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.;YANG, M.; RIVE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, **Free Radical Biology and Medicine**, n.23, p.1231-1237, 1999.
- REIS, L.C.B.; BARCELLOS, A.D.; MACHADO, B.A.S; DRUZIAN, J.I.; Filme biodegradável incorporado com glicerol e aditivos naturais. **Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica**. Cadernos de Prospecção, v.4, p.23-32, 2011.
- RESTUCCIA, Donatella.; SPIZZIRRI, G.; PARISI, O.I.; CIRILLO, G.; CURCIO, M.; IEMMA, F.; PUOCI, F.; VINCI, G.,; PICCI, N. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. **Food Control**, v. 21, p.1425-1435, 2010.
- RHIM, J.; PARK, H.; HA, C. **Bio-nanocomposites for food packaging applications**. 2013. 24f. Artigo em impressão. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008>>. Acesso em: 17 jun. 2013.
- RIMEZ, B.; RAHIER, H.; VAN ASSCHE, G.; ARTOOS, T.; BIESEMANS, M.; VAN MELE, B. The thermal degradation of poly (vinyl acetate) and poly (ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p. 800-810, 2008.

- ROCHA, Marisa C.G.; COUTINHO Fernanda M.B.; BALKE, Stephen. Índice de fluidez: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 33-37, 1994.
- ROESLER, R.; MALTA, L.G.; CARRASCO, L.C.; HOLANDA, R.B.; SOUSA, C.A.S.; PASTORE, G.M. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, n. 27, p. 53-60, 2007
- RUDNIK, E. **Compostable polymer materials**. Elsevier, v. 12, p. 10-36, 2008.
- SABAGHI, M.; MAGHSOUDLOU, Y.; KHOMEIRI, M.; ZIAIIFAR, A.M. Active edible coating from chitosan incorporating green tea extract as an antioxidante and antifungal on fresh walnut kernel. **Postharvest Biology and Technology**, v. 110, p. 224-228, 2015.
- SÁNCHEZ-GONZÁLVEZ, L.; PASTOR, C.; VARGAS, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLVEZ-MARTÍNÉZ, C. Effect of hydroxypropylmethylcellulose and chitosan coatings with and without bergamot essential oil on quality and safety of cold-stored grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 60, p. 57-63, 2011.
- SCAPINI, P. **Morfologia e propriedades térmicas de compósitos de HDPE/EVA com POSS**. 2008. 46f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, 2008.
- SOARES, M.; WELTER, L.; KUSKOSKI, E.M.; GONZAGA, L.; FETT, R. Compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca de uvas Niágara e Isabel. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 1, p. 59-64, 2008.
- SOARES, F.C.; YAMASHITA, F.; MULLER, C.M.O.; PIRES, A.T.N. Thermoplastic starch/poly(lactic acid) sheets coated with cross-linked chitosan. **Polymer Testing**, v. 32, p. 94-98, 2013.
- SONIA, A.; DASAN, K.P.; Celluloses microfibers (CMF)/poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites for food packaging applications: A study based on barrier and biodegradation behavior. **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 78-89, 2013.
- STARK, W.; JAUNICH, M. Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA. **Polymer Testing**, v. 30, p. 236-242, 2011.
- SUNGSANIT, K.; KAO, N.; BHATTACHARYA, S.N.; PIVSA-ART, S.; Physical and rheological properties of plasticized linear and branched PLA. **Korea-Australia Rheology Journal**, v. 22, p. 187-195, 2010.
- TANASE, C.E.; SPIRIDON I. PLA/chitosan/keratin composites for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 40, p. 242-247, 2014.
- VARGAS, M.; PASTOR, C.; CHIRALT, A.; MCCLEMENTS, D. J.; GONZÁLEZ-MARTÍNÉZ, C. Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, p. 496-511, 2008.

- VIEIRA, F. G. K. **Antioxidante in vitro e in vivo de diferentes cultivares de maçã (malus domestica borkh) do estado de Santa Catarina**. 2010. 170f. Dissertação (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- VULICEVIC, I. R.; ABDEL-AAL, E. S. M.; MITTAL, G. S.; LU, X. Quality and storage life of part-baked frozen breads. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, p. 205 -213, 2004.
- XIAO, Z.; LUO, Y.; LUO, Y.; WANG, Q. Combined effects of sodium chlorite dip treatment and chitosan coatings on the quality of fresh-cut d'Anjou pears. **Postharvest Biology and Technology**, v. 62, p.319-326, 2011.
- YAMAKI, S. B.; PRADO, E. A.; ATVARIS, T. D. Z. Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1811-1826, 2002.
- YOKOHARA, T.; YAMAGUCHI, M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 677–685, 2008.
- YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p.576-302, 2006.
- ZAMBRANO-ZARAGOZA, M.L.; GUTIÉRREZ-CORTEZ, E.; DEL REAL, A.; GONZÁLEZ-REZA, R.; GALINDO-PÉREZ, M. J.; QUINTANAR-GERRERO, D. Fresh-cut Red Delicious apples coating using tocopherol/mucilage nanoemulsion: Effect of coating on polyphenol oxidase and pectin methylesterase activities. **Food Research International**, v. 62, p. 974-983, 2014.
- ZANETTI, M.; CAMINO, G.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. **Polymer**, v.42, p. 4501-4507, 2001.
- ZATTERA, A. J. Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno – acetato de vinila – EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 73-78, 2005.
- ZEMPLJIC, Lidija F.; TKAVC, T.; VESEL, A.; SAUPERL, O. Chitosan coatings onto polyethylene terephthalate for the development of potential active packaging material. **Applied Surface Science**, v. 265, p.697-703, 2012.
- ZHAO, Y.K.; CHEUNG, H.Y.; LAU, K.T.; XU, C.L.; ZHAO, D.D.; LI, H.L. Silkworm silk/poly(lactic acid) biocomposites: Dynamic mechanical, thermal and biodegradable properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p.1978-1987, 2010.
- ZHOU, R.; MO, Y.; LI, Y.F.; ZHAO, Y.Y.; ZHANG, G.X.; HU, Y.S.. Quality and internal characteristics of Huanghua pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai, cv. Huanghua) treated with different kinds of coatings during storage. **Postharvest Biology Technology**, v. 49, p. 171–179, 2008.

WAN, Y.; WU, H.; YU, A.; WEN, D. Biodegradable polylactide/chitosan blend membranes. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1362–1372, 2006.

WORAKEERATIKUL, W.; SRILAONG, V.; UTHAIRATANAKIJ, A.; JITAREERAT, P. Effects of hydrocooling and chitosan coating on browning and physiological changes in fresh-cut rose apple. **International Conference on Quality Management of Fresh Cut Produce**, 2007.

APÊNDICE 1

Parâmetros utilizados no processo de injeção das misturas poliméricas nas Etapas 1, 2 e 3.

Parâmetros	Unidades	PLA/EVA	PLA/PEG	PLA/EVA/PEG PLA/EVA/PEG/QUI
Tempo de injeção	s	5	5,5	5
Tempo de resfriamento	s	23	25	23
Pressão de injeção	kg.cm ⁻²	1050	670	960
Fluxo de injeção	cm ³ .s ⁻¹	37	47	42
Pressão de recalque	kg.cm ⁻²	344	570	478
Fluxo de recalque	cm ³ .s ⁻¹	45	40	45
Pressão de dosagem	kg.cm ⁻²	1910	1720	1720
Fluxo de dosagem	cm ³ .s ⁻¹	90	90	90
Dosagem	mm	26	26	26
Temperatura do bico	°C	63	20	54
Temperatura da zona 1	°C	180	180	180
Temperatura da zona 2	°C	165	165	165
Temperatura da zona 3	°C	155	155	155