



JULIANA FARINASSI MENDES

**EXTRUSÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
DE AMIDO DE MILHO TERMOPLÁSTICO
ADICIONADO DE QUITOSANA
PLASTIFICADA**

LAVRAS - MG

2017

JULIANA FARINASSI MENDES

**EXTRUSÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO
TERMOPLÁSTICO ADICIONADO DE QUITOSANA PLASTIFICADA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Biomateriais,
área de concentração em
Produtos e Nanoprodutos
Alimentícios, para a obtenção
do título de Mestre.

Dr^a. Ana Carla Marques Pinheiro

ORIENTADORA

Dr. Juliano Elvis Oliveira

Dr. José Manoel Marconcini

COORIENTADORES

LAVRAS-MG

2017

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Mendes, Juliana Farinassi.

Extrusão de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico adicionado de quitosana plastificada / Juliana Farinassi Mendes. - 2017.

90 p. : il.

Orientador(a): Ana Carla Marques Pinheiro.

Coorientador(a): Juliano Elvis Oliveira, José Manoel Marconcini .

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Amido termoplástico. 2. Quitosana termoplástica. 3. Extrusão. I. Pinheiro, Ana Carla Marques. II. Oliveira, Juliano Elvis. III. , José Manoel Marconcini. IV. Título.

JULIANA FARINASSI MENDES

**EXTRUSÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO
TERMOPLÁSTICO ADICIONADO DE QUITOSANA PLASTIFICADA**

**EXTRUSION OF BIODEGRADABLE FILMS OF THERMOPLASTIC
CORN STARCH ADDED FROM PLASTIFIED CHITOSAN**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 de Fevereiro de 2017
Dr. Juliano Elvis Oliveira UFLA
Dr. Mário Guimarães Junior CEFET
Dra. Vanessa Rios de Souza UFLA

Dra Ana Carla Marques Pinheiro
Orientadora

**LAVRAS – MG
2017**

A minha família, meus maiores exemplos para a vida
DEDICO

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais os quais devo não somente a vida, mas também o resultado da pessoa que tornei-me, agradeço também pelo apoio, incentivo, paciência e por sempre estarem ao meu lado. Ao meu irmão Rafael, por todas as ideias e por estar presente em todos os momentos importantes, me motivando a seguir sempre em frente.

À Profa. Ana Carla pela orientação, amizade, carinho, exemplo profissional e pela confiança por todos esses anos de trabalho juntas e pelos próximos que virão.

Ao Prof. Juliano, pela orientação, apoio para a realização e discussão deste trabalho, mas acima de tudo pela amizade, pelas boas horas de conversas e não medir esforços para me ajudar em minha vida acadêmica.

Ao programa de pós-graduação de Engenharia de Biomateriais, por ter me proporcionado não somente a oportunidade de aprendizado, mas também pelo crescimento pessoal e profissional.

A todos os meus amigos da UEPAM, Ciências dos Alimentos e EMBRAPA. Em especial, aos colegas da EMBRAPA, Rafaella Takehara, Vitor Brait, Alfredo, Pedro Ivo, Vanessa, Adriana Thomazi e Alexandra Manzoli pela enorme ajuda durante o trabalho e também pelos bons momentos juntos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, à todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito de adição de 5 e 10% (m/m) de quitosana termoplástica (TPC) no desenvolvimento de blendas biodegradáveis de amido de milho-quitosana termoplástica obtidas por extrusão. Para tanto, foi utilizado amido de milho, quitosana (Massa molecular: 90-310 KDa e Grau de desacetilação (GD): 75-85%); ácido acético e glicerol como plastificante. As blendas biodegradáveis TPS/TPC serão processadas em uma extrusora dupla rosca, corrotante em concentrações de 5% e 10% (m/m) de quitosana, para a obtenção de pellets de mistura, que posteriormente foram extrudadas em uma extrusora monorrosca, no qual produziu fitas que foram prensadas a quente, para a obtenção dos filmes. O efeito da incorporação de TPC na matriz de TPS e na interação do polímero na morfologia e propriedades térmicas e mecânicas foram investigados. As possíveis interações entre as moléculas de amido e de quitosana termoplástica foram avaliadas por técnicas DRX e FTIR. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram uma superfície de fratura homogênea sem a presença de grânulos de amido ou agregados de quitosana. Embora a incorporação de quitosana termoplástica tenha causado uma diminuição tanto na resistência a tração quanto na rigidez, produzindo filmes com melhor extensibilidade e estabilidade térmica.

Palavras-chaves: Amido termoplástico. Quitosana termoplástica. Extrusão. Polímeros biodegradáveis.

ABSTRACT

The objective was to evaluate the effects of addition of 5 and 10% (m / m) of thermoplastic chitosan (TPC) in the development of biodegradable polymer blends of thermoplastic corn starch-chitosan obtained by extrusion. For this purpose were used corn starch, chitosan (Molecular weight: 90-310 KDa and Degree of deacetylation (GD): 75-85%), acetic acid, and glycerol (plasticizer). The biodegradable TPS/TPC blends were processed in a double screw extruder (co-rotating) in concentrations of 5% and 10% (w/w) of chitosan to obtain mixing pellets. Then these pellets were extruded in a single-screw extruder in which ribbons produced were hot pressed to obtain the films. The interactions between biopolymers and the blend morphology, thermal and mechanical properties were investigated. The possible interactions between the starch and chitosan thermoplastic molecules were evaluated by XDR and FTIR techniques. Scanning electron microscopy (SEM) analyzes showed a homogeneous fracture surface without the presence of starch granules or chitosan aggregates. Although the incorporation of thermoplastic chitosan has caused a decrease in tensile strength and rigidity, biopolymer films with better extensibility and thermal stability were obtained.

Keywords: Thermoplastic starch. Thermoplastic chitosan. Extrusion. Biodegradable polymers.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1- Estruturas moleculares para (a) Amilose e (b) Amilopectina	23
Figura 2- Difractograma de difração de raios X dos amidos de cristalinidade tipo	26
Figura 3- Esquema ilustrativo para a desestruturação dos grânulos de amido e formação de TPS	30
Figura 4- Estrutura da Quitosana	32
Figura 5- Representação de uma Extrusora	40

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

Figure 1-FTIR spectra of thermoplastic cornstarch (TPS), thermoplastic chitosan (TPC) and TPS blends with 5 and 10 wt. (%) TPC (TC5 and TC10)	69
Figure 2-X-ray diffraction patterns of thermoplastic cornstarch (TPS), thermoplastic chitosan (TPC) and TPS blends with 5 and 10 wt. (%) TPC (TC5 and TC10).....	71
Figure 3- SEM micrographs of (A) TPS-fracture surface; (B) TPC-fracture surface; (C) TC5-fracture surface; (D) TC10-fracture surface; (E) TC5-film surface; (F) TC10-film surface.....	73
Figure 4- TG (a) and DTG (b) of thermoplastic cornstarch (TPS), thermoplastic chitosan (TPC) and TPS blends with 5 and 10 wt. % TPC (TC5 and TC10).	75

Figure 5- Representative stress-strain curves of TPS, TPC and TPS/TPC blends
with 5 and 10 wt.% TPC 78

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 - Produção Mundial de Plásticos (MTon) 19

Tabela 2- Constituição dos principais amidos comerciais25

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

Table 1 Thermal properties (obtained by TG and DTG analyses) of the TPS and blends..... 77

Table 2 Mechanical properties os TPS, TPC and TPS/TPC blends with 5 and 10 wt.% TPC 78

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO	14
2. REFERENCIAL TEORICO	18
2.1. Utilização de Plásticos em Embalagens	18
2.2. Importância dos Filmes Biodegradáveis	20
2.3. Polímeros Biodegradáveis	21
2.3.1. O Amido Nativo	22
2.3.1.1. Amido Termoplástico (TPS)	29
2.3.2. Quitosana	32
2.4. Blendas Poliméricas	35
2.4.1. Blendas de Amido/Quitosana	37
2.5. Produção de Filmes Biodegradáveis	38
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	43

SEGUNDA PARTE

ARTICLE 1 - Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion	60
--	----

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

A conservação dos alimentos exige em geral tratamentos físicos ou químicos para manter ou aumentar a sua vida útil (TSANG; YUNG, 2017). Para isso, a utilização de embalagens, rígidas ou flexíveis, é imprescindível, visto sua ação como barreira entre o ambiente externo e o alimento (MAJID et al., 2016). Atualmente, a maioria dessas embalagens é produzida com plásticos como matéria-prima, ou seja, de materiais sintéticos de fonte não renovável que apesar de possuírem excelentes propriedades funcionais, são consideradas não biodegradáveis. De forma a estarem envolvidas em preocupações ambientais, principalmente sobre o descarte desses materiais que levam milhares de anos para serem degradados (LE HELLYE et al., 2008; SOARES et al., 2005).

Recentemente surgiram vários estudos focados no desenvolvimento de embalagens a partir de polímeros biodegradáveis, obtidas por meio de fontes naturais, como sendo uma das soluções encontradas para amenizar esse problema (BOURTOOM, 2008). Por definição, polímeros biodegradáveis são aqueles que sofrem cisão em cadeia, induzida por microrganismos, em condições específicas de pH, umidade, oxigenação e presença de metais, levando a uma completa mineralização (AVELLA et al., 2005).

Dentre as características mais atrativas desses polímeros destacam-se as funcionalidades químicas variadas, abundância em alguns casos, biocompatibilidade, ausência de componentes tóxicos durante a sua obtenção e durante os processos de compostagem e, alguns dos casos, completa bioassimilação (VAN DE VELDE; KIEKENS, 2002). Adicionalmente, o uso de polímeros extraídos do meio ambiente, a exemplo dos polissacarídeos, como a celulose e seus derivados (OKSMAN et al., 2006), o amido (ALVES et al., 2007; ZHANG; GOLDING; BURGAR, 2002), a quitina e a quitosana (FAJARDO et al., 2010; HAERUDIN et al., 2010; PELISSARI et al., 2012; PELISSARI; YAMASHITA; GROSSMANN, 2011) apresentam a vantagem

adicional de serem matérias-primas que podem ser facilmente re-inseridas nos ciclos biogeoquímicos da natureza (NAIR; LAURENCIN, 2007).

Em especial, o amido e a quitosana apresentam muitas aplicações nas indústrias de alimentos, tanto na produção de filmes ou revestimentos antimicrobianos quanto na produção de embalagens ativas, de forma a atingir o objetivo de prolongar à vida de prateleira dos alimentos (ABUGOCH et al., 2011; BONILLA et al., 2013; CHIONO et al., 2009; KRSTI et al., 2014; LÓPEZ et al., 2013).

O amido é um dos biopolímeros mais utilizados para a produção de materiais biodegradáveis por seu baixo custo e disponibilidade na natureza. Além de ser um componente alimentício, é bastante utilizado nas indústrias do papel e têxtil, como absorventes, adesivos, encapsuladores (ALVES et al., 2007), curativos (PAL; BANTHIA; MAJUMDAR, 2007), e possui ótima capacidade de adquirir características termoplásticas durante seu processamento (LIU et al., 2009; SOUZA; ANDRADE, 2000). No entanto, os filmes de amido possuem comportamento hidrofílico que apesar de proporcionar barreiras eficientes aos óleos e lipídeos, acabam por apresentar baixa permeabilidade ao vapor de água e baixa resistência mecânica a tração, o que inviabiliza o seu uso e traz um desafio na substituição as embalagens convencionais (GAO et al., 2017; WANG et al., 2017).

A fim de superar essas desvantagens várias estratégias têm sido pesquisadas como por exemplo, a adição de plastificantes, estruturas multicamadas com poliésteres alifáticos, misturas com borracha natural ou zeína e compósitos com fibras (CORRADINI et al., 2005; MARTIN et al., 2001; ROSA et al., 2009). Outra abordagem amplamente utilizada para melhorar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos filmes de amido, é o uso de blendas.

As blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre os componentes, sendo importantes materiais que se destacam pela ampla faixa de razão custo/benefício (UTRACKI, 1990). Os materiais obtidos com essa mistura de polímeros tem como propósito a obtenção de propriedades diferentes às dos polímeros puros e frequentemente atingem-se propriedades superiores quando comparadas às propriedades de cada componente polimérico analisado individualmente (JANTANASAKULWONG et al., 2016; REN et al., 2017).

Uma das formas de se obter blendas biodegradáveis e que de certa forma melhore as propriedades de barreira e mecânicas do amido, é a utilização de um biopolímero, como a quitosana.

A quitosana é um dos polissacarídeos mais abundantes, obtida pela desacetilação parcial ou total da quitina. Adicionalmente, também trata-se de um material promissor para a produção de embalagens, uma vez que apresenta aplicações não tóxicas, biodegradáveis e caráter antimicrobiano (MATET; HEUZEY; AJJI, 2014).

No entanto, apesar desses materiais permitirem o descarte direto na natureza, à origem natural dos mesmos muitas vezes dificulta a produção de embalagens que mantenham a mesma eficácia das propriedades observadas nas embalagens convencionais. Além do mais, a maioria dos filmes biodegradáveis é obtida por meio da técnica de casting ou evaporação de solvente, a qual trata-se de uma técnica laboratorial (BIGUCCI et al., 2015; LI et al., 2010a, 2010b; PEREDA; AMICA; MARCOVICH, 2012).

Nesse método, uma suspensão constituída de amido e de quitosana, um solvente e, frequentemente, um plastificante é vertida sobre um suporte apropriado. Em seguida, a suspensão é normalmente seca em temperatura ambiente durante tempos relativamente longos (por exemplo 24 -48 horas). A

espessura dos filmes é controlada pela massa de dispersão vertida sobre o suporte (ORTIZ et al., 2017).

Nos últimos anos tem sido sugerido como uma abordagem adequada para aumentar a escala de filmes biodegradáveis, que podem ser afetados negativamente das condições utilizadas ao longo do processo de produção e por algumas estratégias de secagem (LECETA; GUERRERO; CABA, 2013). Essas técnicas, como por exemplo, extrusão e injeção são métodos de obtenção de filmes biodegradáveis que combinem eficiência energética com elevada produtividade, a qual alia versatilidade, alta qualidade e uniformidade dos produtos que permite gelatinizar/plastificar o amido e/ou materiais biopoliméricos e realizar possíveis modificações químicas no mesmo processo, resultando em redução dos custos de produção (MOURA et al., 2008; THUNWALL et al., 2008).

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho, foi a produção de blendas biodegradáveis de amido-quitosana por extrusão. Avaliação da adição de diferentes concentrações de quitosana plastificada junto a matriz de amido termoplástico, em relação as propriedades microestruturais, térmicas e mecânicas das blendas obtidas.

2. REFERENCIAL TEORICO

2.1. Utilização de Plásticos em Embalagens

Os materiais de embalagem termoplásticos são utilizados para proteção desejada para os diversos tipos de aplicações, satisfazendo a necessidade de custo, conveniência, formato, marketing, propriedades físicas, químicas e óticas. Apenas o setor de embalagens plásticas flexíveis, por exemplo, vem crescendo a cada ano com taxas médias em torno de 3,5%, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF, 2015). Em 2013 atingiu o volume de 1,88 milhões de toneladas produzidas. Os principais mercados atendidos são o alimentício, bebidas, higiene, limpeza, cosmético, agrícola, medicamentos e farmacêutico.

Esses materiais, segundo World Packaging Organization (WPO, 2008) correspondem por 34% de todas as embalagens fabricadas no mundo, atrás apenas do papel, que responde por 38%.

A maioria das resinas plásticas utilizadas atualmente pelos setores industriais é de origem petrolífera e não biodegradáveis (KUMAR; MAITI, 2015).

A indústria do plástico vem crescendo continuamente nos últimos 60 anos. Sua produção mundial cresceu de 1,7 milhão de toneladas, em 1950, para 299 milhões de toneladas, em 2013 (Tabela 1). Destaca-se o aumento entre os anos 50 e os anos 70. Os dados mostraram que a produção de polímeros dobrou entre os anos 70 e 90, chegando a triplicar nos anos 2000. A produção mundial, impulsionada pelo crescimento contínuo e acelerado desses produtos, se aproximou dos 300 milhões de toneladas no ano de 2013. Este valor representa um aumento na produção de cerca de 4% em relação ao ano anterior.

Tabela 1 - Produção Mundial de Plásticos (MTon)

ANO	PRODUÇÃO MUNDIAL DE PLÁSTICOS (MTon)
1950	1,7
1976	47
1989	99
2002	204
2007	257
2009	250
2010	265
2011	279
2012	288
2013	299

Fonte: Plastics Europe, 2014.

As embalagens plásticas são consideradas substratos inertes, não sofrendo alterações ao serem submetidas a elementos ambientais, tais como luz, umidade, calor e microrganismos, sendo características desejáveis e fundamentais para uma embalagem de alimentos. Porém por serem embalagens que apresentam vida útil curta, são descartadas imediatamente após o uso, promovendo um elevado volume de resíduo sólido urbano e, conseqüentemente, prejudicando o ambiente (FORLIN; FARIA, 2002).

Esforços vêm sendo empenhados tanto nas pesquisas quanto na tecnologia, no sentido da reciclagem. Mas a seleção dos que realmente serão reciclados dependerá do seu valor econômico e do volume de material disponível (COLTRO; GASPARINO; QUEIROZ, 2008). Além do mais, o uso de plásticos pós-consumo reciclados é muito limitado para embalagens de alimentos, pois há perigos de contaminação se o processo de limpeza não for eficaz (APARECIDA; AURELIO, 2005).

Visando à atenuar esses problemas, inúmeros estudos têm sido realizados no sentido de se apresentar materiais plásticos alternativos. Surge

então o conceito de plástico biodegradável, um novo campo emergente da ciência e tecnologia.

2.2. Importância dos Filmes Biodegradáveis

O crescente acúmulo de lixo sintético, proveniente de grande parte das embalagens plásticas, aliado as dificuldades de sua reciclagem, são problemas ambientais que todas as nações industrialmente avançadas enfrentam atualmente. Desta forma, as pesquisas têm sido concentradas no intuito de incrementar e/ou desenvolver embalagens a partir de materiais ambientalmente corretos, a partir de fontes renováveis, ou seja, polímeros extraídos da natureza por meio de plantas, de microrganismos e/ou de animais, que não agridem o meio ambiente e que de certa forma podem apresentar o mesmo desempenho que as embalagens plásticas convencionais (LANDIM et al., 2015).

Os plásticos produzidos a partir destes materiais são chamados de biopolímeros, que geralmente são biodegradáveis. Segundo a American Society of Testing and Materials (ASTM, 2003) os plásticos biodegradáveis são aqueles que sofrem cisão em cadeia, induzida por microrganismos. Dentre as características mais atrativas desses polímeros destacam-se as funcionalidades químicas, biocompatibilidade, ausência de componentes tóxicos durante a sua obtenção e durante os processos de completa bioassimilação (AVÉROUS, 2004; VAN DE VELDE; KIEKENS, 2002).

Porém, mesmo para um material biodegradável, sua decomposição efetiva no meio ambiente é dependente de uma série de fatores, sendo que inicialmente deve-se levar em consideração a estrutura química dos monômeros utilizados para a sua produção e da constituição do produto final, de forma que a mesma se torne acessível aos microrganismos presentes no meio, para que os mesmos possam gerar enzimas apropriadas para decomposição dos polímeros,

em condições normais de umidade, temperatura, pH, quantidade de oxigênio no meio, nutrientes presentes, dentre outros fatores. Os polímeros que melhor são adaptados à biodegradabilidade completa são os naturais, no qual são hidrolisáveis a CO₂ e H₂O ou CH₄ (KUMAR; MAITI, 2015).

Além dessas vantagens, os filmes biopoliméricos podem ser utilizados em diferentes aplicações, como por exemplo, transportar e liberar aditivos alimentares, como antioxidantes (LIU et al., 2017) e antimicrobianos (VERAS et al., 2013), revestimentos ou filmes comestíveis, além de poderem ser utilizados para o encapsulamento de sementes, recobrimento de plantações.

Pesquisas têm sido realizadas com a intenção de encontrar filmes biopoliméricos que possam substituir as embalagens sintéticas (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996). Porém as embalagens biopoliméricas a serem produzidas requerem melhorias principalmente nas suas propriedades físicas e mecânicas, sem alterar as suas capacidades de degradação, a um custo acessível (YU; DEAN; LI, 2006).

2.3. Polímeros Biodegradáveis

Segundo Averous e Boquillon (2004), os polímeros obtidos a partir de recursos renováveis podem ser classificados geralmente em quatro grupos:

- (1) Polímeros obtidos de fontes não renováveis (por exemplo, copoliéster alifático aromático (ECOFLEX[®]));
- (2) Polímeros sintéticos oriundos de monômeros naturais nos processos biotecnológicos (por exemplo, ácido polilático (PLA));
- (3) Polímeros resultantes do metabolismo de microrganismos (por exemplo, polihidroaxialcanoato (PHA), polihidroxibutirato (PHB));
- (4) Polímeros naturais, onde se encontram os agropolímeros, provenientes de plantas e que compreendem a família dos

polissacarídeos (por exemplo, amido e celulose), ligninas e proteínas.

Os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de diversas fontes naturais, porém dentre essas fontes há um grande interesse na utilização dos polímeros agrícolas, pois pode ser um meio de destino para o excedente da produção agrícola a um custo acessível (AVÉROUS, 2004).

Esse processo ganha destaque promissor a utilização do amido, principalmente por sua disponibilidade, preço baixo e produção a partir de fontes renováveis. No Brasil, as cinco principais espécies consideradas fontes de amido comercial são de milho, trigo, arroz, batata e mandioca.

2.3.1. O Amido Nativo

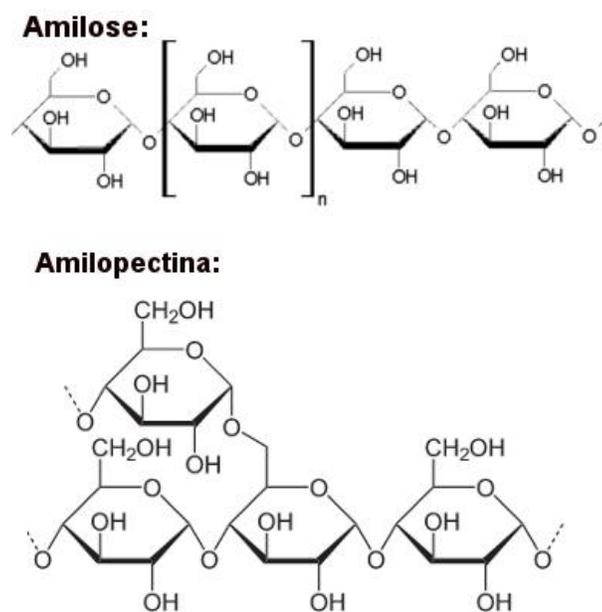
O amido constitui, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos encontradas na natureza. Além disso, o amido é atualmente um dos polímeros biodegradáveis mais atrativos para o desenvolvimento de novos materiais, devido a sua grande disponibilidade e versatilidade de aplicação (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

O amido é um polissacarídeo encontrado naturalmente nos vegetais superiores, como meio de armazenamento de energia, em quantidades significativas nas sementes, raízes e tubérculos, tais como, milho, mandioca e batata, dentre outros produtos agrícolas, na forma de grânulos e, as variações de tamanho, forma, associações e composição (glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos, proteínas e minerais) são dependentes de sua origem botânica (JAYAKODY et al., 2009; TESTER; KARKALAS, 2001; VAN DE VELDE; KIEKENS, 2002).

Quimicamente, os grânulos de amido são compostos majoritariamente (98 a 99%, base seca), de uma mistura de dois polissacarídeos: amilose e amilopectina, (Figura 1). Estas concentrações podem variar em função da fonte

de extração dos amidos, de forma que os amidos nativos podem ser classificados como amidos normais (20-30% de amilose), amidos cerosos (99% de amilopectina) e os amidos modificados quimicamente (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997). Além disso, o grânulo de amido pode ser constituído de pequenas quantidades de proteínas e lipídeos (<0,6%) e de cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio (<0,4%).

Figura 1- Estruturas moleculares para (a) Amilose e (b) Amilopectina



Fonte: Adaptado de Van Soest e Vliegenthart (1997).

A amilose (Figura 1a) é um polímero solúvel em água, de cadeia praticamente linear, com ligações α - (1,4), cuja massa molar varia de 10^5 a 10^6 Da (BEMILLER; WHISTLER, 2009; BULÉON et al., 1998). Em razão da sua linearidade, mobilidade e grupos hidroxilas, as cadeias de amilose tendem a se orientar, paralelamente, aproximando-se o suficiente para que ligações de

hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado dessa associação intermolecular, pastas opacas e filmes resistentes são formados (JONHED, 2006).

Em vista da sua característica linear, a amilose forma filmes com melhores propriedades de barreira e mecânicas do que os filmes de amilopectina (FORSSELL et al., 2002; RINDLAVA; HULLEMAN; GATENHOLMA, 1997; RINDLAV-WESTLING et al., 1998). Uma vez que, as moléculas de amilose, em solução, em decorrência da sua linearidade, têm uma tendência de se orientar paralelamente, aproximando-se de forma sinérgica, o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (KOO; LEE; LEE, 2010).

Por outro lado, a amilopectina (Figura 1b) é um polímero altamente ramificado, cuja massa molar varia de 10^6 a 10^8 Da (BEMILLER; WHISTLER, 2009). A amilopectina possui unidades de glicose unidas por ligações α -(1,6) nos pontos de ramificação, localizados a cada 20 ou 30 unidades de glicose. Seu tamanho volumoso, causado pelas ramificações, reduz a mobilidade das cadeias e previne os polímeros de amilopectina de se aproximarem o suficiente para que haja a formação de ligações de hidrogênio. Como resultado, as soluções aquosas de amilopectina são transparentes e mais resistentes à formação de gel durante a estocagem (JONHED, 2006). Porém apesar da molécula de amilopectina ser ramificada, a mesma é mais compacta do que em relação à de amilose. Isso implica em uma menor facilidade de penetração de água e de enzimas, sendo, portanto, mais resistente ao processo de hidrólise.

As diferenças encontradas entre as fontes de amido extraídas influenciam as suas propriedades mecânicas, térmicas e de processamento. Normalmente, a proporção de amilose e amilopectina varia juntamente com a distribuição do comprimento da cadeia, tamanho granular e conteúdo de lipídios

(JONHED, 2006). A Tabela 2 mostra a constituição dos principais amidos nativos e modificados.

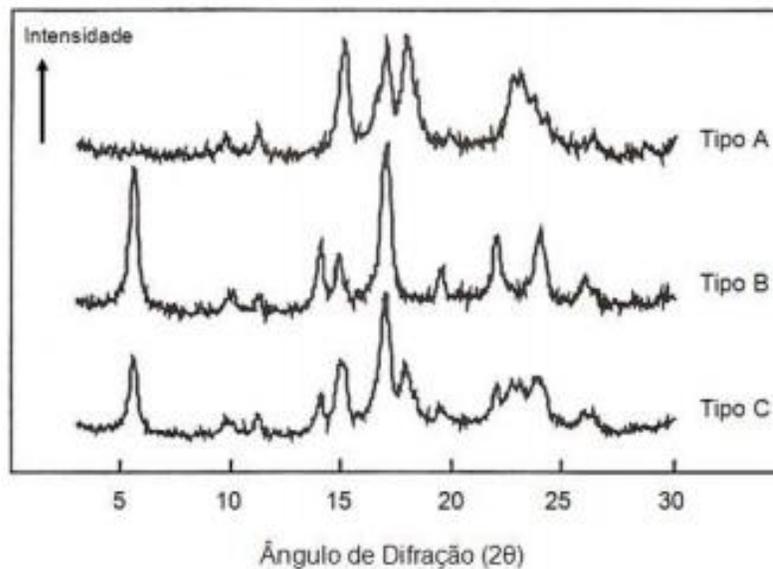
Tabela 2- Constituição dos principais amidos comerciais

FONTES DE AMIDO	AMILOSE (%)	AMILOPECTINA (%)
Amido de Milho com alto teor de amilose	50-85	15-50
Amido de Milho	26	74
Amido de milho ceroso	1	99
Amido de Trigo	25	75
Amido de Mandioca	17	83
Amido de Batata	21	79

Fonte: Moorthy (2004).

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas compostos de macromoléculas organizadas na direção radial, no qual formam ligações de hidrogênio por estarem associadas paralelamente resultando no aparecimento de regiões cristalinas (GALLANT et al., 1982; ZOBEL; YOUNG; ROCCA, 1988). Pela técnica de difração de raio X (DRX) podem-se distinguir três tipos de cristais, dependendo de sua forma e estrutura cristalina, denomina-se A, B ou C (JACOBS; DELCOUR, 1998), conforme Figura 2. Estes padrões de cristalinidade dependem, em parte, do comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento no interior dos grânulos e presença de água (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006).

Figura 2- Difractograma de difração de raios X dos amidos de cristalinidade tipo A, B e C



Fonte: Weber, Collares-Queiroz e Chang (2009).

Segundo Singh et al. (1995), os grânulos de amido apresentam as seguintes características de cristalinidade quanto ao tipo:

- Tipo A – apresentam picos de intensidades nos ângulos de difração 2θ em $15,3^\circ$, $17,1^\circ$, $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$
- Tipo B – apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em $5,6^\circ$, $14,4^\circ$, $17,2^\circ$, $22,2^\circ$ e 24°
- Tipo C – apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em $5,6^\circ$, $15,3^\circ$, $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$

As cadeias externas relativamente curtas das moléculas de amilopectina (entre 28 e 19 unidades de glicose) favorecem a formação de polimorfos cristalinos tipo A, encontrado nos amidos de cereais. Já as cadeias externas

maiores das moléculas de amilopectina de tubérculos (entre 30 e 44 unidades de glicose) favorecem a formação de polímeros do tipo B, encontrados também em amido de banana, amidos retrogradados e amidos ricos em amilose. O polímero tipo C é composto por moléculas de amilopectina de cadeias com 26 a 29 moléculas de glicose, é considerado um intermediário entre os tipos A e B, sendo característico de amido de leguminosas e sementes (ELIASSON; GUDMUNDSSON, 2006).

Em razão da sua abundância e degradabilidade, muitos trabalhos têm utilizado o amido para produção de filmes biodegradáveis (ALVES; GROSSMANN; SILVA, 1999; DANG; YOKSAN, 2014; MALI et al., 2005, 2006; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008; PARRA et al., 2004; PELISSARI et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2010). Apesar disso, sua aplicação em filmes biodegradáveis pode não ser tão satisfatória, uma vez que o amido é solúvel em água e seus filmes são quebradiços e de difícil processamento (CORRADINI et al., 2007).

Sendo assim, é de fundamental importância conhecer as propriedades dos amidos a serem utilizados (umidade, pressão, temperatura, tipo, etc), pois as variações das mesmas podem influenciar a formação de filmes com diferentes propriedades.

Comercialmente, o amido é extraído, principalmente do milho, do trigo, da batata e da mandioca. No mundo são produzidos cerca de 48,5 milhões de toneladas de amido, sendo os EUA responsáveis pela maior produção de amido de milho (24,6 milhões de toneladas, 62,4%) e a União Europeia a maior produtora de amido de batata (1,8 milhão de toneladas, 69,2%) e de trigo (2,8 milhões de toneladas, 68,3%). A produção mundial de outros amidos é de 2,5 milhões de toneladas, com a mandioca como principal fonte (FRANCO et al., 2002).

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA (BRASIL, 2017), o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho, totalizando 53,2 milhões de toneladas na safra de 2009/2010, tendo como principais regiões produtoras, Centro-oeste, Sudeste e Sul. Além disso, o estudo das projeções de produção do cereal, realizado pela Assessoria de Gestão Estratégica do Mapa, indica aumento de 19,11 milhões de toneladas entre a safra de 2008/2009 e 2019/2020. Em 2019/2020, a produção deverá ficar em 70,12 milhões de toneladas e o consumo em 56,20 milhões de toneladas.

O processo básico da extração do amido de milho envolve a limpeza dos grãos, maceração com solução aquosa de biossulfito de sódio (+50°C), degerminação, trituração, peneiragem, centrifugação (purificação) e a secagem do amido (FRANCO et al., 2002).

De acordo com Flint (1995), o amido de milho possui as seguintes características: formas poliédricas e arredondadas, tamanho dos grânulos de 10µm e 15 µm, cruz de malta bem marcada, hilo central em forma de estrela e não apresenta estrias.

Em relação às propriedades de formação de pasta e de retrogradação, podemos defini-las como sendo ocasionada pelas modificações estruturais das moléculas de amilose e amilopectina durante o processo de gelatinização, já a retrogradação, a mesma ocorre devido a recristalização da amilose durante o armazenamento. Ambas às propriedades podem ser observadas pela curva de viscosidade.

Segundo Weber, Collares-Queiroz e Chang (2009) a viscosidade final do amido de milho normal é de aproximadamente de 3,153 Pa.s. Dessa forma, a força do gel de amido de milho normal, a qual esta correlacionada com o fenômeno de retrogradação é de aproximadamente $38,25 \pm 2,98$ g.f. sendo que quanto maior essa força, maior a retrogradação, além de que a molécula de

amilose está diretamente envolvida neste fenômeno (VESTERINEN et al., 2002; WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009).

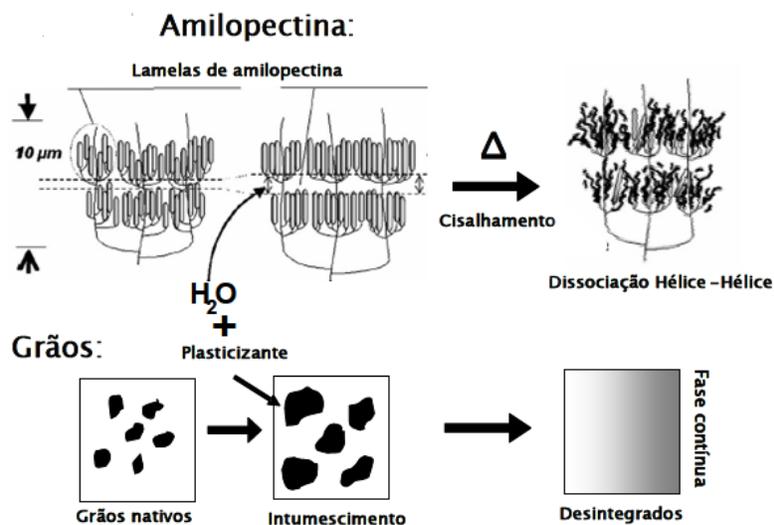
2.3.1.1. Amido Termoplástico (TPS)

O amido granular e nativo não possui características de um material termoplástico, em razão das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupamentos hidroxilas das cadeias, que representam sua cristalinidade (LIU et al., 2009). A temperatura de fusão do amido é superior à sua temperatura de decomposição e, dessa forma, o amido por si só não pode ser utilizado como um polímero termoplástico (JIANG; QIAO; SUN, 2006).

Mas uma das características mais atrativas do amido na área de materiais é a sua capacidade de adquirir comportamento de termoplástico sob condições específicas de processamento: como por exemplo, emprego de cisalhamento, energia térmica e plastificante (água, glicerol, sorbitol, ureia e etc), no qual, promovem a desestruturação do grão e a formação de uma fase homogênea no estado fundido (CORRADINI et al., 2007). Esse amido desestruturado é denominado como amido termoplástico (TPS) e apresenta propriedades que permitem o seu processamento e conformação em equipamentos de extrusão, injeção e moldagem por compressão, ou mesmo em misturadores de câmara interna, como por exemplo, um misturador de câmara interna Haake, de forma similar aos polímeros *commodities* e de engenharia (BULÉON et al., 1998; BEMILLER; WHISTLER, 2009; CORRADINI et al., 2007). Por definição, polímeros tipo *commodities* são aqueles produzidos em grande escala, apresentam baixo valor agregado, não apresentam diferenciação, são utilizados para finalidades gerais, e são consumidos em grandes quantidades. Polímeros de engenharia são aqueles que apresentam alto desempenho, são produtos específicos, com propriedades bem definidas e incomuns, tem alto valor agregado e são produzidos em escalas de pequeno porte.

A desestruturação do amido e formação do amido termoplástico (TPS) ocorre em um processo multi-etapas, conforme especificado na Figura 3. Tal fenômeno é similar ao processo de geleificação do amido que ocorre em condições de excesso de água. Contudo, a formação de TPS por extrusão ocorre em condições de baixo teor de umidade, sendo que as frações de amilopectina amolecem devido principalmente da combinação de temperatura e cisalhamento suportada pelo efeito plastificantes (SHANKS; KONG, 2012). De acordo com este processo de desestruturação, o amido é alterado do seu estado natural semicristalino para uma fase polimérica amorfa, que tende a sofrer recristalização (ou retrogradação), induzida principalmente pelo arranjo das cadeias de amilose no material sólido termoplastificado (CORRADINI et al., 2007; SHANKS; KONG, 2012).

Figura 3- Esquema ilustrativo para a desestruturação dos grânulos de amido e formação de TPS



Fonte: Adaptado de Knorr, Heinz e Buckow (2006).

Alguns parâmetros de processo (temperatura e cisalhamento, principalmente) e a quantidade de plastificante adicionado, podem influenciar na cristalinidade do grânulo de amido. Ocorrendo a formação de amido termoplástico com cristalinidade do tipo A, B ou C decorrente da fusão incompleta dos grânulos, ou formação dos cristais tipo Vh, no qual são cristais induzidos pelo processamento termomecânico, em razão da formação do complexo entre amilose e glicerol (RAQUEZ et al., 2008).

Os plastificantes empregados durante o processamento do amido termoplástico (TPS) são polióis de baixa massa molar, como por exemplo, formamida, acetamida, ureia, com destaque para o glicerol. Apesar de os polióis promoverem uma boa desestruturação dos grãos de amido e aumentar a flexibilidade do TPS, os mesmos induzem ao fenômeno de retrogradação, o que torna o TPS mais quebradiço ao longo do tempo de armazenamento (GIROTO et al., 2015; ZULLO; IANNACE, 2009).

O amido termoplástico apresenta vários atributos favoráveis como fonte para a obtenção de polímeros, pois o mesmo pode ser empregado como matéria-prima para a síntese de polímeros sintéticos ou diretamente como polímero termoplástico. A utilização direta do amido permite a obtenção de materiais de baixo custo, e de grande interesse, contudo para uma maior utilização desse material são necessários maiores estudos, já que compostos com grandes concentrações de amido ou a base exclusivamente de amido, ainda representam muitas deficiências. As principais limitações do amido são a sua elevada hidrofobicidade, baixa resistência mecânica e baixa miscibilidade com outros polímeros (JACOBS; DELCOUR, 1998).

Assim, como uma maneira de superar essas desvantagens, métodos com a finalidade de produzir alterações físicas ou químicas na molécula de amido têm sido propostos, assim como a produção de blendas com polímeros sintéticos

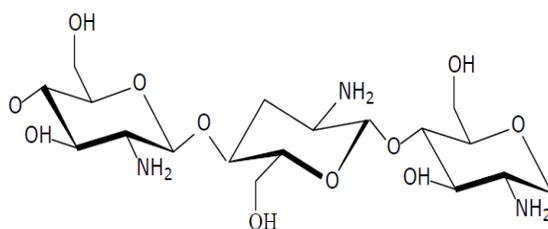
ou com outros polímeros naturais, que possuem características mecânicas e de barreira que superem as limitações do TPS (ARVANITTOYANNIS et al., 1998; AVÉROUS 2004; DEAN; LI, 2006; YU; CARVALHO et al., 2003).

2.3.2. Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo catiônico produzida por meio de processos enzimáticos ou por meio da desacetilação alcalina da quitina, sendo este último, o método mais utilizado. Pode ser obtida de carapaças de crustáceos (ex. caranguejo, lagosta e camarões) por meio de processos químicos e microbiológicos ou, ainda, ser produzida por alguns fungos (ex. *Aspergillus niger*, *Mucor rouxii* e *Penecillium notatum*) (DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004).

A estrutura da quitosana (Figura 4) é composta por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas β -(1,4) (CAMPANA-FILHO; SIGNINI, 2001). O grupo amino (NH_2) presente em sua estrutura, quando em meio ácido, apresenta cargas positivas em razão da sua protonação (NH_3^+).

Figura 4 Estrutura da Quitosana



Fonte: Ravi Kumar (2000).

O processo de desacetilação alcalina da quitina faz com que parte das ligações N-acetil do biopolímero sejam rompidas com a formação de unidade de D-glicosamina que contém um grupo de amínico livre, denominada de quitosana. De acordo com o grau de desacetilação (%GD), o qual refere-se à porcentagem de grupos aminos livres pode-se diferenciar quitina da quitosana. De acordo com Dimzon, Ebert e Knepper (2013), se o %GD for superior a 60%, são considerados quitosana.

Porém, apesar do processo de hidrólise alcalina dos grupos acetoamida presentes na quitina que leva à obtenção da quitosana, seja uma reação relativamente simples (CAMPANA-FILHO et al., 2007), esse processo não ocorre de maneira uniforme e completa, ao longo de toda a estrutura da quitina, de forma que a quitosana obtida apresenta uma estrutura parcialmente desacetilada. Esta variação no grau de desacetilação influencia principalmente na viscosidade, massa molecular (50-2000 kDa), grau de polimerização e consequentemente no tamanho da cadeia do biopolímeros, na sua solubilidade e no desempenho da quitosana em muitas de suas aplicações, como sua atividade antimicrobiana (CHUNG, 2006; DIMZON; KNEPPER, 2015; RAVI KUMAR, 2000; TAŞKIN; CANISAĞ; ŞEN, 2014).

As pesquisas relacionadas à atividade antimicrobiana da quitosana foram datadas em 1980-1990 (GOY; BRITTO; ASSIS, 2009), sendo constatada como um material antimicrobiano contra uma ampla gama de organismos alvos como por exemplo, bactérias, leveduras e fungos, em experimentos envolvendo interações in vivo e in vitro com a quitosana em diferentes formas (soluções, filmes e compósitos) (GOY; BRITTO; ASSIS, 2009; VAN DEN BROEK et al., 2015). Porém esses relatos são um tanto conflitantes, como por exemplo, Guan, Fu e Zhu (1997), em seus estudos com *Staphylococcus aureus*, os resultados mostraram que o efeito antimicrobiano é superior para quitosana com pesos moleculares inferiores. Jeon e Kim (2000), mostraram que uma concentração de

0,5% de quitosana poderia inibir o crescimento de *E.coli* completamente. Em contraste, Ueno, Mori e Fujinaga (2001) relataram que a quitosana com peso molecular inferior a 2,2 kDa tiveram pouco efeito sobre o crescimento microbiano e a concentração inibitória mínima de quitosana era inferior a 0,004 e 0,032% para massa molecular de 9,3 e 5,5 kDa, respectivamente.

Em relação a estes estudos verifica-se que a atividade antimicrobiana da quitosana acaba por depender de outros fatores, além do grau de desacetilação tais como o pH do meio, a temperatura, da composição do alimento, etc. Estas variáveis atuam modificando a estrutura química da quitosana, logo, o potencial de ligação com às membranas celulares dos microrganismos (GOMES, 2007). Estes fatores atuam de forma ordenada e independente para cada tipo de microgarnismo (BADAWY; RABEA, 2011).

Porém, apesar desse inconveniente, a quitosana tem recebido uma atenção especial, para a formação de filmes biodegradáveis, principalmente em razão das suas características e propriedade singulares, como biodegradabilidade, biocompatibilidade e atoxicidade, tornado o seu uso satisfatório em diversas aplicações, como por exemplo, no setor médico hospitalar (DAMIAN et al., 2005; MATET et al., 2015; MATET; HEUZEY; AJJI, 2014; SAJOMSANG, 2010; SHIMOJO et al., 2016) e proteção para as plantas contra pragas e doenças, devido a sua atividade fungicida, utilizando-a como revestimento de frutas e vegetais, aumentando a vida de prateleira desses produtos (DJIQUA et al., 2010; DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2015; HUANG; PENG, 2015; PENG; LI; YIN, 2013; ZHAN; HU; ZHU, 2011).

Outras aplicações dos filmes de quitosana, é referente a sua utilização como agentes clarificantes e inibidor do escurecimento enzimático em batatas e em sucos de maçã e pêra e como antioxidante em salsichas (DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004).

A quitosana também pode ser empregada para embalar alimentos, decorrente das excelentes propriedades de formação de gel, capacidade filmogênica tanto como polímero puro, como por meio da formação de compósitos e/ou blendas com outros polímeros (FAKHREDDIN HOSSEINI et al., 2013; MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010; WANG et al., 2012; YOSHIDA et al., 2014). Em razão de apresentarem propriedades de barreira a gases, inferiores às medidas para PET ou PVC e a demais filmes de base biológica como glúten e celulose e, adicionalmente, tem sido mostrado que a permeação a CO₂ superior à de O₂ o que pode vir a ser de interesse na confecção de embalagens com atmosferas controladas (ASSIS et al., 2010).

Contudo, filmes de quitosana são rígidos e precisam de plastificantes para reduzir o atrito entre as cadeias do polímero, devido às forças de ligações de hidrogênio ou iônica, a fim de melhorar as propriedades mecânicas. Mas a adição dos plastificantes acaba por proporcionar efeitos negativos sobre as propriedades de barreira (MATET et al., 2015; SRINIVASA; RAMESH; THARANATHAN, 2007).

De um modo geral, as propriedades funcionais da quitosana são melhoradas quando este biopolímero é combinado com outros materiais formadores de filmes. Assim, a incorporação de quitosana em filmes de amido, promove melhorias nas propriedades físicas e mecânicas. A combinação de ligações de hidrogênio, hidrofobicidade e atração entre os cátions da quitosana e as cargas opostas do amido fazem com que as macromoléculas apresentem afinidade química, contribuindo para a formação de um possível filme homogêneo (EPURE et al., 2011).

2.4. Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são materiais formados pela mistura física de pelo menos duas substâncias macromoleculares, homopolímeros ou

copolímeros, cujo teor de cada uma seja maior que 2% (UTRACKI; VERLAG, 1991). Estes materiais podem vir a interagir entre si por meio de forças secundárias como Van der Waals, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, e etc (LAFARGUE; LOURDIN; DOUBLIER, 2007; UTRACKI; VERLAG, 1991).

Atualmente, o desenvolvimento de blendas compreende uma das rotas mais importantes para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades desejáveis, como a melhora nas características térmicas e mecânicas, bem como a redução do custo, ao invés de se recorrer à síntese de novos polímeros (LAFARGUE; LOURDIN; DOUBLIER, 2007; UTRACKI; VERLAG, 1991).

Para qualquer tipo de blenda polimérica a característica mais importante é o estado de mistura entre os seus componentes. Isso porque todas as propriedades do sistema dependerão do número de fases, sua constituição química e morfologia, e da adesão interfacial entre elas (UTRACKI; VERLAG, 1991). Dentro deste contexto, as blendas poliméricas podem ser classificadas quanto à miscibilidade e compatibilidade. Em um sentido bem amplo, miscibilidade e compatibilidade são termos independentes (QUENTAL et al., 2010).

A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando em uma mistura homogênea. E este comportamento é dado pela variação na energia livre de Gibbs de mistura que deve ser negativa para que ocorra miscibilidade ($\Delta G_m < 0$) (LUNA et al., 2015).

Dessa forma, uma blenda pode ser miscível, mas com propriedades indesejáveis, sendo, portanto incompatível. Como também pode ser imiscível, porém compatível, isto é, apesar de apresentar separação de fase, as propriedades apresentadas são as desejáveis para uma dada aplicação (LUNA et al., 2015).

Portanto, a escolha dos componentes de uma blenda polimérica deve obedecer normalmente, a critérios de propriedades, custo e processabilidade. Neste caso devem ser analisadas as características relacionadas à estrutura molecular dos polímeros, métodos de preparação compatível para ambos (por solução, extrusão, etc), o equipamento e aditivos necessários. Todos esses aspectos são cruciais para se atingir as propriedades desejáveis em uma blenda polimérica (YU; DEAN; LI, 2006).

2.4.1. Blendas de Amido/Quitosana

Diversos trabalhos evidenciam a potencialidade do uso conjunto de quitosana e amido no desenvolvimento de blendas poliméricas. Estes materiais podem ser empregados para encapsulamento de fármacos e liberação controlada, além de géis e filmes plastificados para contenção de inseticidas e detergentes, revestimentos comestíveis para alimentos dentre várias outras aplicações na agricultura e setor de embalagens (KANATT et al., 2012; MAHIEU; TERRIÉ; YOUSSEF, 2015; NANAKI et al., 2012; SILVA-WEISS et al., 2013; THARANATHAN, 2003; VAN DEN BROEK et al., 2015; ZHANG; LU; CHEN, 2014).

Uma importante combinação de amido e quitosana se encontra no desenvolvimento de filmes biodegradáveis e antimicrobianos para à utilização em embalagens. A grande vantagem da utilização do amido juntamente com a quitosana, está relacionada ao baixo custo, abundância, além de ser biodegradável e compatível com a maioria dos materiais, o que facilita a mistura na sua elaboração. Apesar de existir diversos fatores que afetam as propriedades da quitosana, que contribui de certa forma para a variação no grau de desacetilação, a possibilidade de formação de blendas permite um melhor processamento e obtenção de propriedades finais dos filmes (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; DANG; YOKSAN, 2014; XU et al., 2005).

Diversos estudos destacam tais características, como por exemplo, Xu et al. (2005) prepararam por casting e caracterizaram filmes de amido de milho e quitosana e observaram a interação entre esses componentes por difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

Garcia, Pinotti e Zaritzky (2006) em seus estudos desenvolveram filmes biodegradáveis flexíveis de amido de milho e quitosana, pelo método de casting, com uma matriz homogênea de estruturas estáveis, e boas propriedades de barreira de vapor de água e mecânicas, no qual, em relação aos valores de resistência à tração das blendas amido-quitosana eram comparáveis aos polietilenos de baixa e alta densidade, mas menor do que a obtida para o celofane, no entanto, apresentaram menor deformação do que os polímeros comerciais sintéticos.

Diversos outros estudos tem sido realizados em relação a combinação entre amido e quitosana, a fim de se verificar as suas principais propriedades características dessa união (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; DANG; YOKSAN, 2014; FAJARDO et al., 2010; KITTUR et al., 2002; PELISSARI et al., 2009; PELISSARI; YAMASHITA; GROSSMANN, 2011; TUHIN et al., 2012).

2.5. Produção de Filmes Biodegradáveis

Diversas técnicas podem ser empregadas na produção de filmes biodegradáveis, como por exemplo: casting, extrusão, calandragem, moldagem por injeção, entre outros.

A mais citada é a técnica de casting, onde os filmes são preparados pela evaporação do solvente de uma solução filmogênica sobre um suporte (MALI, 2002).

Por esta técnica pode-se obter filmes a partir do amido, por meio de uma dispersão seguida de solubilização e gelatinização do amido em solventes, geralmente água, com formação de uma solução filmogênica sobre um suporte (MALI et al., 2004; PELISSARI et al., 2012). Da mesma forma, os filmes de quitosana, podem ser obtidos por esta técnica, porém com a diluição do pó ou flocos em uma solução aquosa de ácido fraco, geralmente ácido acético (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; LECETA et al., 2015).

Porém a maioria dos filmes de amido e de quitosana preparados por tal técnica apresenta elevada fragilidade por causa da força de atrito entre as cadeias do polímero durante a agitação, além de que (principalmente em filmes de amido), as propriedades mecânicas e de barreira, são profundamente influenciadas pelas condições de secagem, principalmente a umidade relativa. Filmes secos sob umidade relativa alta apresentam estruturas com maior grau de cristalinidade e maior teor de umidade residual, parâmetro este que tornam os filmes mais susceptíveis a alterações durante o armazenamento e utilização (BADER; GÖRITZ, 1994). Além de limitada área de superfície e baixo rendimento de produção (LECETA; GUERRERO; CABA, 2013; SRINIVASA; RAMESH; THARANATHAN, 2007).

Para superar esses inconvenientes, as misturas (blendas) de amido-quitosana podem ser preparadas por meio de técnicas de extrusão de misturas, extrusão reativa e moldagem por injeção (BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2011; MOURA et al., 2008; PELISSARI et al., 2009; RAQUEZ et al., 2008; VAN DEN BROEK et al., 2015), como no caso dos tradicionais polímeros termoplásticos, necessitando de algumas modificações e adaptações do processo.

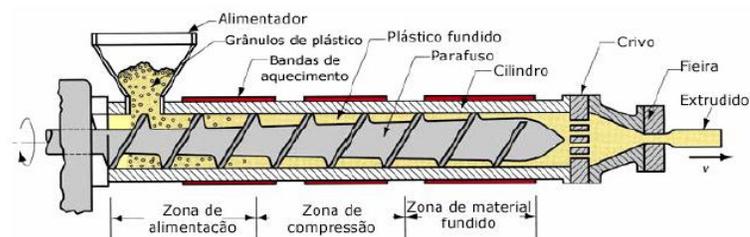
Além do mais, para a produção dos filmes, é desejável que seja utilizada uma técnica que combine alta produtividade, eficiência energética e que possa ser facilmente empregada na indústria (THUWALL; BOLDIZAR; RIGDAHL,

2006). Assim, a técnica de casting, por apresentar uma etapa de secagem para a evaporação do solvente, torna-se inviável tanto pelo excessivo gasto energético e de tempo quanto pela difícil aplicação da técnica em nível industrial.

Deste modo, um dos métodos de processamento mais importante para os materiais termoplásticos, é a extrusão, em razão da rapidez, por requerer menos espaço e um número menor de etapas de produção em comparação ao método de casting (SOTHORNVIT et al., 2007) e por ser o método pelo qual é produzido grande parte dos filmes comerciais.

Assim, a extrusora é um equipamento constituído, basicamente, de alimentador, pré-condicionador, rosca sem-fim, cilindro encamisado, matriz de saída do material e sistema de corte (Figura 5). O alimentador deve ser equipado com um agitador ou rosca, a fim de manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento da extrusora, evitando flutuações no cozimento e nas características do produto extrudado. A rosca é a parte central e principal do equipamento e sua geometria influencia diretamente o processo (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Esta dividida em três zonas (de alimentação, de compressão e alta pressão).

Figura 5 Representação de uma Extrusora



Fonte: Adaptado de Manrich (2005).

Além disso, as extrusoras podem ser classificadas com relação ao desenho da rosca, que pode ser única (também conhecida como simples ou

monorroscas) ou dupla. Sendo que as extrusoras de dupla rosca estão cada vez mais sendo utilizadas para a produção de polímeros, adesivos, borrachas termoplásticas, polímeros biodegradáveis, recicláveis, fármacos, seladores, produtos agrícolas e rações de animais, em razão do maior cisalhamento que provoca no material, resultando em melhor homogeneização dos componentes (MANRICH, 2005).

O principal fator a ser considerado durante o processo de extrusão é o controle do processo em si, no qual o mesmo é bastante complexo, em razão de um grande número de variáveis que o afetam. Estas se relacionam com a engenharia do equipamento (desenho da rosca e da matriz), com a matéria-prima (umidade e composição química) e com as condições operacionais (temperatura, velocidade da rosca e fluxo de alimentação), além da sequência de adição dos componentes de mistura para o processamento, principalmente relacionado às questões de plastificação do material (EPURE et al., 2011).

Diversos fatores influenciam no comportamento e as propriedades finais dos filmes de amido, como por exemplo, as condições de processamento, a cristalinidade do amido, mas principalmente o teor de plastificante utilizado. Então em relação a quantidade de plastificante (glicerol) adicionado, diversos estudos vêm sendo discutidos, como por exemplo, Corradini et al. (2006), Campos et al. (2013), e Liu et al. (2009) observaram que amidos processados com 15% de glicerol apresentaram maiores valores de tensão na ruptura, e menores de deformações, caracterizando assim como um material mais rígido e mais frágil. Já com o aumento do conteúdo de glicerol de 20% e 30%, ocorreu diminuição nos valores de tensão na ruptura e aumento da deformação. Porém a adição de 30% e 40% de glicerol provocou uma redução na deformação, uma explicação para este comportamento, é que com o aumento do teor do glicerol acima de 30%, provocou uma plastificação mais intensa, causando a diminuição

drástica nas forças intermoleculares entre as cadeias do amido, diminuindo a coesão do material. Assim, o material se rompe mais facilmente.

Em relação ao processamento e conseqüentemente a plastificação da quitosana, e formação de filmes, geralmente pode ser realizada por dois métodos: por casting e por extrusão que apesar de ser mais conveniente e altamente preferida para a produção industrial, ainda é método muito difícil, principalmente para materiais a base de polissacarídeos, a qual necessita de certas adaptações.

Uma dessas adaptações está relacionada ao próprio material, uma vez que, assim como o amido e demais polissacarídeos, a quitosana possui baixa estabilidade térmica e degrada-se sem fundir, e, portanto, é considerada infusível, devido à elevada Tg e cristalinidade (EPURE et al., 2011; KOLHE; KANNAN, 2003; SUYATMA et al., 2005). Dessa forma, faz-se necessário também a adição de plastificantes como por exemplo, o glicerol, sorbitol, propilenoglicol ou polietilenoglicol (ZIANI et al., 2008). Sendo que o glicerol é o plastificante mais utilizado, em razão da sua boa eficiência de plastificação, grande disponibilidade e baixa exsudação (ZHANG et al., 2002).

Outro fator a ser considerado é o grau de desacetilação (GD) da quitosana. Ziani et al. (2008) estudou filmes comestíveis de quitosana de dois diferentes graus de desacetilação (60,9% e 96%) adicionados de glicerol e Tween 20 (mesma concentração) no qual percebeu que o uso de quitosana com maior GD e a utilização de glicerol resultou filmes com maior cristalinidade. Os filmes feitos de quitosana com o GD inferior (60,9%) obtiveram maior resistência à tração e deformação. Em relação às propriedades de barreira dos filmes, observaram que o grau de desacetilação não tem qualquer efeito sobre essas propriedades. Porém os filmes que possuíam glicerol resultaram em filmes menos resistentes, mas elásticos e mais permeáveis.

REFERÊNCIAS

- ABUGOCH, L. E. et al. Characterization of quinoa protein e chitosan blend edible films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 25, n. 5, p. 879–886, July 2011.
- ALVES, R. M. L.; GROSSMANN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Gelling properties of extruded yam (*Dioscorea alata*) starch. **Food Chemistry**, London, v. 67, n. 2, p. 123–127, Nov. 1999.
- ALVES, V.D. et al. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 78, n. 2, p. 941–946, Feb. 2007.
- AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM D 6868-03**: standard specification for biodegradable plastics used as coatings on paper and other compostable substrates. [S.l.: s.n.], 2003.
- APARECIDA, M.; AURELIO, M. A. Tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 65–72, jan./feb. 2005.
- ARVANITOYANNIS, I. et al. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 26, n. 2-3, p. 89-104, July 1998.
- ASSIS, O. B. G. et al. Alteração do caráter hidrofílico de filmes de quitosana por tratamento de plasma de hmds. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 603–606, nov. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS. **Clipping**. 2015. Disponível em: <<http://www.abief.com.br/noticias.php>>. Acesso em: 15 nov. 2015.
- AVELLA, M. et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, London, v. 93, n. 3, p. 467–474, Dec. 2005.
- AVÉROUS L, B. N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviour. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, n. 2, p. 111–122, June 2004.

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

BADAWY, M. E. I.; RABEA, E. I. A Biopolymer chitosan and its derivatives as promising antimicrobial agents against plant pathogens and their applications in crop protection. **International Journal of Carbohydrate Chemistry**, London, v. 2011, p. 1–29, Mar. 2011.

BADER, H. G.; GÖRITZ, D. Investigations on high amylose corn starch films. Part 1: wide angle x-ray scattering (WAXS). **Starch - Stärke**, Weinheim, v. 46, n. 6, p. 229–232, Dec. 1994.

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: chemistry and technology**. 3rd ed. [S.l.]: Elsevier, 2009.

BIGUCCI, F. et al. Development and characterization of chitosan/hyaluronan film for transdermal delivery of thiocolchicoside. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 130, p. 32–40, Oct. 2015.

BONILLA, J. et al. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch – chitosan films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 118, n. 3, p. 271–278, Oct 2013.

BOURTOOM, T. Review Article Edible films and coatings : characteristics and properties. **International Food Research Journal**, Serdang, v. 15, n. 3, p. 237–248, Oct. 2008.

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

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 86, n. 3, p. 1344–1350, Aug. 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Valor da Produção Agropecuária pode atingir R\$ 545,9 bilhões em 2017**. 2017. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/noticias/valor-da-producao-agropecuaria-pode-atingir-r-545-9-bilhoes-em-2017>>. Acesso em: 8 mar. 2017.

BULÉON, A et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 23, n. 2, p. 85–112, Aug. 1998.

CAMPANA-FILHO, S. P. et al. Extração, estruturas e propriedades de α - e β -quitina. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 644–650, jan. 2007.

CAMPANA-FILHO, S. P.; SIGNINI, R. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 11, n. 4, p. 169–173, nov. 2001.

CAMPOS, A. de et al. TPS/PCL Composite Reinforced with Treated Sisal Fibers: Property, Biodegradation and Water-Absorption. **Journal of Polymers and the Environment**, Heidelberg, v. 21, n. 1, p. 1–7, Aug. 2013.

CARMONA, V. B. et al. Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS, PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 115, n. 1, p. 153–160, June 2014.

CARMONA, V. B. et al. Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA). **Journal of Polymers and the Environment**, Heidelberg, v. 23, n. 1, p. 83–89, June 2015.

CARVALHO, A. J. et al. Thermoplastic starch/natural rubber blends. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 53, n. 1, p. 95–99, July 2003.

CHIONO, V. et al. Characterisation of blends between poly (ϵ -caprolactone) and polysaccharides for tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 29, n. 4, p. 2174–2187, Feb. 2009.

CHUNG, Y.-C. Improvement of Aquaculture Wastewater using Chitosan of Different Degrees Of Deacetylation. **Environmental Technology**, California, v. 27, n. 11, p. 1199–1208, Nov. 2006.

COLTRO, L.; GASPARINO, B. F.; QUEIROZ, G. D. C. Reciclagem de materiais plásticos: a importância da identificação correta. **Polímeros**, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 119–125, ago. 2008.

CORRADINI, E. et al. **Amido termoplástico**. São Carlos: Embrapa, 2007.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados

do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268–273, out./nov. 2005.

CORRADINI, E. et al. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 101, n. 6, p. 4133–4139, June 2006.

DAMIAN, C. et al. Quitosana : Um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alimentos e Nutrição**, Campinas, v. 16, n. 2, p. 195–205, abr./jun. 2005.

DANG, K. M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 115, p. 575–81, Jan. 2014.

DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN, A; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. **Food Microbiology**, London, v. 21, n. 6, p. 703–714, Dec. 2004.

DIMZON, I. K. D.; EBERT, J.; KNEPPER, T. P. The interaction of chitosan and olive oil: Effects of degree of deacetylation and degree of polymerization. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 92, n. 1, p. 564–570, Jan. 2013.

DIMZON, I. K. D.; KNEPPER, T. P. Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 72, p. 939–945, Jan. 2015.

DJIOUA, T. et al. Combined effects of postharvest heat treatment and chitosan coating on quality of fresh-cut mangoes (*Mangifera indica* L.). **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 849–855, Mar. 2010.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Use of chitosan solutions for the microbiological shelf life extension of papaya fruits during storage at room temperature. **LWT - Food Science and Technology**, Zurich, v. 64, n. 1, p. 126–130, Nov. 2015.

ELIASSON, A.-C.; GUDMUNDSSON, M. Starch: Physicochemical and Functional Aspects. In: ELIASSON, A. N. (Ed.). **Carbohydrates in Food**. 2nd ed. Boca Raton: CRC, 2006. p. 391–469.

EPURE, V. et al. Structure and properties of glycerol-plasticized chitosan obtained by mechanical kneading. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 2, p. 947–952, Jan. 2011.

FAJARDO, P. et al. Evaluation of a chitosan-based edible film as carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 101, n. 4, p. 349–356, Dec. 2010.

FAKHREDDIN HOSSEINI, S. et al. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films. **Food Chemistry**, London, v. 136, n. 3-4, p. 1490–5, Feb. 2013.

FLINT, D. Food microscopy: a manual of practical methods, using optical microscopy. **Journal of Microscopy**, Oxford, v. 180, n. 1, p. 90–91, Oct. 1995.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. D. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros**, São Carlos, v. 12, n. 1, p. 1–10, apr. 2002.

FORSSELL, P. et al. Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 47, n. 2, p. 125–129, Feb. 2002.

FRANCO, C. M. L. et al. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches 1. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 79, n. 2, p. 243–248, Mar. 2002.

GALLANT, D. J. et al. on ultrastructural and nutritional aspects of some tropical tuber starches. **Starch - Stärke**, Hoboken, v. 34, n. 8, p. 255–262, Oct. 1982.

GAO, P. et al. Preparation and characterization of zein thermo-modified starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 157, p. 1254–1260, Feb. 2017.

GARCIA, M. A.; PINOTTI, A.; ZARITZKY, N. E. Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. **Starch - Stärke**, Hoboken, v. 58, n. 9, p. 453–463, Sept. 2006.

GIROTO, A. S. et al. Photoprotective effect of starch / montmorillonite composites on ultraviolet-induced degradation of herbicides. **Reactive and Functional Polymers**, New York, v. 93, n.1-3, p. 156–162, Aug. 2015.

GOMES, R. V. **Imobilização de esporos de Bacillus subtilis em esferas de quitosana obtida de quitina de camarão para o uso na biodegradação de hidrocarbonetos**. 2007. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

GOY, R. C.; BRITTO, D. de; ASSIS, O. B. G. A review of the antimicrobial activity of chitosan. **Polímeros**, São Carlos, v. 19, n. 3, p. 241–247, jul. 2009.

GUAN, Y.; FU, Q.; ZHU, L. Confined Ferroelectric Properties in Poly (Vinylidene Fluoride-co-Chlorotrifluoroethylene)-graft-Polystyrene Graft Copolymers for Electric Energy Storage Applications. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 2, n. 16, p. 3176-3188, Aug. 2011.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **LWT - Food Science and Technology**, Zurich, v. 29, n. 1-2, p. 10–17, Jan. 1996.

HAERUDIN, H. et al. Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite (MMT) nanocomposite systems. **International Journal of Technology**, Depok, v. 1, p. 65–73, July 2010.

HUANG, H.; PENG, C. Antibacterial and antifungal activity of alkylsulfonated chitosan. **Genomic Medicine and Biomarker Society**, Nigeria, v. 7, n.2, p. 83–86, June 2015.

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

ILO, S. et al. The effect of extrusion operating conditions on the apparent viscosity and the properties of extrudates in twin-screw extrusion cooking of maize grits. **LWT - Food Science and Technology**, Zurich, v. 29, n. 7, p. 593–598, Nov. 1996.

JACOBS, H.; DELCOUR, J. A. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 46, n. 8, p. 2895–2905, July 1998.

JANTANASAKULWONG, K. et al. Reactive blending of thermoplastic starch, epoxidized natural rubber and chitosan. **European Polymer Journal**, Dublin, v. 84, p. 292–299, Nov. 2016.

JAYAKODY, L. et al. Studies on tuber starches III. Impact of annealing on the molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 76, n. 1, p. 145–153, Mar. 2009.

JEON, Y. J.; KIM, S. K. Production of chitooligosaccharides using an ultrafiltration membrane reactor and their antibacterial activity. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 41, n. 2, p. 133–141, Feb. 2000.

JIANG, W.; QIAO, X.; SUN, K. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 65, n. 2, p. 139–143, July 2006.

JONHED, A. **Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper**. 2006. 89 p. Dissertation (Master in Chemical Engineering)-Karlstad University Studies, Karlstad, 2006.

KANATT, S. R. et al. Active chitosan–polyvinyl alcohol films with natural extracts. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 29, n. 2, p. 290–297, Dec. 2012.

KITTUR, F. S. et al. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 49, n. 2, p. 185–193, Aug. 2002.

KNORR, D.; HEINZ, V.; BUCKOW, R. High pressure application for food biopolymers. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics**, Amsterdam, v. 1764, n. 3, p. 619–631, Mar. 2006.

KOLHE, P.; KANNAN, R. M. Improvement in ductility of chitosan through blending and copolymerization with PEG: FTIR investigation of molecular interactions. **Biomacromolecules**, Washington, v. 4, n. 1, p. 173–180, Jan./Feb. 2003.

KOO, S. H.; LEE, K. Y.; LEE, H. G. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 24, n. 6-7, p. 619–625, Aug./Oct. 2010.

KRSTI, J. et al. Optical and structural properties of radiolytically in situ synthesized silver nanoparticles stabilized by chitosan / poly (vinyl alcohol) blends. **Radiation Physics and Chemistry**, Mexico City, v. 96, p. 158–166, Mar. 2014.

KUMAR, S.; MAITI, P. Understanding the controlled biodegradation of polymers using nanoclays. **Polymer**, Berlin, v. 76, p. 25–33, Oct. 2015.

LAFARGUE, D.; LOURDIN, D.; DOUBLIER, J.-L. Film-forming properties of a modified starch/ κ -carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour.

Carbohydrate Polymers, Barking, v. 70, n. 1, p. 101–111, Ago. 2007.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, São Carlos, v. 26, p. 82–92, jul. 2015. Edição especial.

LE HELLAYE, M. et al. Biodegradable polycarbonate-b-polypeptide and polyester-b-polypeptide block copolymers: synthesis and nanoparticle formation towards biomaterials. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 7, p. 1924–1933, June 2008.

LECETA, I. et al. Ageing of chitosan films : effect of storage time on structure and optical , barrier and mechanical properties. **European Polymer Journal**, New York, v. 66, p. 170–179, May 2015.

LECETA, I.; GUERRERO, P.; CABA, K. D. E. Functional properties of chitosan-based films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 93, n. 1, p. 339–346, Mar. 2013.

LI, J. et al. Characterization and comparison of chitosan/PVP and chitosan/PEO blend films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 3, p. 786–791, Feb. 2010a.

LI, Y. et al. Preparation and functional properties of blend films of gliadins and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, n. 2, p. 484–490, June 2010b.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, Eimsford, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, Dec. 2009.

LIU, J. et al. Preparation and characterization of protocatechuic acid grafted chitosan films with antioxidant activity. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 63, p. 457–466, Feb. 2017.

LÓPEZ, O. V et al. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 116, n.2, p. 286–297, Apr. 2013.

LUNA, C. B. B. et al. Desenvolvimento de blendas biodegradáveis visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 36, n. 1, p. 67-80, jan./jun. 2015.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, n. 2, p. 166–179,

apr./jun. 2007.

MAHIEU, A.; TERRIÉ, C.; YOUSSEF, B. Thermoplastic starch films and thermoplastic starch/polycaprolactone blends with oxygen-scavenging properties: Influence of water content. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 72, p. 192–199, Oct. 2015.

MAJETI, N. V.; KUMAR, M. N. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, Weinheim, v. 46, n. 1, p. 1–27, Nov. 2000.

MAJID, I. et al. Novel food packaging technologies: innovations and future prospective. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, Mysore, Nov. 2016. No prelo.

MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 4, p. 453–460, Aug. 2006.

MALI, S. et al. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 19, n. 1, p. 157–164, Jan. 2005.

MALI, S. et al. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **Journal of agricultural and food chemistry**, Easton, v. 54, n. 25, p. 7720–7725, Nov. 2004.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. 2002. 150 f. Tese (Doutorado em Ciência em Alimentos)-Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137–156, jan./mar. 2010.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005.

MARTIN, O. et al. Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. **Starch - Stärke**, Hoboken, v. 53, n. 8, p. 372–380, Aug. 2001.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Chitosan composite films: thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 82, n. 2, p. 305–315, Sept. 2010.

MATET, M. et al. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 117, p. 177–84, Mar. 2015.

MATET, M.; HEUZEY, M.-C.; AJJI, A. Morphology and antibacterial properties of plasticized chitosan/metallocene polyethylene blends. **Journal of Materials Science**, New York, v. 49, n. 15, p. 5427–5440, May 2014.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 5, p. 353–360, dez. 2011.

MOORTHY, S. N. **Starch in Food**: structure, function and applications. Cambridge: Woodhead, 2004.

MOURA, I. et al. Preparation of biodegradable materials by reactive extrusion. **Materials Science Forum**, Quebec, v. 587-588, p. 520–524, Mar. 2008.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 72, n. 1, p. 82–87, Apr. 2008.

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

NANAKI, S. G. et al. Miscibility study of chitosan/2-hydroxyethyl starch blends and evaluation of their effectiveness as drug sustained release hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 87, n. 2, p. 1286–1294, Jan. 2012.

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, n. 15, p. 2776–2784, Dec. 2006.

ORTIZ, C. M. et al. Scale-up of the production of soy (*Glycine max* L.) protein films using tape casting: Formulation of film-forming suspension and drying conditions. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 66, p. 110–117, May 2017.

PAL, K.; BANTHIA, A. K.; MAJUMDAR, D. K. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)-gelatin hydrogel membranes for biomedical applications. **AAPS PharmSciTech**, Arlington, v. 8, n. 1, p. 142–146, Mar. 2007.

PARRA, D. et al. Mechanical properties and water vapor transmission in some

blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 58, n. 4, p. 475–481, Dec. 2004.

PELISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, n. 16, p. 7499–504, Aug. 2009.

PELISSARI, F. M. et al. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch–chitosan blown films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 108, n. 2, p. 262–267, Jan. 2012.

PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 46, n. 4, p. 702–710, Apr. 2011.

PENG, Y.; LI, Y.; YIN, L. Effects of edible coatings on some quality parameters of Chinese water chestnut (*Eleocharis tuberosa*) during storage. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 48, n. 7, p. 1404–1409, July 2013.

PEREDA, M.; AMICA, G.; MARCOVICH, N. E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 87, n. 2, p. 1318–1325, Jan. 2012.

PETERSEN, K. et al. Potential of biobased materials for food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, Innsbruck, v. 10, n. 2, p. 52–68, Feb. 1999.

PLASTICS EUROPE. **Plastics: the facts**. 2014. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215>. Acesso em: 6 mar. 2017.

QUENTAL, A. C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 438–446, Jan. 2010.

RAQUEZ, J.-M. et al. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, Cambridge, v. 74, n. 2, p. 159–169, Oct. 2008.

REN, L. et al. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. **International Journal of Biological**

Macromolecules, Guildford, Feb. 2017. No prelo.

RINDLAVA, Å.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLMA, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 34, n. 1-2, p. 25–30, Dec. 1997.

RINDLAV-WESTLING, A. et al. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 36, n. 2-3, p. 217–224, July 1998.

ROSA, M. F. et al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**, Mohali, v. 100, n. 21, p. 5196–5202, June 2009.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Pennsylvania, v. 5, n. 1, p. 1–17, Nov. 2006.

SAJOMSANG, W. Synthetic methods and applications of chitosan containing pyridylmethyl moiety and its quaternized derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 80, n. 3, p. 631–647, May 2010.

SENGUPTA, R. et al. A short review on rubber / clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties. **Polymer Engineering & Science**, Amherst, v. 47, p. 21–25, Nov. 2007.

SHANKS, R.; KONG, I. **Thermoplastic elastomers**. Mansoura: InTech, 2012.

SHIMOJO, A. A. M. et al. Stabilization of porous chitosan improves the performance of its association with platelet-rich plasma as a composite scaffold. **Materials science & Engineering. C**, Lousanne, v. 60, p. 538–46, Mar. 2016.

SILVA-WEISS, A. et al. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 31, n. 2, p. 458–466, June 2013.

SINGH, V. et al. X-ray analysis of different starch granules. **Bulletin of Materials Science**, Indian, v. 18, n. 5, p. 549–555, Sept. 1995.

SOARES, R. M. D. et al. Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 90, n. 3, p. 449–454, Dec. 2005.

SOTHORNVIT, R. et al. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 78, n. 3, p. 855–860, Feb. 2007.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 10, n. 1, p. 24–30, mar. 2000.

SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; THARANATHAN, R. N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 21, p. 1113–1122, Oct. 2007.

SUYATMA, N. E. et al. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 7, p. 3950–3957, Apr. 2005.

TAŞKIN, P.; CANISAĞ, H.; ŞEN, M. The effect of degree of deacetylation on the radiation induced degradation of chitosan. **Radiation Physics and Chemistry**, Mexico City, v. 94, n. 1, p. 236–239, Jan. 2014.

TEIXEIRA, E. M. et al. Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 120, n. 4, p. 2428–2433, Dec. 2010.

TEIXEIRA, E. D. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 p. Tese (Doutorado em Ciência/Físico-Química)-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. **Starch - Stärke**, Weinheim, v. 53, n. 10, p. 513–519, Oct. 2001.

THARANATHAN, R. . Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 14, n. 3, p. 71–78, Mar. 2003.

THUNWALL, M. et al. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 71, n. 4, p. 583–590, Mar. 2008.

THUWALL, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 65, n. 4,

p. 441–446, Sept. 2006.

TSANG, A. H. F.; YUNG, K. Development of an adaptive food preservation system for food quality and energy efficiency enhancement. **International Journal of Refrigeration**, London, Feb. 2017. No prelo.

TUHIN, M. O. et al. Modification of mechanical and thermal property of chitosan–starch blend films. **Radiation Physics and Chemistry**, Mexico City, v. 81, n. 10, p. 1659–1668, Oct. 2012.

UENO, H.; MORI, T.; FUJINAGA, T. Topical formulations and wound healing applications of chitosan. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Missouri, v. 52, n. 2, p. 105–115, Nov. 2001.

UTRACKI, L. A. et al. Polymer alloys and blends. **Thermodynamics and rheology**, London, v. 25, n. 2. p. 130, 1991.

UTRACKI, L. A.; VERLAG, M. C. H. Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology. **Polymer International**, London, v. 25, n. 2, p. 120–130, Feb. 1990.

VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. **Polymer Testing**, London, v. 21, n. 4, p. 433–442, Sept. 2002.

VAN DEN BROEK, L. A. M. et al. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 116, p. 237–42, Feb. 2015.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, Cambridge, v. 15, n. 6, p. 208–213, June 1997.

VERAS, H. N. H. et al. Enhancement of aminoglycosides and β -lactams antibiotic activity by essential oil of *Lippia sidoides* Cham. and the Thymol. **Arabian Journal of Chemistry**, Erbil, Nov. 2013. No prelo.

VESTERINEN, E. et al. Structural properties in relation to oral enzymatic digestibility of starch gels based on pure starch components and high amylose content. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 16, n. 2, p. 161–167, Mar. 2002.

WANG, K. et al. Mechanical properties and solubility in water of corn starch-collagen composite films: Effect of starch type and concentrations. **Food Chemistry**, London, v. 216, p. 209–216, Aug. 2017.

WANG, T. et al. Hydrogel sheets of chitosan, honey and gelatin as burn wound dressings. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 88, n. 1, p. 75–83, Mar. 2012.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 4, p. 748–753, dez. 2009.

WORLD PACKAGING ORGANIZATION. **Market statistics and future trends in global packaging**. 2008. Disponível em <http://www.worldpackaging.org/i4a/doclibrary/index.cfm?category_id=4>. Acesso em: 15 nov. 2015.

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

YOSHIDA, C. M. P. et al. Chitosan biobased and intelligent films: monitoring pH variations. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 55, n. 1, p. 83–89, Sept. 2014.

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

ZHAN, L.; HU, J.; ZHU, Z. Shelf life extension of minimally processed water caltrop (*Trapa acornis* Nakano) fruits coated with chitosan. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 46, n. 12, p. 2634–2640, Dec. 2011.

ZHANG, M. et al. Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. **Biomaterials**, New York, v. 23, n. 13, p. 2641–2648, July 2002.

ZHANG, X.; GOLDING, J.; BURGAR, I. Thermal decomposition chemistry of starch studied by ¹³C high-resolution solid-state NMR spectroscopy. **Polymer**, Barking, v. 43, n. 22, p. 5791–5796, Aug. 2002.

ZHANG, X.; LU, S.; CHEN, X. A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Warsaw, v. 198, p. 268–273, July 2014.

ZIANI, K. et al. Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 41, n. 10, p. 2159–2165, Dec. 2008.

ZOBEL, H. F.; YOUNG, S. N.; ROCCA, L. A. Starch Gelatinization: An X-ray Diffraction Study. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 65, n. 6, p. 443–446, May. 1988.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 77, n. 2, p. 376–383, June 2009.

SECOND PART – ARTICLE

**ARTICLE 1 - Biodegradable polymer blends based on corn starch and
thermoplastic chitosan processed by extrusion**

**(Artigo aceito e publicado de acordo com as normas da revista
Carbohydrate Polymers)**

ARTICLE 1**Biodegradable polymer blends based on corn starch and
thermoplastic chitosan processed by extrusion**

J.F. Mendes^a, R.T Paschoalin^b, V.B. Carmona^b, Alfredo R Sena Neto^b,
A.C.P. Marques^c, J.M. Marconcini^b, L.H.C. Mattoso^b, E.S. Medeiros^d,
J.E. Oliveira^{e*}

^a Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais,
Universidade Federal de Lavras, Lavras 37.200-000, MG, Brazil

^b Laboratório de Nanotecnologia Nacional de Agricultura (LNNA),
Embrapa Instrumentação, São Carlos 13.560-970, SP, Brazil

^c Departamento de Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de
Lavras, Lavras 37.200-000, MG, Brazil

^d Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB), Departamento de
Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa
58.100-100, PB, Brazil

^e Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Lavras
37.200-000, MG, Brazil

* Corresponding author. Tel.: +55 353829-4609; fax: +55 353829-1481.

E-mail address: julianoufmg@yahoo.com.br (J.E. Oliveira).

ABSTRACT

Blends of thermoplastic cornstarch (TPS) and chitosan (TPC) were obtained by melt extrusion. The effect of TPC incorporation in TPS matrix and polymer interaction on morphology and thermal and mechanical properties were investigated. Possible interactions between the starch molecules and thermoplastic chitosan were assessed by XRD and FTIR techniques. Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses showed a homogeneous fracture surface without the presence of starch granules or chitosan aggregates. Although the incorporation of thermoplastic chitosan caused a decrease in both tensile strength and stiffness, films with better extensibility and thermal stability were produced.

1. Introduction

In recent decades, the growing environmental awareness has encouraged the development of biodegradable materials from renewable resources to replace conventional non-biodegradable materials in many applications. Among them, polysaccharides such as starches offer several advantages for the replacement of synthetic polymers in plastics industries due to their low cost, non-toxicity, biodegradability and availability (Fajardo et al., 2010; Simkovic, 2013). Corn has been the main source of starch commercially available. Other minor sources include rice, wheat, potato and cassava and starchy foods such as yams, peas and lentils (Bergthaller, 2005).

Starch is composed of amylose and amylopectin with relative amounts of each component varying according to its plant source. As an example, cornstarch has about 28 wt.% amylose as compared to cassava starch with 17 wt.%. Film-forming, barrier and mechanical properties, as well as processing conditions, are dependent on amylose to amylopectin ratio. In general, an increasing amount of amylose improves the abovementioned properties (Forssell, Lahtinen, Lahelin, & Myllärinen, 2002; Raquez et al., 2008; Rindlava, Hulleman, & Gatenholma, 1997).

Starch-based films, however, are brittle and hydrophilic, therefore limiting their processing and application. In order to overcome these drawbacks, starch can be mixed with various synthetic and natural polymers. These approaches are: multilayer structures with aliphatic polyesters (Martin, Schwach, Avérous, & Couturier, 2001), blends with natural rubber (Carmona, De Campos, Marconcini, & Mattoso, 2014) or zein (Corradini, De Medeiros, Carvalho, Curvelo, & Mattoso, 2006) and composites with fibers (Rosa et al., 2009). Another widely used approach to improve mechanical properties and processability of starch films is the addition of chitosan. Chitosan, which is obtained by partial or total deacetylation of chitin, is one of the most abundant polysaccharides in nature, and a promising material for the production of packaging materials due to the attractive combination of price, abundance and thermoplastic behavior, apart from its more hydrophobic nature as compared to starch. Moreover, chitosan is non-toxic, biodegradable, and has antimicrobial activity (Matet, Heuzey, & Aji, 2014). Several studies investigated the use of starch and chitosan in the production of biofilms (Bourtoom & Chinnan, 2008; Dang & Yoksan, 2014; Fajardo et al., 2010;

Kittur, Harish Prashanth, Udaya Sankar, & Tharanathan, 2002; Lopez et al., 2014; Pelissari, Grossmann, Yamashita, & Pineda, 2009; Pelissari, Yamashita, & Grossmann, 2011; Tuhin et al., 2012; Xu, Kim, Hanna, & Nag, 2005). However, since chitosan films are fragile and require plasticizers to reduce the frictional forces between the polymer chains to improve mechanical properties and flexibility, addition of polyols such as glycerol may reduce this drawback (Leceta, Guerrero, & De Caba, 2013; Park, Marsh, & Rhim, 2002; Srinivasa, Ramesh, & Tharanathan, 2007; Kerch & Korkhov, 2011; Leceta et al., 2013). Furthermore, chitosan hydrophobic nature and mechanical properties can also be modified and improved through blends with poly(ethylene glycol), poly(vinyl alcohol), polyamides, poly(acrylic acid), gelatin, starch and cellulose (Arvanitoyannis, Psomiadou, Nakayama, Aiba, & Yamamoto, 1997; Kuzmina, Heinze, & Wawro, 2012; Lee et al., 1998; Zhai, Zhao, Yoshii, & Kume, 2004).

Most works related to the production of biodegradable films based on starch and chitosan are obtained by casting (Ibrahim, Aziz, Osman, Refaat, & El-sayed, 2010; Leceta, Penalba, ~ Arana, Guerrero, & De Caba, 2015; Sindhu Mathew, 2008; Xu et al., 2005). In most of these studies, starch is pre-gelatinized prior to chitosan addition and pouring into a mold. Such methods are not adequate to large-scale production of films, therefore limiting their industrial application. On the other hand, processing of starch–chitosan by methods such as extrusion and injection molding have been relatively neglected.

In this work, cornstarch–chitosan blends were produced by extrusion so as to evaluate the effect of chitosan addition on blend

morphology, and mechanical and thermal properties, envisioning a large scale, mass production material, for industrial packaging application.

2. Experimental

2.1. Materials

Chitosan with a molecular weight of 90–310 kDa and a degree of deacetylation of 75–85% was purchased from Polymar (Foratelza-CE, Brazil). Cornstarch, containing 70% amylose and 30% amylopectin (Amidex® 3001), was supplied by Corn Products Brasil (Balsa Nova—PR, Brazil). Glycerol, and citric and stearic acid were purchased from Synth (Rio de Janeiro, Brazil).

2.2. Starch–chitosan blending by extrusion

Thermoplastic starch (TPS) was prepared from native corn starch:glycerol:water (60:24:15 wt.%). The thermoplastic chitosan (TPC) was obtained from the physical mixture of chitosan powder, acetic acid, glycerol and water at the following proportions: 17, 2, 33 and 50 wt.%, respectively. Glycerol was first added to chitosan and a 2 wt.% acetic acid solution was subsequently added to form a paste following the procedure described by Epure, Griffon, Pollet, and Avérous, (2011) in order to obtain the TPC. Additionally, 1 wt.% of stearic acid and 1 wt.% citric acid were added to both compositions as processing aid.

Each of these mixtures was pre-mixed manually and then extruded using a model ZSK18 co-rotating twin-screw extruder (Coperion Ltd., SP, Brazil), with L/D = 40, screw diameter (D) = 18 mm equipped with seven heating zones. The temperature profile (from the feeder to the matrix) and screw speed were: 120/125/130/135/135/140/140 °C and 300 rpm for TPS, and 108/90/90/100/100/110 °C and 200 rpm for TPC. The TPS/TPC blends were prepared using 5 (TC5) and 10 (TC10) wt.% in the abovementioned extruder with the following temperature profile and screw speed: 101/104/109/109/107/106/107 °C and 350 rpm. These conditions were established based on previous works reported by our group (Carmona, Corrêa, Marconcini, & Mattoso, 2015; Carmona et al., 2014; Sengupta et al., 2007; Giroto et al., 2015; De Campos et al., 2013).

Extruded polymers and blends were pelletized using an automatic pelletizer (Coperion Ltd., SP, Brazil), do produce 2-mm pellets that were subsequently extruded in a single screw extruder (AX Plasticos Ltda., São Paulo, Brazil) operating at 120 rpm and a temperature profile of 80/90/100 °C. This extruder is equipped with a slit die to produce sheets that were then hot-pressed into films of about 800 µm in thickness.

2.3. Characterization

2.3.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spectroscopy measurements were obtained using a FTIR model Vertex 70 Bruker spectrophotometer

(Bruker, Germany). Spectra were recorded at a spectral range between 3500 and 6000 cm^{-1} at a scan rate of 180 scans and spectral resolution of 2 cm^{-1} . The FTIR spectrum was employed in the transmittance mode. FTIR analyses were performed to study the effect of the addition of thermoplastic chitosan in thermoplastic starch, to verify possible interactions among starch, chitosan and glycerol.

2.3.2. X-ray diffraction (XRD)

The crystal structures of TPS and blends with TPC were analyzed from diffraction patterns obtained on a model XRD-6000 Shimadzu X-ray diffractometer (Shimadzu, Kyoto, Japan). Samples were scanned from 5 to 40 (2θ) using a scan rate of 1°min^{-1} . The diffraction patterns were fitted using Gaussian curves, after peak deconvolution using a dedicated software (Origin 8.0TM). Crystallinity index (CI) of TPC and blends were estimated based on areas under the crystalline and amorphous peaks after baseline correction. The IC of TPS was estimated as a function of the B and Vh crystal form according to Hulleman, Kalisvaart, Janssen, Feil, and Vliegthart (1999).

2.3.3. Scanning electron microscopy (SEM) analyses

Qualitative evaluation of the degree of mixture (distribution and dispersion of the TPC phase in TPS) was performed by using a model JSM 6510 JEOL SEM, operating at a 5 kV. Samples were mounted with

carbon tape on aluminum stubs. Cross-sections of fractured samples were mounted with the cross-section positioned upward on the stubs. All specimens were sputter-coated with gold in a sputter (Balzer, SCD 050).

2.3.4. Thermogravimetric measurements

TG/DTG analyzes of the copolymers and blends were performed on a TGA Q500 TA Instruments TG (TA Instruments, USA). Thermogravimetric curves were performed under synthetic air atmosphere. Approximately 6 mg samples were loaded to a platinum crucible heated at a heating rate of 10 °C min⁻¹ from 25 to 600 °C.

2.3.5. Film thickness

Film thickness was measured using a digital micrometer (IP65 Mitutoyo) at five random positions. The mean values were used to calculate barrier and mechanical properties.

2.3.6. Mechanical properties

Tensile strength, maximum elongation at break and elastic modulus were measured using a model DL3000 universal testing machine (EMIC, São Paulo, Brazil). Tests were carried out according to ASTM D882-09. Test samples of mid-section 15 mm wide; 100 mm long and 0.8 mm in thickness were cut from the extruded films. At least six samples were tested for each composition. Clamp-to-clamp distance, test speed

and load cell were 50 mm, 25 mm min⁻¹ and 50 kgf, respectively. The tensile strength (max) was calculated by dividing the maximum force on the crosssectional area and the percent elongation (ϵ) was calculated as follows:

$$\epsilon(\%) = \left(\frac{d-d_0}{d_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

where d is the final displacement, d_0 is the initial displacement (clamp-to-clamp distance). The elastic modulus (ϵ) was determined from the linear slope of the stress versus strain curves.

2.4. Statistical analysis

Data were subjected to analysis of variance (ANOVA) to determine statistical differences. Multiple comparisons were performed by the Tukey test using the Sisvar® statistical software (Version 5.4). Statistical differences were declared at $p < 0.05$.

3. Results and discussion

3.1. FTIR characterization

Fig. 1 shows the FTIR spectra corresponding to TPS and TPC as well as to TPS/TPC blends.

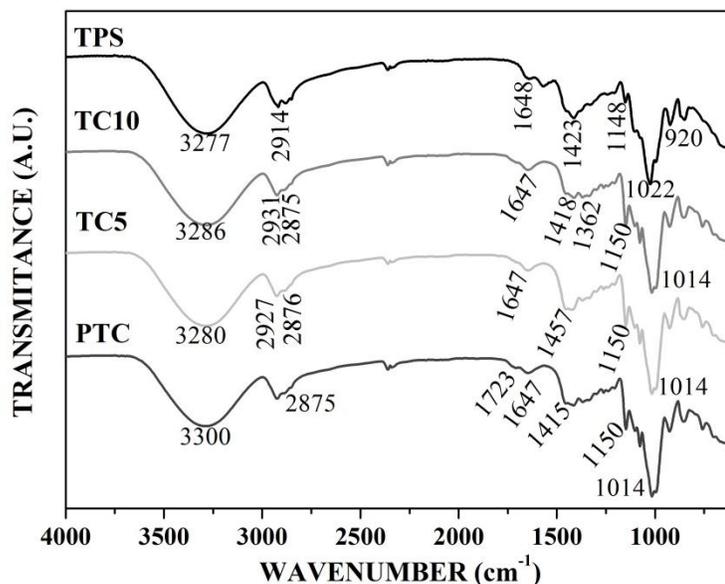


Figure 1 FTIR spectra of thermoplastic cornstarch (TPS), thermoplastic chitosan (TPC) and TPS blends with 5 and 10 wt. (%) TPC (TC5 and TC10)

The FTIR spectrum of TPS film featured absorption bands corresponding to the functional groups of starch and glycerol, i.e., bands at 920, 1022 and 1148 cm^{-1} (CO stretching), 1648 cm^{-1} (bound water), 3277 cm^{-1} (-OH groups), 2914 cm^{-1} (CH stretching) and 1423 cm^{-1} (glycerol). These results are similar to the ones observed in the literature (Kizil, Irudayaraj, & Seetharaman, 2002).

Similarly, TPC spectrum was similar to previous studies (Lopez et al., 2014; Pranoto, Rakshit, & Salokhe, 2005; Xu et al., 2005), in which the band at 3300 cm^{-1} , due to -OH stretching, overlaps the -NH stretching band, in the same region. A small peak at 1647 cm^{-1} shows attributed to C=O (amide I) stretching, a peak at 1717 cm^{-1} , indicating the presence of carbonyl groups, and peaks at 2875, 1415 and 1150-1014 cm^{-1} which

correspond to stretching of CH, carboxyl (-COO-) and CO groups, respectively.

The FTIR spectra of TPS/TPC blends resembled the pure TPS film (Fig. 1). This is somewhat understandable since a small amount of thermoplastic chitosan was added to TPS. A similar behavior was observed in the literature with starch films plasticized with 0.37–1.45 wt.% chitosan (Dang & Yoksan, 2014).

Despite the FTIR spectra of the blends show typical signals for both components, i.e., starch and plasticized chitosan, these interactions were not significant enough to cause peak shifts, as seen in Fig. 1.

3.2. X-ray diffraction (XRD) analyzes

X-ray diffraction patterns of TPS, TPC and TPS/TPC blends are shown in Fig. 2.

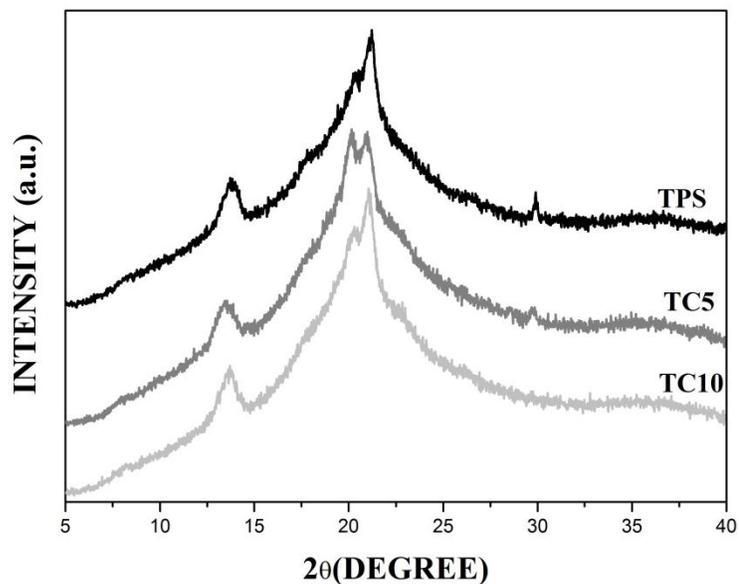


Figure 2 X-ray diffraction patterns of thermoplastic cornstarch (TPS), thermoplastic chitosan (TPC) and TPS blends with 5 and 10 wt. (%) TPC (TC5 and TC10)

TPS films showed diffraction peaks and broad amorphous halo, a typical behavior of a semi-crystalline polymer with low degree of crystallinity. TPS films showed diffraction peaks (2) at 13.7, 17.7, 20.4, 21.1 and 29.9° (Fig. 2). Peaks at 13.7 and 21.1° are assigned to the Vh-type crystals of amylose complexed with glycerol (Teixeira et al., 2010), while the peaks at 17.7 and 29.9 belong to B-type crystals, which may have been formed during storage (Dang & Yoksan, 2014). Additionally, the absence of A-type crystals, which is characteristic of the cereal starches granules, evidences that the native cornstarch structure was

completely destructure during extrusion (Shi et al., 2006), as can also be observed in SEM characterization.

Mikus et al. (2014) stressed that the Vh-type crystallinity is induced by heat treatment, where the interaction between the hydroxyl groups of the starch molecules are replaced by hydrogen bonds formed between the plasticizer and starch during processing.

XRD diffraction patterns of PS/TPC blends are similar to the TPS matrix. However, it can be observed that with increasing TPC amounts in TPS matrix, the V-type crystallinity peaks become wider, which is due to the decrease in formation of glycerol amylose complex because of the limited mobility of amylose molecules. The same behavior was observed by Lopez et al.

3.3. SEM characterization

SEM micrographs of the surface and fracture surface of TPS films and blends with TPC are shown in Fig. 3.

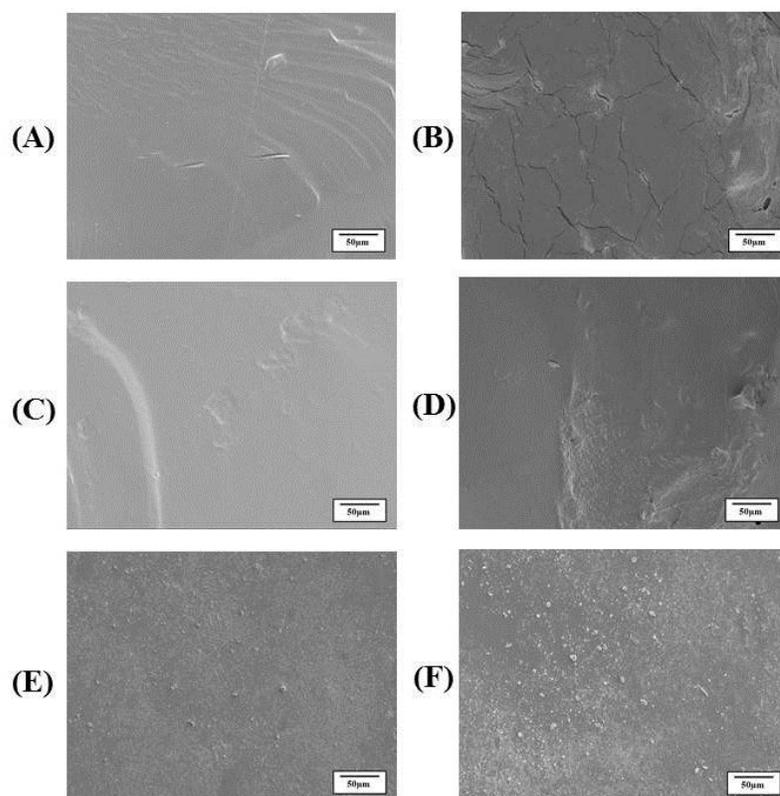


Figure 3 SEM micrographs of (A) TPS-fracture surface; (B) TPC-fracture surface; (C) TC5-fracture surface; (D) TC10-fracture surface; (E) TC5-film surface; (F) TC10-film surface

The pure starch film (Fig. 3A) showed the cross-section showed the absence of starch granules after processing, demonstrating the extrusion process completely deconstructed the native cornstarch granules. These observations are consistent with the results of X-ray diffraction. The same behavior was observed to thermoplastic chitosan (Fig. 3B). However, there are small surface cracks, which may have been

formed during the compression-molding step after the extruded films were formed as a consequence of the brittle nature of chitosan.

On the other hand, TPS/TPS blends (Fig. 3C–F) had a homogeneous surface without cracks and with good structural integrity. In certain localized positions of the films there were slight surface irregularities that may be formed during extrusion, at the die/polymer contact surface, a defect somewhat similar to some surface defects known to happen during processing of certain polymers (Tadmor & Gogos, 2006).

In Fig. 3C and D (fracture surface) show the presence of TPC particles dispersed within the starch matrix. No disruption of the TPS/SPC interface was observed. This shows that there is a relatively good interfacial adhesion between the two components. Similar results were reported by Salleh, Muhamad, and Khairuddin (2009) to starch–chitosan films obtained by casting, in which chitosan particles dispersed within the starch–chitosan matrix were observed.

3.4. Thermogravimetric analyzes

TG curves and their first derivative (DTG) curves for TPS, TPC and TPC/TPC blends are shown in Fig. 4A and B. From TG (Fig. 4A), and DTG (Fig. 4B) curves the onset (Tonset) and endset (Tendset) temperatures for degradation of TPS and blends are shown in Table 1.

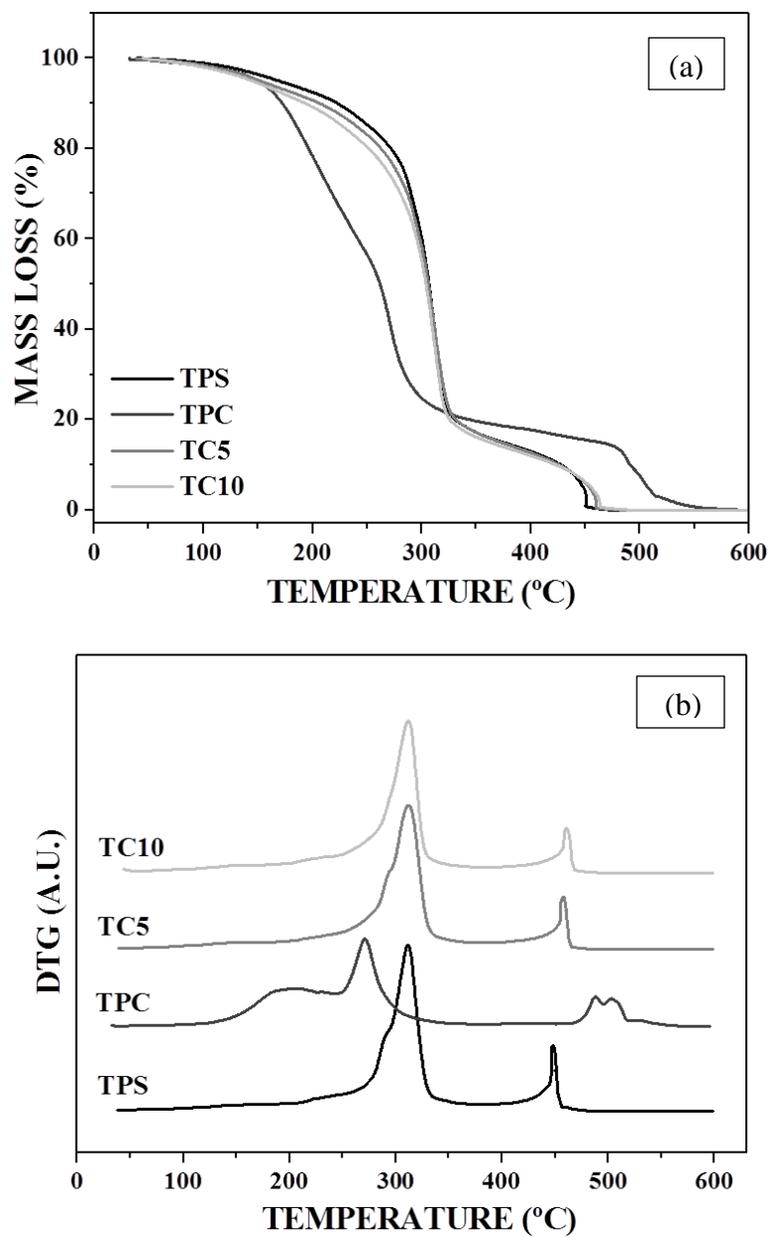


Figure 4 TG (a) and DTG (b) of thermoplastic cornstarch (TPS), thermoplastic chitosan (TPC) and TPS blends with 5 and 10 wt. % TPC (TC5 and TC10).

The TG curve of TPS clearly shows a degradation to take place in three steps, ranging from 25–160 °C, 160–500 °C and 500–600, respectively, due to the evaporation of free water (Pelissari et al., 2009), evaporation of water (Cyras, Manfredi, Ton-That, & Vázquez, 2008) and decomposition of the starch of the previously formed residue since an oxidative atmosphere (Pelissari et al., 2009) (Fig. 4). Some gases such as CO₂, CO, H₂O, and other small volatile compounds are released during this stage along with carbonaceous residue formation (Zhang, Golding, & Bugar, 2002).

TPS exhibited a steady weight loss from room temperature to about 250 °C. This is due to release of adsorbed water during its combustion and glycerol evaporation. Such phenomenon prevents the distinction between the first and second TPS degradation phase and causes higher weight loss in the first degradation phase. The TG curve of TPC presents a weight loss in two steps: the first weight loss at 140–350 °C, with a reduction of about 4%, and the second loss at 350–500 °C, with a 93% weight loss. A similar behavior was observed by Neto et al.(2005). Furthermore, as shown in Table 1, the addition of chitosan did not significantly change the thermal stability of blends as compared to thermoplastic starch alone.

Table 1 Thermal properties (obtained by TG and DTG analyses) of the TPS and blends

Formulation	T_{onset} (°C)	Tonset (°C)	Tonset (°C)	Residue at 600°C (%)
TPS	277	335	447	0,09
TC5	285	333	457	0,2
TC10	276	330	461	0,2
TPC	252	297	495	0,2

TPS/TPC blends (Fig. 4) showed a mass loss in the temperature ranges of 25–160 °C, 160–500 °C and 500–600 °C, respectively due to free water evaporation, water and glycerol (Cyras et al., 2008) volatilization, and decomposition of starch and chitosan (Pelissari et al., 2009).

3.5. Mechanical properties

The tensile strength, elongation at break and elastic modulus of pure thermoplastic polymers and are shown in Table 2. Fig. 5 shows representative stress–strain curves of these polymers and blends. These curves display the typical stress–strain behavior of plasticized starch-based polymers and blends in which the lowest part of the curve displays a plastic behavior at deformations lower than 1%, followed by a plastic zone until sample rupture.

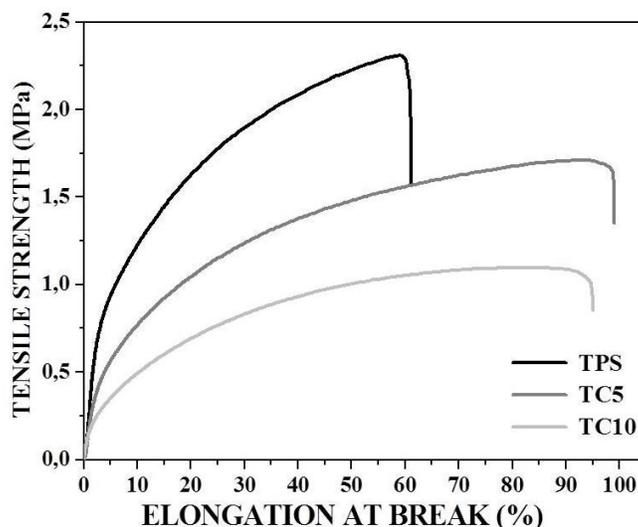


Figure 5 Representative stress-strain curves of TPS, TPC and TPS/TPC blends with 5 and 10 wt.% TPC

Table 2 Mechanical properties of TPS, TPC and TPS/TPC blends with 5 and 10 wt.% TPC

Film Formulation	Thickness (μm)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic Modulus (MPa)
TPS	755	$2,1 \pm 0,3^{(a)}$	$69 \pm 16^{(a)}$	$39,00 \pm 0,01^{(a)}$
TC5	757	$1,5 \pm 0,2^{(b)}$	$108 \pm 15^{(b)}$	$16,10 \pm 0,06^{(b)}$
TC10	838	$1,1 \pm 0,2^{(c)}$	$93 \pm 3^{(b)}$	$8,40 \pm 0,01^{(b)}$

The addition of thermoplastic chitosan significantly affected the elongation at break, as compared to TPS (Fig. 5). This elongation at break indicates that the flexibility and stretching of the films increased with the addition of chitosan. The addition of TPC at concentrations between 5 and 10 wt.% to TPS matrix did not significantly differ. However, this represents an increase in elongation at break of 56 and 35%, respectively,

when compared to pure TPS. A similar behavior was reported in the literature (Pelissari et al., 2009), in which the physical-chemical properties and the antimicrobial activity of starch–chitosan films with oregano essential oil were studied.

Several studies (Alves, Mali, Beléia, & Grossmann, 2007; Mali, Karam, Ramos, & Grossmann, 2004; Sobral, Menegalli, Hubinger, & Roques, 2001) reported that the addition of chitosan decreases the elastic modulus of the TPS/TPC blends. These authors reported that the addition of the plasticizer help the TPS matrix to become less dense, thus facilitating the movement of the polymer chains and improving the flexibility of the films. These results are consistent with the literature because this increase in elastic modulus of the blends with respectto TPS is due to the presence of hydrogen bonds between the plasticizer and starch molecules as well as due to the presence of Vh-type crystals as also pointed out by Mikus et al. (2014).

4. Conclusions

Results show that it was possible to successfully produce cornstarch–chitosan blends by extrusion with a high dispersion and distribution degree of the TPC phase in TPS as observed by scanning electron microscopy analyzes. SEM micrographs showed blends with homogeneous surface, and the criofractured samples displayed no agglomeration of chitosan within a completely destructurized starch matrix. These blends also had good thermal stability in which the addition

of chitosan produced more thermally stable films. Moreover, addition of 5 and 10 wt.% chitosan acted as a plasticizer to TPS matrix, increasing the elongation at break (elongation at break increased by 56 to 35%, respectively) and decreasing tensile strength and elastic modulus. Therefore, the obtained blends have potential for applications in packaging, especially where a high output of processed polymer is required as compared to batch processing such as casting.

Acknowledgment

The authors are grateful to Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) for the facilities and equipment.

References

- Alves, V. D., Mali, S., Beléia, A., & Grossmann, M. V. E. (2007). Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, 78, 941–946. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.007>
- Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., Aiba, S., & Yamamoto, N. (1997). Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. *Food Chemistry*, 60(4), 593–604.
- Bergthaller, W. (2005). Starch in food—Structure, function, and application. *Starch—Stärke*, 57(3–4), 173. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200590016>
- Bourtoom, T., & Chinnan, M. S. (2008). Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT—Food Science and Technology*, 41(9), 1633–1641. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.014>
- Carmona, V. B., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., & Mattoso, L. H. C. (2015). Properties of a biodegradable ternary blend of thermoplastic starch (TPS), poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(lactic acid) (PLA). *Journal of Polymers and the Environment*, 23(1), 83–89. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-014-0666-7>.
- Carmona, V. B., De Campos, A., Marconcini, J. M., & Mattoso, L. H. C. (2014). Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS, PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 153–160. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-013-3259-0>

- Corradini, E., De Medeiros, E. S., Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., & Mattoso, L. H. C. (2006). Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 4133–4139. <http://dx.doi.org/10.1002/app.23570>
- Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M.-T., & Vázquez, A. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 73(1), 55–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.014>.
- Dang, K. M., & Yoksan, R. (2014). Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 115, 575–581. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.005>
- De Campos, A., Tonoli, G. H. D., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., Klamczynski, A., Gregorski, K. S., et al. (2013). TPS/PCL composite reinforced with treated sisal fibers: property, biodegradation and water-absorption. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 1–7. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-012-0512-8>
- Epure, V., Griffon, M., Pollet, E., & Avérous, L. (2011). Structure and properties of glycerol-plasticized chitosan obtained by mechanical kneading. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 947–952. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.003>
- Fajardo, P., Martins, J. T., Fucinos, ~ C., Pastrana, L., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2010). Evaluation of a chitosan-based edible film as

- carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese. *Journal of Food Engineering*, 101(4), 349–356. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.06.029>
- Forssell, P., Lahtinen, R., Lahelin, M., & Myllärinen, P. (2002). Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 47(2), 125–129. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00175-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00175-8)
- Giroto, A. S., De Campos, A., Pereira, E. I., Ribeiro, T. S., Marconcini, J. M., & Ribeiro, C. (2015). Photoprotective effect of starch/montmorillonite composites on ultraviolet-induced degradation of herbicides. *Reactive and Functional Polymers*, 93, 156–162.
- Hulleman, S. H., Kalisvaart, M., Janssen, F. H., Feil, H., & Vliegthart, J. F. (1999). Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 39(4), 351–360. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00024-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00024-7).
- Ibrahim, M., Aziz, A., Osman, O., Refaat, A., & El-sayed, E. M. (2010). Molecular spectroscopic analysis of nano-chitosan blend as biosensor. *Spectrochimica Acta, A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77, 802–806. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2010.08.007>
- Kerch, Garry, & Korkhov, Vadim. (2011). Effect of storage time and temperature on structure, mechanical and barrier properties of chitosan-based films. *European Food Research and Technology*, 232, 17–22.

- Kittur, F. S., Harish Prashanth, K. V., Udaya Sankar, K., & Tharanathan, R. N. (2002). Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 49(2), 185–193. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00320-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00320-4)
- Kizil, Ramazan, Irudayaraj, Joseph, & Seetharaman, K. (2002). Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. *Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3912–3918.
- Kuzmina, O., Heinze, T., & Wawro, D. (2012). Blending of cellulose and chitosan in alkyl imidazolium ionic liquids. *International Scholarly Research Network*, 2012, 9. <http://dx.doi.org/10.5402/2012/251950>
- Leceta, I., Guerrero, P., & De Caba, K. (2013). Functional properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers*, 93(1), 339–346. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.031>
- Leceta, I., Penalba, M., Arana, P., Guerrero, P., & De Caba, K. (2015). Ageing of chitosan films: Effect of storage time on structure and optical, barrier and mechanical properties. *European Polymer Journal*, 66, 170–179.
- Lee, J. W., Kim, S. Y., Kim, S. S., Lee, Y. M., Lee, K. H., & Kim, S. J. (1998). Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and poly(acrylic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 113–120.
- Lopez, O., Garcia, M., Villar, M. A., Gentili, A. A., Rodriguez, M. S., & Albertengo, L. (2014). Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan.

- LWT—Food Science and Technology, 57(1), 106–115.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.024>
- Mali, S., Karam, L. B., Ramos, L. P., & Grossmann, M. V. E. (2004). Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7720–7725.
- Martin, O., Schwach, E., Avérous, L., & Couturier, Y. (2001). Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch research paper. *Starch—Stärke*, 53(8), 372–380.
- Matet, M., Heuzey, M.-C., & Aji, A. (2014). Morphology and antibacterial properties of plasticized chitosan/metallocene polyethylene blends. *Journal of Materials Science*, 49(15), 5427–5440. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-014-8255-7>
- Mathew, Sindhu, & Emilia Abraham, T. (2008). Characterisation of ferulic acid incorporated starch–chitosan blend films. *Food Hydrocolloids*, 22, 826–835.
- Mikus, P. Y., Alix, S., Soulestin, J., Lacrampe, M. F., Krawczak, P., Coqueret, X., et al. (2014). Deformation mechanisms of plasticized starch materials. *Carbohydrate Polymers*, 114, 450–457.
- Neto, C. G. T., Giacometti, J. A., Job, A. E., Ferreira, F. C., Fonseca, J. L. C., & Pereira, M. R. (2005). Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*, 62(2), 97–103.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.02.022>
- Park, S. Y., Marsh, K. S., & Rhim, J. W. (2002). Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of

- organic solvents. *Journal of Food Science*, 67(1), 194–197.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb11382.x>
- Pelissari, F. M., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., & Pineda, E. A. G. (2009). Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch–chitosan films incorporated with oregano essential oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(16), 7499–7504.
<http://dx.doi.org/10.1021/jf9002363>
- Pelissari, F. M., Yamashita, F., & Grossmann, M. V. E. (2011). Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. *International Journal of Food Science & Technology*, 46(4), 702–710. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02533.x>
- Pranoto, Y., Rakshit, S. K., & Salokhe, V. M. (2005). Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *LWT—Food Science and Technology*, 38(8), 859–865. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2004.09.014>
- Raquez, J.-M., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, B.-Y., Narayan, R., & Dubois, P. (2008). Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 74(2), 159–169.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.027>
- Rindlava, Å., Hulleman, S. H. D., & Gatenholma, P. (1997). Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, 34(1–2), 25–30. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00093-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00093-3)
- Rosa, M. F., Chiou, B., Medeiros, E. S. S., Wood, D. F., Williams, T. G., Mattoso, L. H. C., et al. (2009). Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol

- copolymers/coir biocomposites. *Bioresource Technology*, 100(21), 5196–5202.
- Salleh, E., Muhamad, I. I., & Khairuddin, N. (2009). Structural characterization and physical properties of antimicrobial (AM) starch-based films. *World Academy of Science Engineering and Technology*, 3(7), 392–400.
- Sengupta, R., Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., Auddy, K., et al. (2007). A short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties. *Engineering*, 47, 21–25. <http://dx.doi.org/10.1002/pen>
- Shi, R., Liu, Q., Ding, T., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., et al. (2006). Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. *Journal of Applied Polymer Science*, <http://dx.doi.org/10.1002/app>
- Simkovic, I. (2013). Unexplored possibilities of all-polysaccharide composites. *Carbohydrate Polymers*, 95(2), 697–715. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.040>
- Sobral, P. J. A., Menegalli, F. C., Hubinger, M. D., & Roques, M. A. (2001). Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, 15, 423–432.
- Srinivasa, P. C., Ramesh, M. N., & Tharanathan, R. N. (2007). Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 21, 1113–1122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.08.005>
- Tadmor, Z., & Gogos, C. G. (2006). *Principles of polymer processing* (2nd ed.). New Jersey: Wiley-VCH Verlag.

- Teixeira, E. M., Lotti, C., Corre, Ana C., Teodoro, Kelcilene B. R., Marconcini, José M., & Mattoso, L. H. C. (2010). Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, <http://dx.doi.org/10.1002/app>
- Tuhin, M. O., Rahman, N., Haque, M. E., Khan, R. A., Dafader, N. C., Islam, R., et al. (2012). Modification of mechanical and thermal property of chitosan–starch blend films. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(10), 1659–1668. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.04.015>
- Xu, Y. X., Kim, K. M., Hanna, M. A., & Nag, D. (2005). Chitosan–starch composite film: Preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, 21(2), 185–192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.03.002>
- Zhai, M., Zhao, L., Yoshii, F., & Kume, T. (2004). Study on antibacterial starch /chitosan blend film formed under the action of irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 57, 83–88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.003>
- Zhang, X., Golding, J., & Burgar, I. (2002). Thermal decomposition chemistry of starch studied by ¹³C high-resolution solid-state NMR spectroscopy. *Polymer*, 43(22), 5791–5796. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00546-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00546-3)

Carbohydrate Polymers
Volume 137, 10 February 2016, Pages 452–458