



ANA CATARINA DAMASCENO GOMES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA
POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS DE QUITOSANA E
POLICAPROLACTONA**

LAVRAS-MG

2017

ANA CATARINA DAMASCENO GOMES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS
BIODEGRADÁVEIS DE QUITOSANA E POLICAPROLACTONA**

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.

Profa. Dra. Marali Vilela Dias

Orientadora

Prof. Dr. Juliano Elvis De Oliveira

Coorientador

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).

Gomes, Ana Catarina Damasceno.

Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas biodegradáveis de quitosana e policaprolactona / Ana Catarina Damasceno Gomes. - 2017.

56 p. : il.

Orientadora: Marali Vilela Dias.

Coorientador: Juliano Elvis de Oliveira

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

Bibliografia.

1. Biopolímeros. 2. Polímeros sintéticos biodegradáveis. 3. Misturas poliméricas. I. Dias, Marali Vilela. II. Oliveira, Juliano Elvis de. III. Título.

ANA CATARINA DAMASCENO GOMES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS
BIODEGRADÁVEIS DE QUITOSANA E POLICAPROLACTONA**

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN AND
POLYCAPROLACTONE BIODEGRADABLE POLYMERIC BLENDS**

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 13 de setembro de 2017.

Prof. Dr. Mario Guimarães Junior CEFET-MG

Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto UFLA

Profª. Dra. Marali Vilela Dias
Orientadora

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira
Coorientador

LAVRAS-MG

2017

A minha mãe, Gerusa

Ao meu pai, José da Silveira (in memoriam)

Às minhas irmãs Geisa, Cecirene e Manoela e sobrinho José Elias

*Por todo incentivo, dedicação, amor, confiança
e acima de tudo por acreditarem na minha capacidade de superação.
Compartilho esta grande conquista com vocês!*

A mim mesma,

Por ter aceito e concluído esse enorme desafio!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, porque sem a fé que eu tive nele, nada disso estaria acontecendo. E, principalmente, por todas as conquistas alcançadas. Além de ter colocado as pessoas ideais que interferiram direta ou indiretamente para que esse trabalho fosse realizado.

Ao meu anjo da guarda que nos momentos mais difíceis esteve comigo, meu pai, José da Silveira (*in memoriam*). Ele sempre foi meu exemplo de vida, de coragem e de determinação.

A minha mãe Geresa que nunca mediu esforços pra que eu alcançasse meus sonhos, esteve ao meu lado, incentivando-me sempre a ser otimista, acalentando-me quando precisei nos momentos difíceis. Ela foi a maior incentivadora, agência de fomento, conselheira e jamais deixou de acreditar no meu potencial. Te amo!

Minhas irmãs Geisa, Manoela e Cecirene e meu sobrinho José Elias, pelo grande apoio, amor, carinho e puxões de orelha. Com vocês ri, chorei, ouvi bons conselhos que me fortaleceram. Amo a todos vocês!

À Universidade Federal de Lavras, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais e aos departamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos e Ciências Florestais, pela oportunidade concedida para a realização deste mestrado.

Aos Laboratórios de Embalagens de alimentos, Laboratório de Nanotecnologia, Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Microestrutural (LME) na Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Agronegócio- LNMA- EMBRAPA Instrumentação, São Carlos-SP.

À Profa. Dra. Marali pela orientação, incentivo, paciência, por acreditar nesse projeto e pela confiança.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira pelas colaborações e sugestões.

Aos professores e secretaria do Programa de Engenharia de Biomateriais.

Às professoras Soraia Vilela Borges e Livia Elisabeth Vasconcellos de S. Brandão Vaz, pelas colaborações, sugestões e apoio nas análises.

À banca examinadora composta pelo Prof. Dr. Mario Guimarães Junior e Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto, pelo tempo despendido, pela leitura atenta e cuidadosa, pela disponibilidade na conclusão deste trabalho.

Ao Kelvi e Adriana, por realizarem análises de grande importância para meu trabalho. Obrigado pela disponibilidade.

Aos meus colegas de laboratório Taline, Laura, Bruna, Beatriz, Ana Cristina, Ana Carolina, Fernanda, Lívio, Priscila pelo auxílio nos experimentos, troca de conhecimentos, pelas conversas e cafezinhos.

Aos amigos que fiz no mestrado de biomateriais, Kelvi, Kátia, Lays, Lenizy e Luciana. Vocês sempre me apoiaram e deram forças ao longo dessa trajetória.

A minha nova família, novas irmãs Gleyca, Rafaela, Jessica Angela, Letícia, Nathalle, Jessica Mikaelly, Nayara, Isabelly, Mariana e Anna Rakhel que aguentaram todas as minhas manias, estresse, alegrias e tristezas. A gente não dividiu somente a casa, dividimos uma parte da minha história que jamais esquecerei. Vocês são laços de amizade que quero levar para o resto da minha vida.

Em especial, aos dois irmãos que ganhei nessa fase Gleyca e Hugo. Ela foi e sempre será a amiga em quem posso confiar. Agradeço por ter compartilhado a companhia durante os finais de semana, aventuras em viagens, por ter aguentado meus choros nos experimentos e pelos crushs que não deram certos, por ter me ensinado a cozinhar e poder contar sempre em todos os momentos de dificuldades. Ao Hugo, por ser o irmão que nunca tive, por me apoiar e ensinar coisas sobre certas situações difíceis da vida. Vou ser sempre grata à amizade de vocês.

Aos meus amigos de graduação Paula e Márcio por estarem sempre à disposição quando precisei.

À minha psicóloga Renata por me auxiliar com os problemas de ansiedade.

A todos aqueles que, de alguma forma, foram essenciais para realização e término deste trabalho.

Nada disso seria possível se não pudesse contar com vocês! **MUITO OBRIGADA!**

*“Tua caminhada ainda não terminou...
A realidade te acolhe dizendo que pela frente o horizonte da vida
necessita de tuas palavras e do teu silêncio.
Se amanhã sentires saudades, lembra-te da fantasia e
Sonha com tua própria vitória.
Não faças do amanhã o sinônimo de nunca,
Nem o ontem te seja o mesmo que nunca mais.
Teus passos ficaram.
Olhes para trás...
mas vá em frente, pois há poucos que precisam que
chegues para poderem seguir-te”.*
(Charles Chaplin)

“Tudo vale a pena quando alma não é pequena.”

(Fernando Pessoa)

RESUMO

No âmbito das pesquisas por novos materiais para embalagens de alimentos, a quitosana (QUI) é conhecida por formar filmes translúcidos, entretanto, apresenta propriedades a tração restritas, o que limita seu uso como material para aplicação em embalagens de alimentos. Para superar essa limitação, a utilização de quitosana com outros polímeros para a formação de blendas poliméricas biodegradáveis, pode ser uma solução que atenda à tendência de sustentabilidade. Nesse sentido, a Policaprolactona (PCL), um poliéster biodegradável, com propriedades mecânicas e cinética de degradação adequadas quando descartadas no meio ambiente, com rotas de produção relativamente baratas em relação a outros poliésteres alifáticos, surge com um grande potencial de utilização. Objetivou-se, neste trabalho, desenvolver blendas poliméricas a partir da quitosana e policaprolactona, adicionando Tween 80 a 18% (p/p) em relação a massa total de polímeros como compatibilizante. As concentrações de QUI e PCL foram variadas, sendo que as proporções de QUI foram maiores e PCL foram menores, limitando esta última a até 10% (p/p) em relação à massa dos polímeros, em razão do maior custo do PCL (em relação à quitosana) e a separação de fases em concentrações maiores. O processo de produção foi o *casting*, e as blendas foram caracterizadas quanto às propriedades morfológicas (Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV), mecânicas (tração e punctura), ópticas (cor e opacidade), resistência a água (solubilidade), permeabilidade ao vapor de água, estruturais (Difração de Raio X - DRX e Espectroscopia na Região do Infravermelho - FTIR) e térmicas (Análise Termogravimétrica - TGA e Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC). Na análise micrográfica, as blendas revelaram estruturas no formato de microsferas oriundas da PCL na fase contínua de QUI. A interação dos grupos amino da quitosana com a carbonila da PCL, ficaram evidentes, em decorrência do deslocamento para maiores comprimentos de ondas, referentes às bandas de absorção na região do infravermelho, podendo ser atribuídas à formação de ligações de hidrogênio. Nas propriedades mecânicas de tração, a adição da PCL aumentou a ductilidade e deixou o filme menos rígido em relação aos filmes puros de QUI, tornando-os filmes mais resilientes, ou seja, capazes de absorver energia dentro de um limite elástico. A quantidade usada de PCL nas blendas não foi suficiente para alterar PVA. Quanto às análises colorimétricas, as amostras apresentaram tons amarelos provenientes da QUI. A presença de PCL aumentou a opacidade das amostras em relação ao filme de QUI, em razão da formação de uma fase cristalina, observada em análise de DRX, assim, a formação de cristais aumentou a reflexão da luz. As blendas apresentaram maior flexibilidade e menor solubilidade em água com redução de até 36 % e 26 % para módulo de Young e solubilidade, respectivamente. Diante dos resultados, as blendas podem ser aplicadas como alternativas de polímeros comerciais não biodegradáveis, como, por exemplo, o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), na aplicação de embalagens de alimentos para produtos desidratados.

Palavras-chave: Biopolímeros. Polímeros sintéticos biodegradáveis. Misturas poliméricas.

ABSTRACT

In the scope of researches for new materials for food packaging, chitosan (CHI) is known for forming translucent films. However, it presents restricted mechanical resistance, which limits its use as material for the application in food packaging. To overcome this limitation, the use of chitosan with other polymers for forming biodegradable polymeric blends can be a solution that meets sustainability tendencies. In this sense, polycaprolactone (PCL), a biodegradable polyester with mechanical and kinetic degradation properties, suitable for environmental disposal and relatively cheap production process when compared to other aliphatic polyesters, emerges with great use potential. The objective of this work was to develop polymeric blends based on chitosan and polycaprolactone, added with Tween 80 to 18% (wt/wt) in relation to total polymer mass as coupling agent. The concentrations of CHI and PCL were varied, with the proportions of CHI higher than those of PCL, limiting this last to up to 10% (wt/wt) in relation to the polymer mass, due to its higher cost (in relation to chitosan) and the separation of phases in increased concentrations. The production process was casting, and the blends were characterized regarding morphological (Scanning Electron Microscopy - SEM), mechanical (tensile strength and puncture), optic (color and opacity), water resistance (solubility), water vapor permeability (WVP), structural (X-ray diffraction - XRD and Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) and thermal (Thermogravimetric analysis - TGA and Differential Scanning Calorimetry - DSC) properties. During micrographic analysis, the blend revealed structures in the format of microspheres derived from the PCL in the continuous phase of the CHI. The interaction of the amino groups of the chitosan with the carbonyl of the PCL were evident due to the dislocation to greater wave lengths, related to the absorption bands in the infrared region, which can be attributed to the formation of hydrogen bonds. For the tensile strength mechanical properties, the addition of PCL increased ductility and left the film less rigid in relation to the films made of pure CHI, making them more resilient, that is, capable of absorbing energy within an elastic limit. The quantity of PCL used in the blends was insufficient to change the WVP. Regarding the calorimetric analyses, the samples presented yellow shades derived from the CHI. The presence of PCL increased opacity of the samples when compared to the CHI film, due to the formation of a crystalline phase, observed in XRD analysis. Thus, the formation of crystals increased light reflection. The blends presented higher flexibility and lower water solubility with the reduction of up to 36% and 26% for the Young modulus and solubility, respectively. According to the results, the blends can be applied as an alternative to commercial non-biodegradable polymers, such as Low Density Polyethylene (LDPE), in the application of food packaging for dehydrated products.

Keywords: Biopolymers. Biodegradable synthetic polymers. Polymeric mix.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua origem.	18
Figura 2 - Processo de desacetilação da Quitina.	19
Figura 3 - Processo de polimerização da Policaprolactona.	21
Figura 4 - Blendas de QUI/ PCL: a) A3; b) A5; c) A7; d) A10.	33
Figura 5 - Micrografias das áreas superficiais dos filmes de QUI, PCL e QUI/PCL. a) QUI; b) PCL; c) A3; d) A5; e) A7; f) A10.	34
Figura 6 - Micrografias dos cortes transversais das blendas de QUI/PCL. a) A3; b) A5; c) A7; d) A10.	35
Figura 7 - Difractogramas dos filmes de filmes de QUI, PCL e QUI/PCL.	36
Figura 8 - Espectros de FTIR das blendas poliméricas de QUI/PCL (A3, A5, A7, A10), filmes de QUI e PCL.	37
Figura 9 - Interação intermolecular entre a cadeia de QUI e a cadeia de PCL.	38
Figura 10 - Curvas de TGA e DTG do filme de PCL e QUI.....	44
Figura 11 - Curvas de DTA e DTG dos filmes poliméricos de QUI/PCL.	45
Figura 12 - Curvas de DSC do filmes de QUI, blendas de QUI/PCL e filmes de PCL.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tratamentos do experimento.	26
Tabela 2 - Grau de cristalinidade das amostras.	37
Tabela 3 - Ensaio mecânicos dos Filmes de QUI, PCL e blendas de QUI/PCL.	41
Tabela 4 - Propriedades óticas de filmes de QUI, PCL e Blendas QUI/ PCL.	42
Tabela 5 - Valores de Permeabilidade ao Vapor de água e solubilidade para filmes de QUI, PCL e blendas de QUI/PCL.	43
Tabela 6 - Temperaturas de transições de fase dos filmes de QUI, blendas QUI/PCL e filmes de PCL.	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	Embalagens plásticas e meio ambiente	15
2.2	Filmes Biodegradáveis	16
2.3	Quitosana	19
2.4	Policaprolactona	20
2.5	Blendas poliméricas	23
2.6	Blendas poliméricas formadas por Quitosana e Policaprolactona	24
3	MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1	Materiais	26
3.2	Delineamento Experimental	26
3.3	Produção dos filmes de QUI, PCL e QUI/PCL	27
3.4	Espessura	27
3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
3.6	Difração de Raio X	28
3.7	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	28
3.8	Ensaio Mecânicos	29
3.8.1	Teste de Tração	29
3.8.2	Teste de Punctura	29
3.9	Análise de Cor e Opacidade	30
3.10	Permeabilidade ao Vapor de Água	30
3.11	Solubilidade em água	31
3.12	Análise Termogravimétrica (TGA)	31
3.13	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
3.14	Análise dos resultados	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Desenvolvimento das blendas de QUI/PCL e Espessura	33
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
4.3	Difração de Raio X	35
4.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	37
4.5	Ensaio mecânicos	39
4.6	Análise de Cor e Opacidade	41
4.7	Permeabilidade ao Vapor de Água e Solubilidade	42
4.8	Análise Termogravimétrica (TGA)	44
4.9	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	46
5	CONCLUSÃO	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

A embalagem desempenha papel importante na indústria de alimentos, pois garante a conservação e preserva a qualidade dos produtos, por meio da proteção contra os parâmetros responsáveis pelas alterações químicas, físicas e microbiológicas. A escolha dos materiais para o bom desempenho das embalagens é fundamental, pois além de proteger o alimento, tem que acompanhar as mudanças dos hábitos alimentares dos consumidores decorrentes dos novos estilos de vida que buscam cada vez mais alimentos pré-preparados e conservados. Portanto, os polímeros oferecem oportunidades para a indústria de embalagens em proporcionar soluções inovadoras, atendendo às exigências da indústria de alimentos e dos consumidores (REALINI; MARCOS, 2014).

Após o uso, as embalagens, na sua maioria, são descartadas no ambiente, e como são basicamente compostas de matérias-primas sintéticas e não renováveis, observa-se um aumento na quantidade de resíduos sólidos urbanos produzidos. Uma alternativa para amenizar esse acúmulo de resíduos sólidos é a partir do uso de materiais poliméricos proveniente de fontes renováveis, como os biopolímeros (oriundos de polissacarídeos, proteínas e lipídeos) que são biodegradáveis, não são tóxicos, biocompatíveis e formam filmes com potencial aplicação como de embalagens de alimentos (MELLINAS et al., 2016).

Dentre os biopolímeros mais estudados, a quitosana (QUI) é um polissacarídeo que é formada pela desacetilação parcial da quitina e tem aplicação em diversas áreas como agricultura, medicina e alimentos (LIU et al., 2017). A quitosana tem a capacidade de formar filmes que possuem baixa permeabilidade ao etileno (YOSHIDA et al., 2014) e atividade antimicrobiana (YUAN; CHEN; LI, 2016). Entretanto, os filmes puros de quitosana são frágeis e quebradiços limitando sua aplicação (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001).

Para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes puros de quitosana, uma opção é a mistura com outros polímeros, como a policaprolactona (PCL) que é poliéster alifático, sintético, biodegradável, semicristalino, com temperatura de fusão entre 59- 64° C e temperatura de transição vítrea de -60° C (AGARWAL; SPEYERER, 2010). Os filmes produzidos por esse polímero apresentam boa capacidade de estiramento, são insolúveis em água e, portanto, oferecem excelente proteção contra umidade em alimentos com alta atividade de água (TAKALA et al., 2013).

Uma forma de se obter características intermediárias entre dois polímeros, é pelo desenvolvimento de blendas poliméricas que constituí da mistura de dois ou mais polímeros podendo ser sintéticos ou naturais. Assim, estudos de blendas formadas de QUI e PCL para a

aplicação em embalagens de alimentos são poucos reportados na literatura. Em estudos realizados por Joseph et al. (2011) blendas de QUI e PCL foram desenvolvidas por evaporação de solventes, com proporções de PCL superiores a 10% o que pode encarecer o material final. Os filmes desenvolvidos, neste trabalho, apresentaram valores baixos de resistência à tração e à falta de compatibilizante limitou a resistência pelo fato da blenda apresentar duas fases, reduzindo esses valores quando comparados aos filmes de QUI.

Para maior interação entre os polímeros, o uso de compatibilizantes para a formação de blendas é importante, pois os mesmos podem garantir maior aderência entre as fases dos polímeros. Há poucas pesquisas usando surfactantes em filmes poliméricos, sendo uma alternativa sua utilização como compatibilizante, uma vez que são substâncias anfifílicas e o equilíbrio entre as frações hidrofílicas e hidrofóbicas podem determinar sua aplicação. O polissorbato 80 ou Tween 80 tem um alto valor de balanço hidrofílica / lipofílica (HLB) (> 10) e é geralmente usado para aplicações na estabilização de emulsões de óleo em água (RODRÍGUES et al., 2006). A atuação do Tween 80 permite uma maior associação da fração hidrofílica do polímero com a matriz de filme hidrofílico, o que pode reduzir a quantidade de locais onde ocorreram ligações com a água, enquanto a fração hidrofóbica pode atuar como barreira ao vapor de água (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010).

A blenda formada entre dois polímeros, no caso quitosana e PCL, deve-se ao complexo polímero-polímero formado, resultado de interações entre cadeias (interações eletrostáticas), quando as macromoléculas são misturadas em solução (BARON et al., 2017). Mais especificamente, interações hidrogênio e / ou eletrostáticas entre grupos carboxila da PCL e grupos amino protonados de quitosana podem ocorrer. Assim, as blendas formadas pela quitosana e pcl podem apresentar boas propriedades de permeabilidade ao vapor de água, já que a PCL é hidrofóbica, além de apresentar módulo de Young menor quando comparado ao filme de QUI, o que pode garantir boas propriedades mecânicas de tração. Melhorando assim, aplicação da QUI como filmes flexíveis para alimentos.

Diante do que foi apresentado, objetivou-se, neste trabalho, desenvolver filmes poliméricos de QUI e PCL com compatibilizante (polissorbato 80) e também a caracterizar os filmes com relação à morfologia, estrutura, interações químicas, propriedades mecânicas, térmica, ópticas, de resistência à água e de permeabilidade ao vapor de água para a aplicação em embalagens para alimentos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Embalagens plásticas e meio ambiente

A embalagem exerce um papel primordial na indústria alimentícia, por suas diversas aplicações como conter o produto, conservar, manter a qualidade e segurança, atuar como barreira contra condições favoráveis para que ocorra a deterioração química, física e microbiológica (AZEREDO, 2012).

Os materiais plásticos são amplamente utilizados na produção de embalagens de alimentos, pois garantem proteção, a partir de características como leveza, boa resistência mecânica e térmica, barreira e inércia relativa, são recicláveis e há a possibilidade de combinação com papel e alumínio ou outros plásticos. Apresentam aspectos mercadológicos e econômicos atrativos, um exemplo, é a substituição de embalagens de vidro e metais pelo plástico que garante o acondicionamento do alimento a um custo menor com alta versatilidade e leveza (JORGE, 2013).

Segundo um levantamento da Associação Brasileira da Indústria do Plástico - ABIPLAST, em 2014, a área de embalagens de alimentos foi o segundo setor que mais utilizou produtos plásticos com porcentual de 17,1%, isso é decorrente de várias soluções e inovações, proporcionando maior segurança alimentar, redução de desperdícios e aumento do tempo de prateleira (*shelf life*) pelas características de barreira física proporcionada pelas embalagens plásticas.

As embalagens plásticas para alimentos podem ser classificadas como rígidas (bandejas, garrafas, potes e caixas), semirrígidas (bandejas de poliestireno expandido, copos e garrafas) e também na forma de materiais flexíveis como os filmes e estruturas laminadas. A produção e comercialização de filmes flexíveis vem aumentando nos últimos anos, em decorrência do baixo custo e praticidade dessas embalagens, além da disponibilidade de diferentes resinas no mercado. Os filmes flexíveis proporcionam rapidez e dão formas aos produtos, durante o processo de envase, facilitando o transporte dos alimentos (JORGE, 2013).

A boa processabilidade que os filmes flexíveis garantem na indústria de alimentos, propõem diversas aplicações em polpas de frutas, leite, carnes, vegetais, produtos minimamente processados. Assim, reduz a troca de umidade e a permeabilidade aos gases entre o alimento e o ambiente, controla a atividade microbiana, preserva a integridade estrutural dos produtos (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A partir dessas características, novas tecnologias para embalagens flexíveis para alimentos estão em constante crescimento em resposta os desafios impostos por uma sociedade moderna. Atualmente, os principais problemas enfrentados são: preocupação com segurança alimentar, relação custo-eficiência, incluindo, com isso, legislação, os mercados globais, vida útil mais longa, conveniência, autenticidade e desperdício de alimentos, além de uma das grandes preocupações da população, a gestão de resíduos de materiais plásticos (REALINI; MARCOS, 2014).

Segundo dados da ABIPLAST dados de 2016, o plástico ficou em terceiro lugar dos principais materiais descartados no Brasil, obteve uma porcentagem de 13,5 % perdendo para matéria orgânica (51,4%) e outros (16,7%). Representou 42%, quase metade da composição gravimétrica da fração seca reciclável dos resíduos sólidos urbano coletados, com exceção da matéria orgânica. E ainda obteve uma reciclagem mecânica de material plástico pós-consumo de 615 mil toneladas.

Esses dados mostram que metade dos materiais descartáveis vão se degradar rapidamente na natureza, pois a matéria orgânica acaba virando adubo orgânico. Já a parte referente aos plásticos, o descarte desenfreado desses materiais que são provenientes de fontes não renováveis e boa parte derivadas de embalagens plásticas para alimentos, gera grande quantidade de resíduos sólidos. A reciclagem é uma boa opção para reduzir esses resíduos, porém, há limitação da reciclagem de plásticos, em decorrência da contaminação do material com matéria orgânica, areia ou óleo (SANTOS; YOSHIDA, 2011).

Uma alternativa seria uso de biopolímeros como materiais para embalagens, pois há um crescente interesse industrial por esses polímeros, por apresentarem características de elevada viscosidade em ampla faixa de pH. Para viabilizar a produção industrial dos biopolímeros principalmente na área de embalagens de alimentos, estudos estão sendo desenvolvidos para aperfeiçoar o processo de obtenção desse tipo de polímeros, como redução de meios de cultura e tempo de cultivo, visando à aplicação industrial e à alta produtividade, por exemplo, em filmes flexíveis biodegradáveis (BORGES et al., 2004).

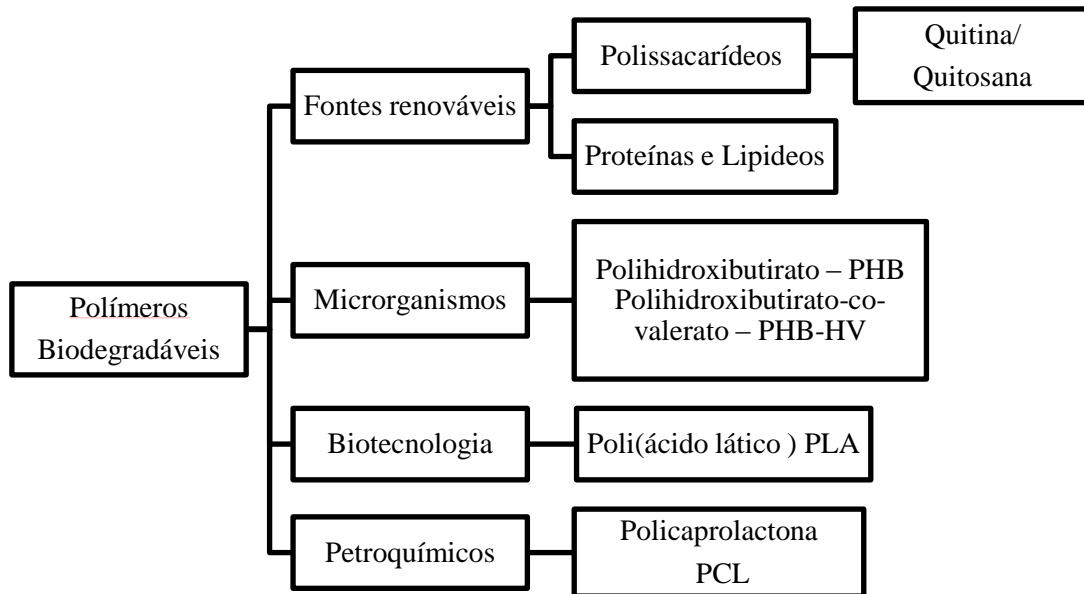
2.2 Filmes Biodegradáveis

As embalagens flexíveis permitiram a conquista de um mercado que antigamente era das embalagens de papel. Na sua maioria em forma de filmes planos, as poliolefinas como Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Poli (cloreto de vinila) (PVC) ganharam o mercado de embalagens para alimentos por apresentar boa transparência, flexibilidade, ótima resistência

ao impacto, rasgo e apresenta um baixo custo (ANYADIKE, 2010). Contudo, o descarte irracional, os elevados custos da logística relacionados à reciclagem de plásticos, valor de mercado inferior quando comparado a outros materiais reciclados e longos processos de degradação geram grandes impactos ambientais por esses materiais (SANTOS; YOSHIDA, 2011).

Na busca por uma nova opção de materiais, pesquisas estão sendo realizadas para buscar matérias-primas com durabilidade no uso e possuam uma degradação em menor tempo após o descarte. Assim, os polímeros biodegradáveis são polímeros que sofrem degradação ocasionada pela ação de microrganismos, como bactérias, fungos e algas; sendo este um processo natural, sob condições favoráveis de biodegradação. Sua classificação é observada na Figura 1. Os polímeros biodegradáveis provenientes de fontes naturais renováveis: milho, celulose, cana-de-açúcar. Derivados de fonte animal: a quitina, a quitosana ou proteínas. Aqueles sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas: ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato - PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato - PHB-HV. Há polímeros biodegradáveis provenientes de fontes fósseis, petróleo ou da mistura entre biomassa e petróleo, como policaprolactona - PCL (BRITO et al., 2011).

Figura 1 - Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua origem.



Fonte: Adaptado de Brito et al. (2011).

Dentre os polímeros biodegradáveis mais pesquisados, os biopolímeros possuem grande destaque. Para a fabricação dos filmes biodegradáveis, são utilizadas fontes de matérias-primas como polissacarídeos, proteínas, lipídios e poliésteres sozinhos ou em combinação com outros polímeros. Os biopolímeros quando aplicados em filmes apresentam ainda, propriedades de barreira adequadas contra o oxigênio, umidade relativa baixa e intermediária resistência mecânica, em contrapartida possui alta permeabilidade ao vapor de água, em razão da sua alta natureza hidrofílica, o que impede a sua expansão industrial. Para superar tais desvantagens, incluem-se modificações químicas, adição de plastificantes, mistura com outros polímeros, inclusão de nanopartículas e adição de compatibilizantes. Tornando-os mais aplicáveis em comparação com os polímeros à base de petróleo para fins de embalagem de alimentos (GARAVAND et al., 2017).

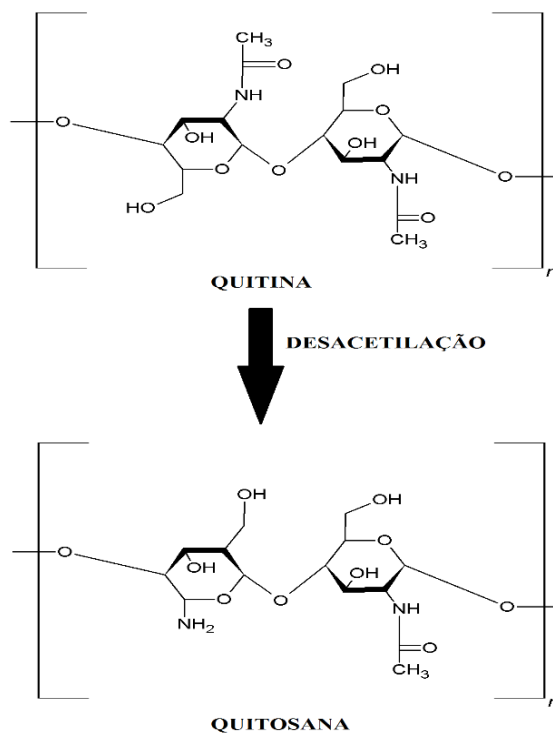
O uso de biopolímeros em filmes biodegradáveis para embalagens de alimentos (rígidos e flexíveis) é uma área de grande aplicação no Brasil (BRITO et al., 2011). Porém, devem ser considerados vários fatores antes do uso dos mesmos como: as taxas de degradação em diferentes situações, possíveis alterações de algumas propriedades físicas, mecânicas e térmicas durante o armazenamento, a sua resistência contra o crescimento de microrganismos e o risco de compostos prejudiciais liberados em embalagens (CABEDO et al., 2006).

Com todas as especificações para a produção de filmes biodegradáveis se destaca uma modalidade de *casting* para a obtenção dos mesmos. Denominada *tape-casting*, a técnica consiste em despejar soluções de polímeros em esteiras que vão ser pré-aquecidas com lâmpadas de infravermelho e, posteriormente, vão passar por duas estufas de aquecimento formando o filme que será embobinado. Esse método pode garantir um processamento contínuo de filmes de polímeros que apresentam sensibilidade às altas taxas de cisalhamento e temperatura, em sua maioria os biopolímeros como amido, alginato, quitosana e outros, possibilitando a produção em larga escala (MORAES et al., 2013).

2.3 Quitosana

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante da natureza. A quitosana é obtida, por meio de um processo de desacetilação, como observado na Figura 2. A quitosana tem sido amplamente estudada e utilizada em diversas aplicações biológicas, em razão de sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, atividade homeostática, aceleração da cicatrização de feridas, atividade antimicrobiana e ainda possui uma forte capacidade quelante para íons metálicos (DAVIDOVICH-PINHAS et al., 2014; XIAO et al., 2013).

Figura 2 - Processo de desacetilação da Quitina.



Fonte: Adaptado de Janegitz et al. (2007).

Além disso, a QUI tem a capacidade de formação de filmes translúcidos e apresentam uma superfície homogênea com ausência de defeitos como poros ou rachaduras (DIAS et al., 2014). Podem ser obtidos, a partir de processos como *casting*, extrusão, moldagem por compressão, garantindo boa processabilidade do polímero para diversas aplicações (MUXIKA et al., 2017).

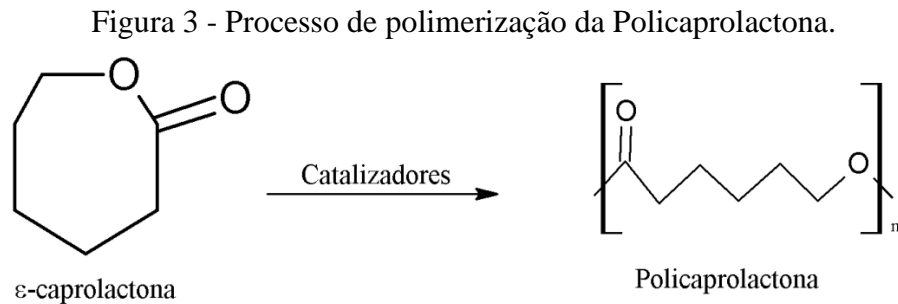
Uma aplicação promissora dos filmes de quitosana é na área de embalagens de alimentos, pois podem contribuir na preservação da vida útil dos produtos. Fatores como intermediária barreira ao oxigênio, capacidade de inibir a proliferação do dióxido de carbono e proteção contra a contaminação e deterioração microbiana podem garantir o sucesso neste ramo (BROEK et al., 2015). Contudo, a presença de hidroxilas na cadeia de QUI, acarreta em alta permeabilidade ao vapor de água, o que pode limitar sua aplicação como embalagens de alimentos (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2010). Essa característica pode ser modificada com adição de componentes hidrofóbicos como, por exemplo: ácidos graxos, lipídeos e agentes tensoativos (SU et al., 2010). Além disso, partículas nanoescala, tais como a argila (Montmorillonita- MMT), podem melhorar as propriedades de barreira (KOUR et al., 2013).

Uma alternativa para melhorar as propriedades mecânicas de tração dos filmes puros de QUI, já que são considerados frágeis, seria formar blendas. Na pesquisa de Li et al. (2010) misturaram a quitosana com Polivinilpirrolidona (PVP) e Poli (óxido de etileno) (PEO), as blendas formadas apresentaram resultados promissores para embagens de alimentos como boa transparência em relação ao controle que possui uma coloração amarela, o que pode ser um atrativo ao consumidor, pois consegue enxergar o alimento adquirido. Ainda, a adição de PEO tornou os filmes até três vezes mais flexíveis, obtiveram menor permeabilidade ao vapor de água e apresentaram propriedades antibacterianas. Busca-se então a combinação da QUI com polímeros que possuem capacidade de estiramento maior, como a policaprolactona, para serem aplicados como embalagens de alimentos flexíveis.

2.4 Policaprolactona

A policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático, cadeia linear, semicristalino e de caráter hidrofóbico. Possui boas propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento, sendo biocompatível, biodegradável e apresenta facilidade em formar blendas com outros polímeros. Tem um ponto de fusão baixo (55-60°C) e temperatura de transição vítrea de -60 °C (NAIR; LAURENCIN, 2007). Sua sintetização é feita pela polimerização na abertura do anel da ϵ -caprolactona (FIGURA 3) a partir de catalisadores aniônicos e

catiônicos, vão liberar radicais livres para abrir o anel de 2-metileno-1- 3-dioxepano (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).



Fonte: Adaptado de Giménez et al. (2016).

A ótima processabilidade da poli (ϵ -caprolactona) advém da sua capacidade de solubilização em diversos solventes orgânicos, dentre eles destacam-se: tetracloreto de carbono, clorofórmio, tolueno, benzeno, ciclohexano e 2-nitropropano em temperatura ambiente. A pouca solubilidade ocorre nos seguintes solventes: acetona, 2-butanona, acetato de etila, dimetilformamida. É insolúvel em álcoois isopropanol, 1- butanol, 2-butanol, 1-propanol, e em éter de petróleo e dietílico (SANTOS, 2011). Garantindo que seja processado por extrusão, injeção por sopro, moldagem por sopro e evaporação de solvente (*casting*) (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

Foi reportada a facilidade da PCL em formar blendas com biopolímeros como amido (ORTEGA-TORO et al., 2016), alginato (SALMIERI; LACROIX, 2006), quitosana e quitina (CRUZ; RIBELLES; SÁNCHEZ, 2007). A partir disso, a mistura com biopolímeros é bastante utilizada na área biomédica, entre suas aplicações estão a liberação de fármacos, a partir de microcápsulas, confecção de fios de sutura, engenharia de tecidos ósseos. A policaprolactona é aprovada pela *Food and Drug Administration (FDA)* em aplicações exclusivas no corpo humano como, por exemplo, liberação controlada de medicamentos (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

Os filmes flexíveis de PCL detêm boa resistência à água, baixo ponto de fusão, baixa temperatura de transição vítrea e boa processabilidade. Além disso, dispõem de características desejáveis como sistema de entrega controlado por difusão, disponibilidade comercial e acessibilidade (SALMIERI; LACROIX, 2006). Quando os filmes são obtidos pela técnica de *casting* apresentam boa transparência e flexibilidade, exibindo assim, atributos semelhantes

aos filmes de polímeros comerciais como polietileno e polipropileno (PONCE; BUENO; LUGÃO, 2009).

A utilização da ϵ -caprolactona (monômero iniciador da PCL) é aprovada pelo regulamento de técnico do Mercado Comum do Sul (MERCOSUL, 2012) de Lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros utilizados para elaboração de embalagens plásticas em contato com alimento. Diante disso, algumas pesquisas já visam à utilização da PCL como material para embalagens de alimentos. No estudo de Martinez-Abad et al. (2013), observou-se o grau de evaporação do solvente (clorofórmio) e dos óleos essenciais durante a secagem para a formação do filme sólido pelo método de *casting*, possibilitando a aplicação do mesmo como embalagem para alimentos. A partir da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi observado que, ao longo do processo para a formação do material (evaporação do solvente), as bandas referentes ao clorofórmio foram desaparecendo gradualmente em torno da banda 785 cm^{-1} correspondendo ao estiramento das ligações C-H. Como o solvente foi totalmente volatilizado, a combinação da PCL com os óleos essenciais exibiu potencial utilização desse material para embalagens ativas antimicrobianas.

Estudos de Takala et al. (2013) combinaram PCL e Metilcelulose formando filmes com três camadas (PCL / MC / PCL) adicionados com duas formulações de antimicrobianas denominadas A (ácidos orgânicos, extrato de ácido rosmarínico e mistura de óleo essencial asiático (EO)) e B (ácidos orgânicos, extrato de ácido rosmarínico e mistura EO italiana) para o armazenamento de brócolis, onde foram mantidos a 4°C durante 12 dias de armazenamento para determinar a capacidade antimicrobiana e as propriedades físico-químicas dos filmes. Houve uma redução significativa de *Escherichia coli* e *Salmonella typhimurium*. Além disso, os filmes controlaram o crescimento da microbiota aeróbica total (TAM) até 10 dias. A encapsulação de compostos antimicrobianos, permitiu a diminuição das propriedades de barreira ao dióxido de carbono nos filmes.

No ramo de blendas poliméricas obtidas por meio da mistura da PCL com biopolímeros para embalagens de alimentos, as blendas de PCL/ amido termoplástico, são as mais estudadas para aplicação em produtos alimentícios. Os filmes de amido apresentam desvantagens como sua baixa resiliência, alto grau de sensibilidade à umidade. Esses parâmetros foram melhorados a partir da adição de PCL à matriz e compatibilizantes que ajudam na aderência das fases desses polímeros gerando um material com melhores propriedades mecânicas de tração e de permeabilidade ao vapor de água com alto grau de

biodegradação, gerando materiais que não vão causar danos ao meio ambiente (ORTEGATORO et al., 2016).

2.5 Blendas poliméricas

Segundo Canevarolo (2002) definem-se blendas poliméricas como a mistura física de dois ou mais polímeros. Os tipos de interação entre as cadeias dos polímeros em uma blenda são intermoleculares e, por isso, os polímeros conseguem se separar através de processos físicos, como por exemplo, a solubilização e precipitação fracionada.

As blendas podem ser classificadas de acordo com sua miscibilidade como miscíveis, podendo formar uma única fase ou imiscíveis quando forma mais de duas fases. Dentre os fatores que vão determinar essa divisão estão às características termodinâmicas entre duas macromoléculas que quando misturadas ao grau molecular, possuem contato próximo entre suas cadeias. A partir de experimentos, pode-se observar a miscibilidade de dois polímeros. Uma forma de estudar a miscibilidade é por meio da observação de apenas uma Temperatura de transição vítrea (T_g) intermediária aos valores característicos e conhecidos de cada polímero (CANEVAROLO, 2002).

Sendo assim, pode-se comprovar experimentalmente se as blendas são miscíveis ou não, a partir da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que conseguem detectar eventos térmicos nos polímeros. Essa técnica foi utilizada por Qiao et al. (2017) para detectar uma única T_g , próxima de 200°C , nos filmes compósitos de quitosana e gelatina, indicando assim que a mistura teve boa miscibilidade, em razão das interações ocorridas pelas ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Além disso, os valores de T_g dos filmes compósitos foram intermediários entre os respectivos componentes individuais, diminuindo gradualmente com um aumento no teor de quitosana.

A miscibilidade depende também da presença e tipo de solvente usado para solubilizar os polímeros. Nas blendas de Poli(D/L) ácido láctico- PDLLA e Policaprolactona- PCL foi utilizado o clorofórmio com diferentes parâmetros de solubilidade, gerando morfologia bifásica observadas através de MEV. Todas as amostras de blendas de PDLLA com PCL, ilustram a PCL dispersa, em forma de esferulite na matriz PDLLA independentemente da composição. Apesar das blendas apresentarem uma imiscibilidade, observa-se que o conteúdo de PCL na fase de PDLLA resultou numa boa adesão entre as moléculas dos polímeros, por não criar espaços vazios entre as fases. Diante desses resultados, os autores concluíram que

apesar dos polímeros serem imiscíveis, são, provavelmente, misturas compatíveis (ESMAEILZADEH et al., 2016).

Outro conceito bastante discutido em blendas é a compatibilidade. O uso de compatibilizante é indicado quando há possibilidade de separação de fases em blendas. Assim, a interface pode ser estabilizada com adição de outro componente, o compatibilizante que vai atuar reduzindo a energia interfacial e estabilizando os polímeros (CANEVAROLO, 2002). A diferença entre miscibilidade e compatibilidade é que essa última pode sofrer alterações nas estruturas químicas do polímero e é um aspecto tecnológico, já a miscibilidade não pode ser modificada por se tratar de uma propriedade termodinâmica intrínseca do sistema (AKCELRUD, 2007; CANEVAROLO, 2006).

As blendas podem ser obtidas pelo método de solução. Nesse método, dispersões individuais são preparadas em solventes comuns ou não, com posterior mistura das proporções das soluções. Para aumentar a solubilidade dos polímeros e melhorar a dispersão da mistura, o aquecimento pode ser necessário. A etapa de formação do filme é importante, pois a evaporação do solvente pode ser realizada em temperatura ambiente, aquecimento em estufa ou sob vácuo. O processo de formação de filmes por evaporação de solvente (*casting*) na produção de blendas é uma técnica de baixo custo e fácil manuseio (FEITOSA, 2008).

2.6 Blendas poliméricas formadas por Quitosana e Policaprolactona

As blendas de QUI/ PCL são muito estudadas na área médica, pois uma complementa a limitação da outra. Na engenharia de tecidos, as blendas de QUI/PCL são desenvolvidas como matrizes tridimensionais porosas, conhecidas como *scaffolds* que promovem reparação e reconstrução de lesões ósseas (MALHEIRO et al., 2010). O propósito em misturar esses dois polímeros vem de suas potenciais propriedades. Enquanto a PCL possui uma excelente compatibilidade com o tecido humano e fácil processamento, a quitosana surge com excelente bioatividade, alta taxa de degradação, e alto potencial catiônico. O efeito sinérgico dos dois polímeros, certifica a utilização das blendas no campo da regeneração e reconstrução de tecidos e órgãos (GHORBANI et al., 2017).

Outra aplicação das blendas de QUI/PCL ainda pouco explorada, mas com grande potencial é na área de embalagens de alimentos. Joseph et al. (2011), desenvolveram blendas de PCL e quitosana sem compatibilizantes na elaboração de filmes flexíveis para embalar frutas e vegetais na proporção de 80:20 para QUI/ PCL, como resultado, observaram que a falta de um compatibilizante ajudou na formação de duas fases o que comprometeu o

desempenho nas propriedades mecânicas. A adição de PCL apesar de ter reduzido a permeabilidade ao vapor de água, deixou os filmes mais fracos em relação aos filmes de quitosana.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este experimento foi realizado nos Laboratórios de Embalagens de alimentos, Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Microestrutural (LME) na Universidade Federal de Lavras, Lavras- MG. E no Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Agronegócio- LNMA- EMBRAPA Instrumentação, São Carlos-SP.

3.1 Materiais

Para produção das blendas poliméricas foram utilizados quitosana (PM = 71,3 kDa) com grau de desacetilação de 85,9%, fornecida pela Polymar Ciência e Nutrição S / A, Fortaleza, Brasil. Para solubilizar esse polímero foi usado ácido acético obtido pela Sigma Aldrich. A Policaprolactona (massa molar ~ 50. 000 g/mol) fornecida pela Capa™, foi solubilizada em Triclorometano (Clorofórmio) fornecido pela Panreac (massa molar: 119,38g/mol). O compatibilizante utilizado foi o surfactante polissorbato 80 (Tween 80) disponibilizado pela Sigma Aldrich.

3.2 Delineamento Experimental

Foram avaliados 6 tratamentos variando-se a porcentagem de PCL e QUI em relação à massa de cada polímero (TABELA 1). Como controle, foram desenvolvidos também filmes de QUI e também de PCL. O experimento foi conduzido usando um delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições.

Tabela 1 - Tratamentos do experimento.

Tratamento	Quitosana (%)	PCL (%)
QUI	100	0
A3	97	3
A5	95	5
A7	93	7
A10	90	10
PCL	0	100

Fonte: Dados da autora (2017).

3.3 Produção dos filmes de QUI, PCL e QUI/PCL

A solução polimérica de quitosana foi preparada por adaptação na metodologia de Dias et al. (2014). Foi dissolvido 2% (p/v) de QUI em solução 0,5% (v/v) de ácido acético. A solução ficou hidratando por 2 horas e foi posteriormente dissolvida no agitador ultrassônico (Sonifier Cell Disruptor Branson - Model 450D, Manchester, UK), com potência de 400 W por 10 minutos com amplitude de 80%. Posteriormente, foi filtrada em organza. Para a solução de PCL, inicialmente, secaram-se os *pellets* por 10 minutos à faixa de temperatura entre 50-52° C. Depois da secagem, foram solubilizados 3g de *pellets* em 60 ml de clorofórmio durante 2 horas em temperatura ambiente (MARTÍNEZ-ABAD et al., 2013).

Para desenvolvimento das blendas de QUI/PCL as concentrações foram 97/3; 95/5; 93/7e 90/10; respectivamente para QUI e PCL. O uso de até 10 % de PCL, deve-se ao alto custo desse polímero em relação a QUI e valores acima do citado houve separação de fase dos polímeros de acordo com testes preliminares. Adicionaram-se 18% (p/p) em relação à massa total de polímero, de polissorbato 80 (Tween 80) que é um surfactante para unir as moléculas da PCL com molécula da QUI. As misturas foram homogeneizadas no Ultra-Turrax (IKA T18 basic, Wilmington, EUA), a 1400 rpm, aquecidas a uma faixa de temperatura de 50- 55 ° C durante 5 minutos.

As soluções finais foram espalhadas sobre placas de vidro (20 x 10 cm) para secagem a uma temperatura média de 25° C por, aproximadamente, 48 horas até a formação do filme. Posteriormente, os filmes foram condicionados em BOD (NT 705 - Incubadora B.O.D., Novatecnica, Piracicaba, Brasil) a 23 ± 2 °C, com umidade relativa de $50 \pm 5\%$, por 48 h antes das análises, conforme método D618-00 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2001a).

3.4 Espessura

A espessura dos filmes é um parâmetro primordial para mensurar a uniformidade desse material (OLIVEIRA et al., 1996). Obtêm-se com objetivo de analisar as propriedades mecânicas, de permeabilidade ao vapor de água, transparência.

A espessura dos filmes foi determinada em cinco posições aleatórias de cada três amostras, utilizando um micrômetro digital marca Digimess com escala de 0 a 25mm e resolução de 0,001 mm.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura das blendas poliméricas foi analisada por MEV para avaliação da homogeneidade entre a QUI e a PCL. Um comparativo entre os filmes de QUI, PCL e as blendas foi realizado com o intuito de identificar quais as alterações morfológicas nos filmes.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura LEO EVO 40 XVP (Zeiss, Cambridge, Inglaterra). Para a obtenção das micrografias, as amostras foram colocadas em “stubs” com fita de carbono e, posteriormente, foram banhadas a ouro por 180 segundos (metalização), fixadas no microscópio utilizando uma voltagem de aceleração de 20 Kv e fotomicrografadas.

3.6 Difração de Raio X

A partir da análise de difração de raio X é possível verificar a organização da rede de moléculas de QUI e PCL e, conseqüentemente, como isso interferiu nas propriedades da blendas.

Para a obtenção dos resultados foi utilizado o difratômetro (Shimadzu LabX XRD-6100) com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=0,154056$ nm) a 30 KV, 30 mA, na faixa θ - 2θ de 4 a 40° com passo de $0,02^\circ$. Ao final, será utilizado o software Origin 8.0 para tratar as curvas. Os índices de cristalinidade relativa (IC) das blendas poliméricas foram calculados de acordo com a Equação 1 (HULLEMAN et al., 1999):

$$IC = \left(\frac{H_c}{H_c + H_a} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde: IC é o Índice de Cristalinidade (%);

H_c = intensidade do pico cristalino;

H_a = intensidade da fase amorfa descontando a linha base.

3.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Verificaram-se as possíveis interações entre os grupos funcionais presentes na QUI e na PCL.

Foram obtidos espectros na região do infravermelho por um espectrofotômetro (Shimadzu FTIR-8300) no modo Refletância Total Atenuada (ATR). A faixa de análise foi de 2.000 a 500 cm^{-1} e um total de 32 varreduras (*scans*) foi analisado por amostra.

3.8 Ensaios Mecânicos

A resistência mecânica é importante para garantir a integridade estrutural das blendas de QUI/PCL (CHEN; LAI, 2008). Buscou-se verificar como interação entre os dois polímeros foi capaz de melhorar as propriedades dos filmes de QUI.

3.8.1 Teste de Tração

As análises foram realizadas em Analisador de Textura (Stable Microsystems, model TATX2i, Surrey, 158, Inglaterra), com célula de carga de 1kN. Seguindo o método ASTM D882-02 em que as amostras foram cortadas em tiras (100 mm x 10 mm) e a espessura foi medida em três pontos distintos. Posteriormente, os corpos de provas foram fixados nas extremidades do suporte da sonda, onde usou uma velocidade de separação de 2 mm/seg. até a ruptura. Foram utilizadas cinco repetições para cada tratamento. Os parâmetros determinados foram de Resistência à Tração (Mpa), Módulo de Young (Mpa) e Alongamento (%); elementos importantes para classificar as propriedades dos materiais.

3.8.2 Teste de Punctura

Foi avaliado o desempenho das blendas poliméricas quanto à resistência à perfuração. Para a realização da análise, as amostras dos filmes foram cortadas em quadrados de 3x3cm, submetidas às medidas de espessura em 4 pontos distintos e fixadas em um suporte metálico (no mesmo equipamento operado para nos ensaios de tração) com orifício central para passagem da sonda esférica de 5,0mm de diâmetro (sonda A/TG), velocidade de deslocamento da sonda de 0,8mm/s e distância percorrida por ela após tocar a amostra de 1cm de forma perpendicular. O experimento foi realizado em quintuplicada (ASTM, 2001a). Os resultados de resistência máxima a ruptura foram divididos pela espessura para eliminar o efeito de diferentes espessuras entre as amostras. Nessa análise, verificamos qual foi o comportamento da blenda sob stress acentuado (CHEN; LAI, 2008).

3.9 Análise de Cor e Opacidade

A análise de cor dos filmes foi realizada em um colorímetro espectrofotométrico modelo CM- 700 (Kônica Minolta, Japão), com fonte de luz D65, ângulo observador de 10° e reflectância especular incluída (SCI). Os seguintes parâmetros foram medidos: luminosidade (L^*), índice de saturação (C^*) e h° dos filmes. As leituras foram realizadas, em triplicata, com os filmes sobrepostos em papel de coloração branca.

A opacidade foi medida em espectrofotômetro Bel SPECTRO S-2000 (Monza, Itália) a 600nm, (SOUZA et al., 2017). Os filmes foram cortados em pedaços de 3x1cm e fixados de forma a permitir que o feixe do equipamento atravessasse os corpos de prova sem nenhum obstáculo por três vezes. A Opacidade (O) foi calculada, em triplicata, usando a Equação 2.

$$\text{Opacidade (mm}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Absorbância 600 nm}}{\text{espessura (mm)}} \quad (2)$$

3.10 Permeabilidade ao Vapor de Água

A transmissão do vapor da água nas blendas de quitosana com PCL é fundamental para verificar se a mistura dos polímeros, irá garantir uma menor passagem de vapor de água entre as suas cadeias.

A permeabilidade ao vapor de água, pelo método gravimétrico proposto pela American Society for Testing and Material (ASTM, 1995) com algumas modificações. As amostras foram cortadas em formato circular com 8 cm de diâmetro e adicionadas em células de permeação contendo sílica em gel na sua parte central. Posteriormente, as cápsulas foram colocadas em dessecador contendo água destilada, de forma a assegurar esse gradiente hídrico no sistema a uma temperatura de 25 °C com umidade relativa de $50 \pm 3\%$. Durante 8 dias, houve monitoramento do peso das células de permeação em intervalos de 24 h, de forma a acompanhar a variação de peso no período. O fluxo de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Turhan e Sahbaz (2004). O cálculo foi feito por meio de regressão linear entre os pontos de ganho de peso, segundo a Equação 3. O experimento foi realizado em triplicata.

$$PVA = \frac{g}{t.A} \times \frac{x}{\Delta P} \quad (3)$$

g = ganho de peso

t = tempo total em s

A= área de permeação

x = espessura média

ΔP = diferença da pressão ambiente da sílica e água pura

3.11 Solubilidade em água

A solubilidade em água foi realizada com o intuito de verificar como as diferentes concentrações de PCL, polímero que possui caráter hidrofóbico, influenciou na resistência a água da blenda, já que a quitosana apresenta muitos grupos de hidroxilas que interagem com água.

A solubilidade em água, dos filmes, foi realizada em triplicata, segundo método proposto por Gontard et al. (1992), com algumas alterações. Primeiramente, foram cortadas as amostras 4 x 4 cm e secas em estufa a 50° C, até peso seco constante, com objetivo de retirar a umidade. Posteriormente, cada amostra foi imersa em 50 ml de água destilada num tubo de falcon sob agitação lenta por 24 horas. Após esse período, os mesmos seguiram para nova secagem em estufa, a 50°C, até peso constante, para obter a massa seca final da amostra (mf). A solubilidade foi expressa a partir da Equação 4 em termos de massa solubilizada (MS).

$$\%MS = \frac{(massa_{inicial} - massa_{final})}{massa_{inicial}} \quad (4)$$

3.12 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA é uma análise térmica aplicada com intuito de compreender os estágios de perda de massa de uma amostra que será submetida a um aumento de temperatura controlada. A DTG é a derivada da curva termogravimétrica, a qual representa a velocidade de variação de perda de massa em função da temperatura ou tempo (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) foram realizadas com o objetivo de se determinar a estabilidade térmica dos filmes poliméricos de QUI/PCL com Tween 80.

As curvas termogravimétricas foram obtidas por um analisador TA Q500 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). Amostras, contendo cerca de 10 mg de filme, foram

submetidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) na faixa de 25°C até 800°C .

3.13 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A DSC é uma técnica que determina a fração de calor absorvido ou emitido por um material durante o seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante em função do tempo. De acordo com essas informações, pode se determinar parâmetros típicos das fases de transformações dos polímeros como as temperaturas de fusão, de degradação e de transição vítrea (PAOLI, 2008).

Os filmes obtidos foram caracterizados, por meio de análise de DSC, com equipamento DSC - Q100 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). As amostras (7 mg) serão submetidas às rampas de aquecimento e resfriamento foram a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio e variação entre -70 e 150°C , a partir da sequência: aquecimento de 25 a 150°C para eliminar a histórica térmica; resfriamento até -70°C ; e um segundo aquecimento até 150°C . E foi determinada temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão das amostras.

3.14 Análise dos resultados

Os dados de espessura, ensaios mecânicos, PVA, solubilidade, cor e opacidade foram submetidos à análise de variância e as médias foram agrupadas entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade, pelo software SISVAR® (FERREIRA, 2011).

Os resultados de MEV, FTIR, DRX, DSC foram submetidos à análise descritiva.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Desenvolvimento das blendas de QUI/PCL e Espessura

Os aspectos visuais das blendas poliméricas de QUI/PCL apresentaram uma superfície uniforme, sem separação de fases visível (FIGURA 4) e também apresentaram flexibilidade no manuseio. O filme de PCL e QUI apresentaram espessuras de 0,096 e 0,082 mm, respectivamente. E as blendas apresentaram uma faixa de espessura média entre 0,083 a 0,088 mm.

Figura 4 - Blendas de QUI/ PCL: a) A3; b) A5; c) A7; d) A10.



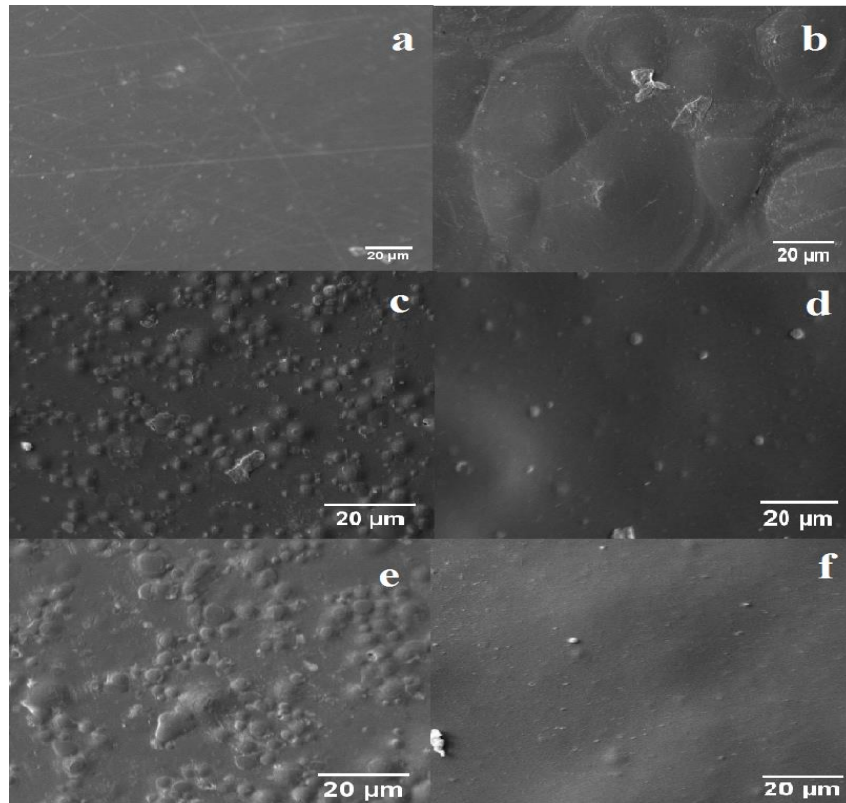
Fonte: Dados da autora (2017).

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O filme de QUI (FIGURA 5a) apresentou uma superfície homogênea, compacta, sem formação de espaços vazios ou fissuras. A área superficial do filme de PCL (FIGURA 5b) apresentou uma microestrutura com a presença de esferulitos indicando uma fase cristalina nos filmes.

Pelas micrografias das blendas (FIGURAS 5c, 5d, 5e e 5f), observa-se a presença de microesferas provenientes da PCL que foram dispersas na matriz de quitosana.

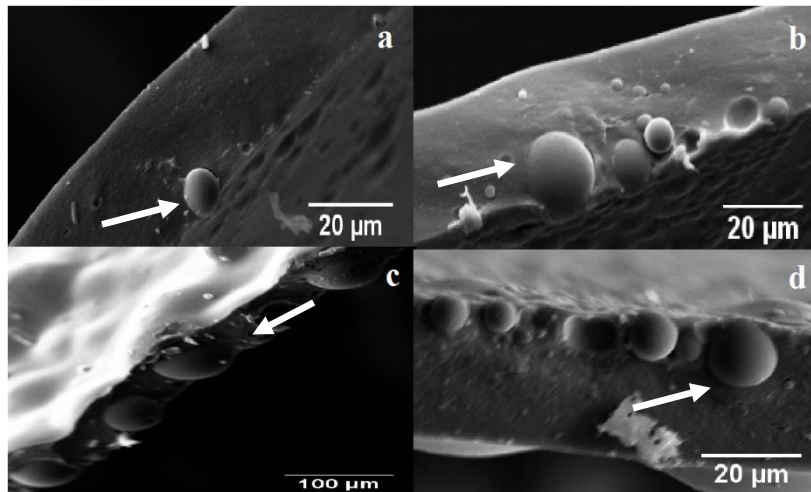
Figura 5 - Micrografias das áreas superficiais dos filmes de QUI, PCL e QUI/PCL. a) QUI; b) PCL; c) A3; d) A5; e) A7; f) A10.



Fonte: Dados da autora (2017).

Evidencia-se nos cortes transversais (FIGURA 6) que houve uma miscibilidade parcial entre os polímeros, em decorrência da adição do compatibilizante (Tween 80). Sendo assim, as microesferas de PCL formam a fase dispersa enquanto a QUI é a fase contínua. Observando a região interfacial, indicadas pelas setas na Figura 6, as microesferas apresentam regiões de interligação com a matriz de QUI, sugerindo que há interação entre os polímeros, em razão da presença do compatibilizante. Entretanto, as interações polímero-polímero não foram fortes o suficiente para formação de uma única fase (GHORBANI et al., 2017).

Figura 6 - Micrografias dos cortes transversais das blendas de QUI/PCL. a) A3; b) A5; c) A7; d) A10

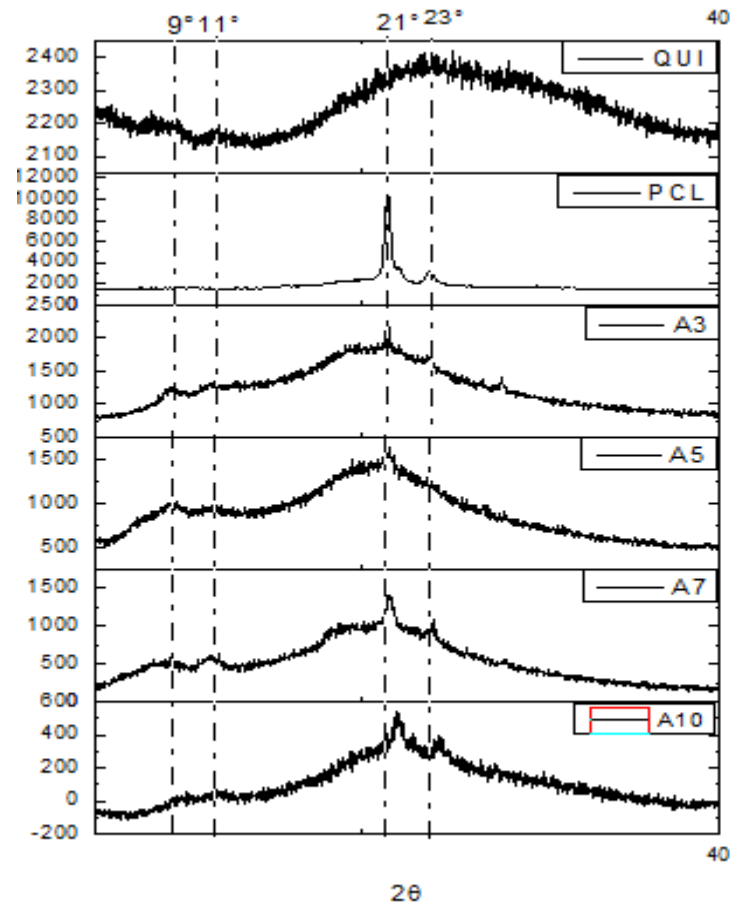


Fonte: Dados da autora (2017).

4.3 Difração de Raio X

Observa-se que os difratogramas referentes ao filme de PCL, apresentaram dois picos de cristalinidade em $2\theta = 21^\circ$ e 23° (FIGURA 7), iguais aos picos encontrados por Correa, Moncada e Zapata (2017). Já o filme de QUI, apresentou picos pouco definidos em $2\theta = 9^\circ$ e 11° e com pico largo começando em 13° e terminando em 36° . Mas sua característica predominante é amorfa sem picos definidos de cristalinidade (FIGURA 7). A quitosana, quando diluída em soluções de ácido acético é amorfa, em razão da destruição total da região cristalina durante o processo de dissolução (MA et al., 2013).

Figura 7 - Difratogramas dos filmes de filmes de QUI, PCL e QUI/PCL.



Fonte: Dados da autora (2017).

A presença dos picos característicos de QUI (9° e 11°) e PCL (21° e 23°) (FIGURA 7) nas blendas poliméricas indicam que houve interações entre os polímeros, provavelmente pela presença do compatibilizante. Com isso, foi observado que maiores concentrações de QUI, observadas nas amostras A3 e A5, reduzem a intensidade dos picos de PCL (21° e 23°) e o grau de cristalinidade (TABELA 2), pois a QUI interfere diretamente no crescimento dos cristais da PCL, podendo até mesmo alterar a estrutura cristalina para amorfa nas cadeias da PCL (durante o processo de produção das blendas) e, diminuindo, portanto, o grau de cristalinidade (TABELA 2).

Tabela 2 - Grau de cristalinidade das amostras.

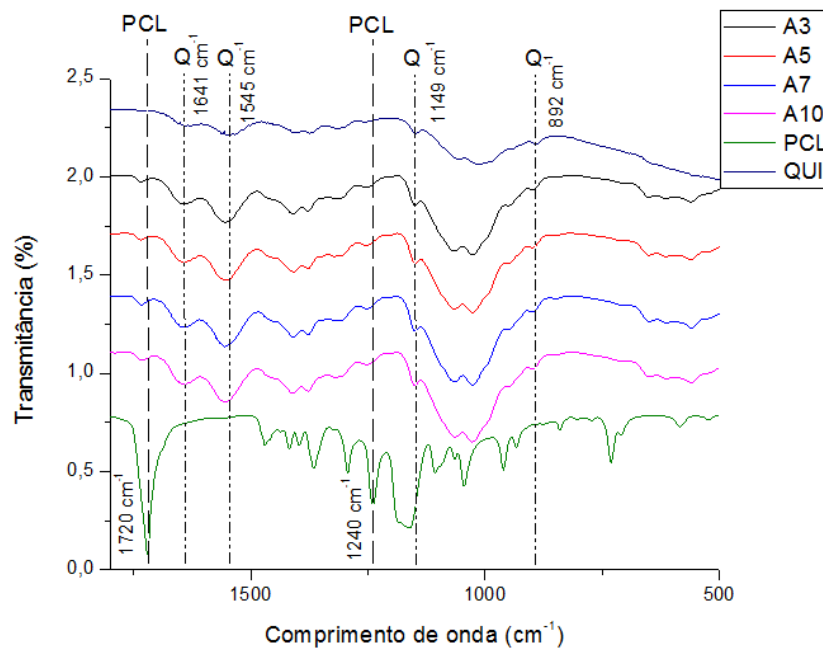
Tratamento	2 θ	Grau de Cristalinidade
QUI	0	0%
A3	21,4°	27%
A5	21,5°	13%
A7	21,5°	30%
A10	21,9°	33%
PCL	21,4°	76%

Fonte: Dados da autora (2017).

4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

O espectro do filme da QUI (FIGURA 8) apresentou picos característicos em 1641 cm^{-1} que podem ser associados ao alongamento C=O de resíduos de N-acetilo e amida I; em 1545 cm^{-1} possivelmente relacionado ao alongamento N-H; em 1149 cm^{-1} atribuído ao alongamento assimétrico de C-O-C e em 892 cm^{-1} região correspondente à estrutura sacarídea da quitosana (BRANCA et al., 2016; COSTA; FERREIRA; CRUZ, 2016; GOMES et al., 2017; KALAYCIOGLU et al., 2017).

Figura 8 - Espectros de FTIR das blendas poliméricas de QUI/PCL (A3, A5, A7, A10), filmes de QUI e PCL.

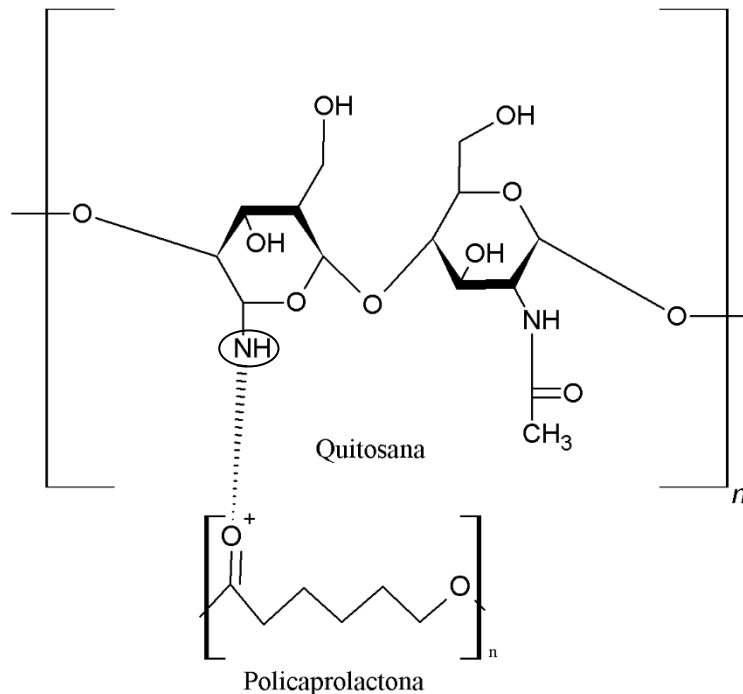


Fonte: Dados da autora (2017).

As bandas referentes à PCL (FIGURA 8) pura foram encontradas em: 1720 cm^{-1} representando o estiramento da carbonila (C=O) do éster; 1240 cm^{-1} atribuído ao estiramento assimétrico de C-O-C (ELZEIN et al., 2004).

A banda referente à vibração C=O presente no espectro da PCL puro, foi deslocada no sentido do aumento do número de onda, de 1720 cm^{-1} para 1735 cm^{-1} após a mistura de QUI e PCL. Sugerindo, assim, a formação de ligações de hidrogênio a partir da interação intermolecular entre grupos amino da QUI e a carbonila da PCL como se mostra, na Figura 9 (HONMA; SENDA; INOUE, 2003).

Figura 9 - Interação intermolecular entre a cadeia de QUI e a cadeia de PCL.



Fonte: Adaptado de Honma; Senda; Inoue, (2003).

Nos espectros das blendas, a banda referente à amida I, apresentou um deslocamento para 1648 cm^{-1} , essa mudança pode estar relacionada às interações eletrostáticas entre os grupos amino da QUI e grupos ésteres da PCL (QIAO et al., 2017).

Houve também um deslocamento das bandas correspondentes à amida II para uma frequência maior (1554 cm^{-1}) nas blendas quando comparadas ao espectro de QUI (1545 cm^{-1}). Dias et al. (2014) encontraram um pico próximo em 1560 cm^{-1} responsável pela vibração do grupo amino protonado com acético ácido, formando o acetato de quitosano ($-\text{NH}_3^+ \cdot \text{Ac}^-$). A partir disso, a presença de $-\text{NH}_3^+ \cdot \text{Ac}^-$ foi atribuída à formação de uma

estrutura amorfa do filme QUI, sendo confirmado pela análise DRX, como observado na Figura 7.

Foi observado também que a banda referente ao clorofórmio, 785 cm^{-1} (estiramento das ligações C-H) (MARTINEZ-ABAD et al., 2013) não está presente nas blendas e nem no filme de PCL, o que é de extrema importância para a aplicação em embalagens de alimentos, pois não haverá migração do clorofórmio, durante o período de contato entre alimento e embalagem.

4.5 Ensaaios mecânicos

Pela análise de variância, o fator tratamento foi significativo ($p < 0,05$) para as variáveis dos ensaios mecânicos. Os filmes de QUI e PCL apresentaram valores semelhantes de RT (TABELA 3). Ao misturar os dois polímeros, observou-se redução nesse parâmetro. A diminuição dos valores de RT está relacionada às alterações ocasionadas pela PCL na estrutura das cadeias de QUI. Possivelmente, a estrutura da rede dos filmes de QUI com PCL e compatibilizante (Tween 80) foi relativamente menos resistentes, em razão da maior flexibilidade das cadeias de PCL que possuem ligação -C-O- que são responsáveis por uma maior dificuldade de empacotamento regular/ ordenado da rede dos filmes, predominando, assim, as características da fase amorfa. (CARNEVAROLO, 2002).

Os valores de RT do trabalho foram superiores aos encontrados por Quiroz-Castillo et al. (2014) em filmes extrusados de PEBD com quitosana (5 a 10%) compatibilizados com polietileno grafitizado com anidrido maleico que variou de 7,8 a 5 (Mpa). Essa diferença entre os resultados é decorrente da ausência de grupos funcionais do PEBD que garantiram imiscibilidade entre os polímeros, em razão da falta de interações intermoleculares entre as cadeias, ocasionando baixos valores de RT. Enquanto nas blendas, a PCL que possui grupo funcional éster, consegue formar ligações de hidrogênio com a quitosana, em decorrência dos grupos amino protonados, durante a solubilização da QUI no ácido acético, como visto nos resultados de FTIR, garantindo maiores valores de RT quando comparados aos filmes extrusados de PEBD com QUI sem compatibilizantes.

Com relação ao Alongamento (A), observa-se um aumento significativo ($p < 0,05$) para os valores (TABELA 3) das blendas de PCL/QUI quando comparadas ao filme de QUI, o que significa a formação de um material mais dúctil. Esse resultado está ligado ao uso da PCL e do compatibilizante (Tween 80) que atuaram como plastificantes, facilitando a mobilidade

entre as cadeias de QUI e, conseqüentemente, formou um material mais maleável (ORTEGATORO et al., 2015).

Os resultados para o Módulo de Young (MY) apresentaram uma redução significativa ($p < 0,05$) entre as blendas poliméricas em relação ao controle QUI. As blendas ficaram menos rígidas e com maior resiliência, ou seja, as blendas vão absorver e recuperar mais energia quando houver deformação elástica.

O comportamento das propriedades mecânicas, no geral dos filmes de QUI/PCL, mostraram que tanto a adição da PCL quanto a do compatibilizante (Tween 80) na matriz de QUI provocou um duplo efeito sobre a resposta mecânica do filme: efeito plastificante e descontinuidade da matriz de QUI, ambos os efeitos causaram o enfraquecimento das ligações intermoleculares entre QUI, PCL e compatibilizante das blendas, conseqüentemente, diminuíram o MY e a RT, embora tenha aumentado a flexibilidade do filme, pelos valores de A. Comportamento semelhante ao encontrado por Joseph et al. (2011) em blendas de QUI/PCL sem Tween 80, eles atribuíram a falta de compatibilidade entre os polímeros pelo decréscimo de RT e o aumento do alongamento foi positivo até a porcentagem de 20% de PCL, acima disso ele reduziu. Importante para a indústria de alimentos que buscam materiais flexíveis em quantidades que garantem menor custo.

A resistência à perfuração (RP) é a medida de força aplicada perpendicularmente à superfície dos filmes. Já a deformação (D) é definida como a elasticidade que o filme apresenta na mesma situação (DIAS, 2013). A RP (N/mm) reduziu ($p < 0,05$) com aumento de PCL nas blendas indicando o efeito plastificante da PCL, como observado na amostra A10, na Tabela 3. Já os valores de Deformação de todas as amostras de blendas poliméricas não diferiram estatisticamente ($p < 0,05$) em relação ao filme de QUI, o único que diferiu significativamente ($p < 0,05$) dos demais, foi o filme de PCL que apresentou uma maior deformação, portanto maior ductilidade quando submetido à compressão. Essa tendência está relacionada à microestrutura da rede organizada e à presença de força intramolecular mais fortes nas cadeias de PCL formada pelo filme (SHAHBAZI, 2017).

Tabela 3 - Ensaio mecânicos dos Filmes de QUI, PCL e blendas de QUI/PCL.

Tratamentos	% PCL	RT (MPa)	A (%)	MY (MPa)	RP (N/mm)	DFM (mm)
QUI	0	20,03 ± 0,21 ^c	2,47 ± 0,07 ^a	2035,63 ± 6,79 ^e	449,72 ± 23,68 ^c	3,84 ± 0,07 ^a
A3	3	13,03 ± 0,31 ^b	8,45 ± 0,23 ^d	1302,50 ± 3,84 ^c	204,14 ± 12,52 ^d	3,36 ± 0,18 ^a
A5	5	10,69 ± 0,20 ^a	10,75 ± 0,24 ^f	1069,43 ± 7,95 ^b	185,89 ± 9,59 ^d	3,81 ± 0,03 ^a
A7	7	12,65 ± 0,66 ^b	6,47 ± 0,02 ^b	1374,63 ± 0,58 ^d	155,78 ± 4,17 ^c	3,83 ± 0,18 ^a
A10	10	10,59 ± 0,13 ^a	7,44 ± 0,58 ^c	1058,93 ± 8,16 ^b	97,98 ± 2,88 ^a	3,40 ± 0,18 ^a
PCL	100	19,27 ± 1,05 ^c	9,59 ± 0,55 ^e	377,50 ± 8,5 ^a	138,10 ± 8,92 ^b	7,45 ± 1,40 ^b

Fonte: Dados da autora (2017)

^{a, b, c, d, e, f} Médias observadas em colunas com a mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$).

RT= Resistência a Tração; A= Alongamento; MY= Módulo de Young; RP = Resistência a Punctura; DFM= Deformação a Força Máxima.

4.6 Análise de Cor e Opacidade

A cor e o aspecto visual das embalagens são os principais fatores que afetam a aceitabilidade do produto pelos consumidores (RAHMANI et al., 2017).

O parâmetro L* está relacionado com a luminosidade, ou seja, quanto mais clara ou mais escura é a amostra, com valores variando do branco (L =100) ao preto (L=0) (MCGUIRE, 1992). A adição de PCL, deixou as blendas mais escuras que o filme de QUI, conforme é observado na Tabela 4.

O índice de saturação, chroma (C*), define a intensidade de cor, sendo que valores próximos a zero são indicativos de cores neutras (cinza) e valores ao redor de 60 indicam a intensidade da cor (KONICA MINOLTA, 1998). As amostras avaliadas apresentaram valores médios de C* de 17,57 a 26,41(TABELA 4) em que baixo valor de C* nos filmes de PCL caracteriza filmes com pouca intensidade de cor (PASTOR et al., 2013).

O ângulo Hue (H°), representa a tonalidade de cor e por meio dele pode-se estimar a posição da amostra no sólido de cor. Os tratamentos QUI e blendas poliméricas não foram diferentes significamente ($p < 0,05$), com exceção da amostra de PCL que apresentou valores próximos ao ângulo correspondente ao verde que é 120°. As blendas poliméricas,

apresentaram valores próximos de 90°, situados em uma tonalidade de cor amarela, característico da quitosana (SOUZA et al., 2017).

Os valores para a opacidade foram proporcionais ao aumento das concentrações de PCL, tornando-as mais opacas. A presença de zonas cristalinas, observadas nos picos formados por DRX Figura 7, nas blendas, quando a PCL foi incorporada, promove a maior dispersão da luz, assim aumentando a opacidade das blendas.

Tabela 4 - Propriedades óticas de filmes de QUI, PCL e Blendas QUI/ PCL.

Tratamento	L*	c*	H (°)	Opacidade (%)
QUI	88,85 ± 1,11 ^b	17,57 ± 0,98 ^b	95,19 ± 1,03 ^a	1,63 ± 0,29 ^a
A3	87,89 ± 1,52 ^b	21,84 ± 3,9 ^c	92,25 ± 1,26 ^a	3,91 ± 1,05 ^b
A5	87,00 ± 0,38 ^a	23,87 ± 0,96 ^c	90,39 ± 0,40 ^a	4,14 ± 0,51 ^b
A7	86,93 ± 0,3 ^a	23,94 ± 0,51 ^c	90,52 ± 0,37 ^a	5,44 ± 0,71 ^c
A10	85,70 ± 0,74 ^a	26,41 ± 1,93 ^c	89,27 ± 0,83 ^a	5,63 ± 0,35 ^c
PCL	97,44 ± 1,01 ^c	0,86 ± 0,27 ^a	117,96 ± 10,1 ^b	9,54 ± 1,04 ^d

Fonte: Dados da autora (2017)

^{a, b, c, d} Médias observadas em colunas com a mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott (p<0,05).

4.7 Permeabilidade ao Vapor de Água e Solubilidade

A PCL apresenta valores de solubilidade baixos e, quando incorporados à matriz de QUI, proporcionaram uma redução dos valores de solubilidade como observado na Tabela 5. Entretanto, os valores de permeabilidade ao vapor de água das blendas não foram diferentes (p<0,05) em relação ao filme de QUI. A permeabilidade de vapor de água é definida pelos parâmetros de solubilidade e difusibilidade, portanto, a morfologia com microesferas nas blendas, como observadas nas Figuras 5 e 6, provavelmente proporcionaram maior difusão do vapor de água na matriz de QUI, aumentando a permeabilidade das blendas, apesar de estas apresentarem menor solubilidade em relação ao filme de quitosana.

A presença das microesferas referentes à PCL (parte hidrofóbica), observada, na Figura 6, pode ter limitado a passagem de água, como apresentado nos resultados de solubilidade (TABELA 5), porém, os espaços entre essas microesferas favoreceram a passagem do vapor de água (ORTEGA-TORO et al., 2016). Além disso, o caráter anfifílico do compatibilizante (Tween 80) aumentou os grupos de hidroxilas que tiveram interações tanto com as cadeias de QUI quanto de PCL. Nas cadeias de QUI aumentaram a interação

com as moléculas de vapor de água. Já nas cadeias de PCL, as interações ajudaram no aumento da parte hidrofóbica tornando as blendas menos solúveis em água.

Ainda sobre os valores encontrados para PVA (TABELA 5), a facilidade de passagem do vapor de água blendas poliméricas usando a QUI e polímeros sintéticos foi reportada por Li et al. (2010) nos filmes de QUI com adição de poli (N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) e poli (óxido de etileno) (PEO). Foi observado que as interações intermoleculares frágeis entre as moléculas de quitosana e os polímeros sintéticos resultaram de maiores distâncias entre as moléculas dos polímeros, favorecendo a passagem do vapor de água na matriz.

Tabela 5 - Valores de Permeabilidade ao Vapor de água e solubilidade para filmes de QUI, PCL e blendas de QUI/PCL.

Tratamento	PVAx10 ⁻⁹ (g.m ⁻¹ .s ⁻¹ .kPa ⁻¹)	Solubilidade (%)
QUI	2,61 ± 0,11 ^b	18,63 ± 2,15 ^c
A3	2,73 ± 0,34 ^b	13,69 ± 2,44 ^b
A5	2,64 ± 0,13 ^b	14,82 ± 2,62 ^b
A7	2,80 ± 0,33 ^b	12,19 ± 3,51 ^b
A10	2,88 ± 0,30 ^b	14,10 ± 0,90 ^b
PCL	0,83 ± 0,07 ^a	0,40 ± 1,91 ^a

Fonte: Dados da autora (2017).

^{a, b, c} Médias observadas em colunas com a mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott (p<0,05).

A adição de um polímero com grupos polares como a PCL, é uma maneira de reduzir a solubilidade dos filmes de QUI. Nos estudos de Rahmani et al. (2017), houve decréscimo no parâmetro de solubilidade de 13% em filmes de quitosana e polietileno de baixa densidade incorporados de extrato de *Satureja hortensis*. Assim como os valores apresentados na Tabela 5, essa redução está ligada à redução da natureza hidrofílica da QUI nas blendas, com aumento de grupos hidrofóbicos do PCL, o que pode dificultar a disponibilidade de grupos apolares da QUI para interagirem com moléculas de água, levando, conseqüentemente, a uma maior resistência à água.

A adição de maiores concentrações de PCL podem ser testadas, já que os valores de solubilidade encontrados foram baixos e foi comprovada a capacidade da PCL ser impermeável (ORTEGA-TORO et al., 2015). Essa hidrofobicidade pode estar relacionada ao alto grau de cristalinidade (TABELA 2) e pela presença de grupos polares, onde as interações

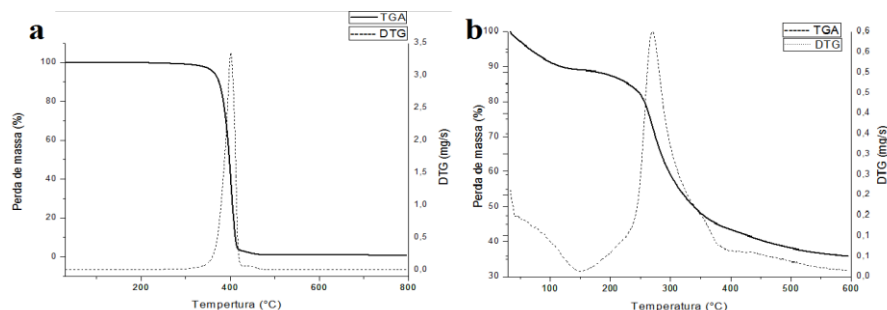
intramoleculares das cadeias de PCL são mais fortes o que impede a difusão de vapor de água no seu interior e a associação com água.

4.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva TGA referente ao filme de PCL (FIGURA 10a) apresentou único estágio de perda de massa na faixa de temperatura entre 30° C a 800° C. Com pico de degradação máxima em 400°C, esse estágio ocorre, em decorrência da ruptura da cadeia do poliéster, por meio da reação de pirólise do éster com a liberação de CO₂, H₂O e um ácido hexanóico (FUKUSHIMA; TABUANI; CAMINO, 2009). A porcentagem de resíduo foi de 0,79%.

A curva TGA referente ao filme de QUI (FIGURA 10b) apresentou três estágios de perda de massa na faixa de temperatura entre 30° C a 600° C. O primeiro estágio, encontra-se entre 52°C a 220 °C, com pico de degradação térmica máxima em 150°C. Essa primeira perda é atribuída à perda de água e resíduos de ácido acético, por meio das quebras de ligações de hidrogênio entre os grupos amino da quitosana e hidroxilas, assim o evento térmico está relacionado com interações entre o polímero e a água, e a capacidade da quitosana em reter água (FRÁGUAS et al., 2015). O segundo estágio ocorreu entre 220°C a 382°C, com pico de degradação térmica máxima em 270°C. Isso está relacionado à degradação dos anéis sacarídeos da quitosana, ocorrendo assim a decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas pela quebra das ligações glicosídicas (LIU et al., 2014). E o último estágio do filme de QUI ocorreu entre 382° e 600°C o que corresponde à carbonização, apresentando uma porcentagem de resíduos em torno de 35,87%.

Figura 10 - Curvas de TGA e DTG do filme de PCL e QUI.

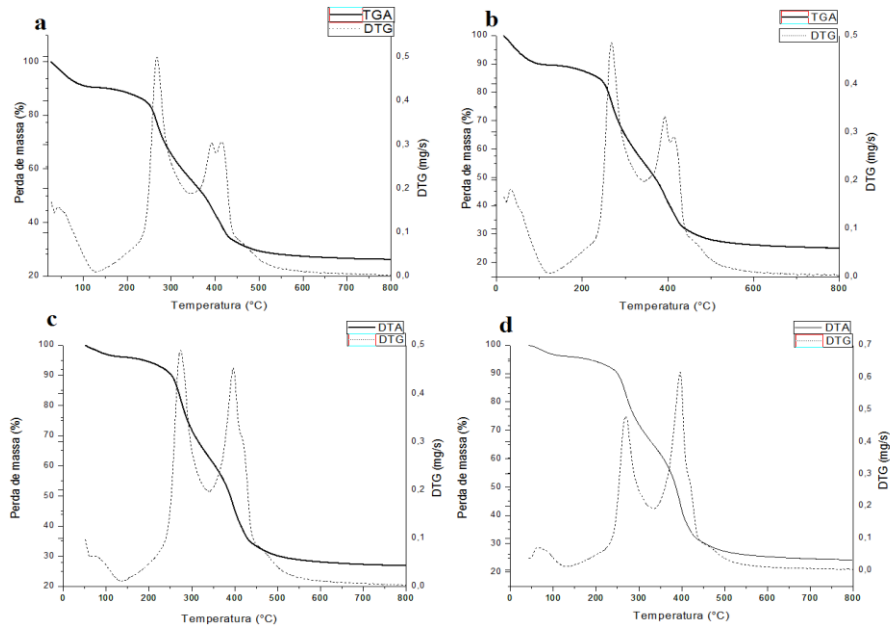


Fonte: Dados da autora (2017).

Para amostras A3 e A5, houve a presença de cinco estágios de perda de massa. Enquanto nas amostras A7 e A10 quatro estágios como observado na figura 11. O pico de

degradação inicial observado para todos os tratamentos se manteve próximo, variando de 23°C a 62°C. O segundo pico máximo de degradação foi encontrado variando entre 123°C e 136°C. Os dois representam a perda de água ligada aos grupos amino da QUI, além da eliminação de alguns traços de ácido acético (WAN et al., 2009).

Figura 11 - Curvas de DTA e DTG dos filmes poliméricos de QUI/PCL.



Legenda: a) A3; b) A5; c) A7; d) A10.

Fonte: Dados da autora (2017).

O terceiro estágio de degradação obteve um pico de degradação máxima, variando entre 268°C e 275°C, está relacionada à degradação da cadeia principal da quitosana a partir da quebra das ligações glicosídicas. O quarto estágio ocorre com picos de degradação máxima entre 393°C e 397°C (FIGURA 10), referentes à degradação da cadeia de PCL, referente à pirólise do grupo éster da cadeia (ZHANG et al., 2017). Observa-se que um quinto e último estágio nas amostras A3 e A5, com pico de degradação máxima entre 412°C e 413°C referente à carbonização das últimas cadeias dos polímeros. Esse comportamento nas amostras com menores concentrações de PCL, indicam que as interações polímero-polímero foram mais fortes em relação àquelas com maiores concentrações de PCL, correspondendo numa maior energia e taxa de degradação máxima para a decomposição das amostras A3 e A5 (WAN et al., 2009). A adição de PCL conseguiu aumentar a estabilidade térmica do material em relação aos filmes de QUI puros.

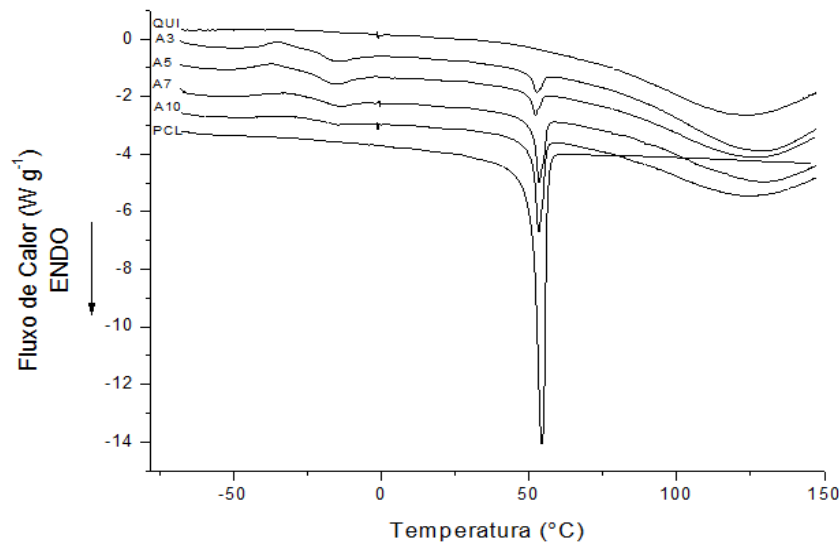
4.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A partir dos resultados obtidos, o filme puro de quitosana não possui propriedades de fusão e, portanto, nenhum pico endotérmico definido como observado no filme de PCL, Figura 12, associado ao processo de fusão foi detectado, indicando que o filme de QUI foi totalmente amorfo. Esses resultados corroboram com os resultados de cristalinidade (TABELA 2 e Figura 7) dos filmes de QUI. Já o filme de PCL puro apresentou um único um pico endotérmico que corresponde à fusão cristalina a 54° C.

As blendas exibiram uma pequena redução na temperatura de fusão, como observado na Tabela 7. Essa mudança de temperatura pode ser atribuída às interações entre o grupo carbonila da PCL e os grupos hidroxilas (-OH) e amino (-NH₂) da quitosana que ocasionou redução da cristalinidade das blendas em relação ao filme de PCL (JOSEPH et al., 2011).

Honma, Senda e Inoue (2003) e Sarasam e Madihally (2005) observaram o mesmo comportamento em blendas de QUI/PCL e atribuíram essa redução de T_m à interferência da quitosana no crescimento dos cristais de PCL limitando a maior organização das moléculas de PCL na matriz de QUI.

Figura 12 - Curvas de DSC do filmes de QUI, blendas de QUI/PCL e filmes de PCL.



Fonte: Dados da autora (2017).

A temperatura de transição vítrea (T_g) de um material está relacionada com as mudanças que ocorrem durante a mudança de fase. Assim, é possível prever como será o

comportamento dos polímeros à temperatura ambiente, se será borrachoso ou vítreo. De acordo com a Figura 12, a amostra de QUI apresentou um desvio na linha base referente a T_g em torno de 18°C . Na amostra de PCL, não houve registro térmico para sua T_g . Embora os estudos de Cruz, Ribelles e Sanches (2007) apontem a T_g de filmes de PCL a -60°C , no presente trabalho não foi detectada a temperatura de transição vítrea, em decorrência da limitação do equipamento já que o ciclo foi de -70°C a 150°C .

Um das classificações de miscibilidade em blendas poliméricas está relacionada a T_g . Quando for miscível, a blenda apresenta apenas uma T_g , intermediária àquela dos componentes puros, enquanto em sistemas imiscíveis apresentam as T_g 's dos polímeros puros, pois, as interações entre as cadeias poliméricas dos componentes do sistema são tão fracas que se formam domínios separados entre estes componentes. Ainda há blendas que possuem sistemas onde, uma pequena quantidade das cadeias de cada polímero interage, ocasionando uma alteração na temperatura e na velocidade com que as cadeias adquirem mobilidade, refletindo em um pequeno deslocamento na T_g dos componentes puros, denominado parcialmente miscível (DUARTE, 2009). Como resultado da mistura do sistema, as blendas poliméricas apresentaram duas T_g s sendo a primeira na faixa de -24° a -21°C e a outra em torno de 17°C , que podem ser atribuídas a PCL e a QUI, respectivamente (TABELA 6). Indicando que as blendas de QUI/PCL são parcialmente miscíveis, como comprovada na Figura 6, onde foi observada a presença de uma fase contínua e uma dispersa nas blendas. Já a compatibilidade entre os polímeros, foi observada com adição do compatibilizante, Tween 80, que ajudou na aderência das fases, a partir das interações intermoleculares entre as hidroxilas em sua cadeia e grupos funcionais da QUI e da PCL, resultando na formação de ligações de hidrogênio. Essas interações entre os três componentes são responsáveis pelo aumento da T_g relacionada à PCL, porém não houve uma grande mudança no deslocamento da T_g relacionada à QUI, como observado na Tabela 6 (WAN et al., 2009).

Tabela 6 - Temperaturas de transições de fase dos filmes de QUI, blendas QUI/PCL e filmes de PCL.

Tratamento	T_g ($^\circ\text{C}$)1	T_g ($^\circ\text{C}$)2	T_m ($^\circ\text{C}$)
QUI	18	-	-
A3	17	-24	52
A5	17	-22	52
A7	17	-22	53
A10	17	-21	53
PCL	-	-	54

Fonte: Dados da autora (2017).

5 CONCLUSÃO

O Tween 80 atuou como compatibilizante estabilizando a interface, reduzindo a energia interfacial entre os polímeros o que garantiu interações intermoleculares entre as cadeias de PCL e QUI, porém não estabeleceu miscibilidade, pois a presença de microesferas sugere uma descontinuidade da matriz.

A adição de PCL em pequenas concentrações na matriz de QUI garantiu melhores resultados nas propriedades mecânicas de tração, resultando em filmes mais dúcteis e menos rígidos em relação aos filmes de QUI puros. Além disso, as blendas apresentaram uma redução de até 34% da solubilidade em água, decorrente do acréscimo de partes polares da PCL aumentando a resistência à água e também à estabilidade térmica das blendas.

Boa flexibilidade e uma redução de solubilidade em água em relação aos filmes de QUI são características positivas para a aplicação como embalagens para alimentos com baixa atividade de água como produtos desidratados. Além disso, é uma alternativa de substituição de plásticos comerciais, como PEBD e PP que não se degradam utilizados com embalagens de alimentos.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S.; SPEYERER, C. Degradable blends of semi-crystalline and amorphous branched poly (caprolactone): Effect of microstructure on blend properties. **Polymer**, Marburg, v. 51, p. 1024-1032, Jan. 2010.
- AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Barueri: Manole, 2007. 288 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM D882-02**: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia: ASTM, 2002. 10 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ATSM D618-00**: standard practice for conditioning plastics for testing. Philadelphia: ASTM, 2001a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM E96-95**: standard method for water vapor transmission of materials. Philadelphia: ASTM, 1995. 8 p.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM F1306-90**: standard test method for slow rate penetration resistance of flexible barrier films and laminates. Philadelphia: ASTM, 2001b.
- ANYADIKE, N. **Embalagens flexíveis**. São Paulo: Blucher, 2010. 127 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO - ABIPLAST. **Perfil 2016**: indústria brasileira de transformação de material plástico. São Paulo: ABIPLAST, 2017. 78 p. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2017/Perfil_2016_Abiplast_web.pdf>. Acesso em: 10 out. 2017.
- AZEREDO, H. M. C. Fundamentos de estabilidade de alimentos. 2. ed. rev. e ampl. Brasília: Editora Técnica, 2012. 326 p.
- BARON, R. D. et al. Production and characterization of films based on blends of chitosan from blue crab (*Callinectes sapidus*) waste and pectin from Orange (*Citrus sinensis* Osbeck) peel. **International Journal of Biological Macromolecules**, Pirassununga, v. 98, p. 676-683, Feb. 2017.
- BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- BORGES, C. D. et al. Caracterização de biopolímeros produzidos por *Beijerinckia* sp. 7070 em diferentes tempos de cultivo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 327-332, jul. 2004.
- BRANCA, C. et al. Role of the OH and NH vibrational groups in polysaccharide nanocomposite interactions: a FTIR-ATR study on chitosan and chitosan/clay films. **Polymer**, Messina, v. 99, n. 2, p. 614-622, Sept. 2016.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) (Pbat) adicionados de Tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, Londrina, v. 23, n. 2, p. 270-275, set. 2013.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, Wageningen, v. 82, n. 4, p. 1102-1109, July 2010.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 127-139, set. 2011.

BROEK, L. A. V. D. et al. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, Wageningen, v. 116, n. 13, p. 237-242, Feb. 2015.

CABEDO, L. et al. Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications. **Macromolecular Symposia**, Castelló, v. 233, n. 1, p. 191-197, Feb. 2006.

CAMPOS, A. et al. The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. **Polymer Degradation and Stability**, Rio Claro, v. 97, n. 10, p. 1948-1955, Oct. 2012.

CANEVAROLO, S. V. J. Ciência dos polímeros. São Paulo: Artliber, 2002. 183 p.

_____. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 277 p.

CHEN, C. H.; LAI, L. S. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films in the presence of plasticizer. **Food Hydrocolloids**, Taichung, v. 22, n. 8, p. 1584-1595, Nov. 2008.

CHEN, L. et al. Compatibilizing effect of starch-grafted-poly (L-lactide) on the poly (ε-caprolactone)/starch composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Changchun, v. 117, n. 5, p. 2724-2731, Apr. 2010.

CORREA, E.; MONCADA, M. E.; ZAPATA, V. H. Electrical characterization of an ionic conductivity polymer electrolyte based on polycaprolactone and silver nitrate for medical applications. **Materials Letters**, Medellín, v. 205, p. 155-157, June 2017.

COSTA, M. P. M. da; FERREIRA, I. L. M.; CRUZ, M. T. M. New polyelectrolyte complex from pectin/chitosan and montmorillonite clay. **Carbohydrate Polymers**, Rio de Janeiro, v. 146, p. 123-130, Aug. 2016.

CRUZ, D. M. G.; RIBELLES, J. L. G.; SÁNCHEZ, M. S. Blending polysaccharides with biodegradable polymers. I. properties of chitosan/polycaprolactone Blends. **Journal of Biomedical Materials Research. Part B: applied biomaterials**, Valencia, v. 87, n. 2, p. 544-554, Oct. 2007.

DAVIDOVICH-PINHAS, M. et al. Modified chitosan: a step toward improving the properties of antibacterial food packages. **Food Packaging and Shelf Life**, Haifa, v. 1, n. 2, p. 160-169, June 2014.

DIAS, M. V. et al. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. **Food Chemistry**, Lavras, v. 165, p. 323-329, Dec. 2014.

DIAS, M. V. **Filmes a base de quitosana incorporados com α -tocoferol e montmorilonita para aplicação em embalagens funcional e antioxidante**. 2013. 175 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

DUARTE, M. A. T. **Influência da concentração de PCL-T em membranas de PLDLA: estudo in vitro e in vivo**. 2009. 116 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ELZEIN, T. et al. FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, Mulhouse, v. 273, n. 2, p. 381-387, May 2004.

ESMAEILZADEH, J. et al. Microstructure and mechanical properties of biodegradable poly (D/L) lactic acid/polycaprolactone blends processed from the solvent-evaporation technique. **Materials Science and Engineering: C materials for biological applications**, Alborz, v. 71, p. 807-819, Feb. 2017.

FEITOSA, M. A. F. **Compatibilização de blenda polimérica de poliamida 6,6/polietileno de baixa densidade utilizando radiação ionizante de feixe de elétrons**. 2008. 50 p. Dissertação (Mestrado em Pesquisas Energéticas e Nucleares) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, dez. 2011.

FRÁGUAS, R. M. et al. Preparo e caracterização de filmes comestíveis de quitosana **Polímeros: ciência e tecnologia**, Lavras, v. 25, nesp., p. 48-53, jan. 2015.

FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; CAMINO, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. **Materials Science and Engineering: C materials for biological applications**, Alborz, v. 29, n. 4, p. 1433-1441, Nov. 2009.

GARAVAND, F. et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, Karaj, v. 104, p. 687-707, Nov. 2017.

GHORBANI, F. M. et al. Effect of hydroxyapatite nano-particles on morphology, rheology and thermal behavior of poly (caprolactone)/ chitosan blends. **Materials Science and Engineering: C materials for biological applications**, Alborz, v. 59, p. 980-989, Jan. 2017.

GIMÉNEZ, V. M. M. et al. Nanotechnology, a new paradigm in the atherosclerosis treatment. **Clínica e Investigación en Arteriosclerosis**, San Juan, v. 29, n. 5, p. 224-230, Jan. 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.arteri.2016.09.002>>. Acesso em: 06 jun. 2017.

GOMES, S. et al. Evaluation of nanofibrous scaffolds obtained from blends of chitosan, gelatin and polycaprolactone for skin tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, Caparica, v. 102, p. 1174-1185, Sept. 2017.

GONTARD, N. et al. Edible wheat gluten film: influence of the main process variable on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, Paris, v. 57, n. 1, p. 190-195, Jan. 1992.

HONMA, T.; SENDA, T.; INOUE, Y. Thermal properties and crystallization behaviour of blends of poly (ϵ -caprolactone) with chitin and chitosan. **Polymer International**, Yokohama, v. 52, n. 12, p. 1839-1846, Oct. 2003.

HULLEMAN, S. H. D. et al. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compressionmoulded potato starches. **Carbohydrate Polymer**, Wageningen, v. 39, n. 4, p. 351 -360, Aug. 1999.

JANEGITZ, B. C. et al. Development of a method employing chitosan to remove metallic ions from wastewater. **Química Nova**, São Carlos, v. 30, n. 4, p. 879-884, Aug. 2007.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013. 194 p.

JOSEPH, C. S. et al. Optimum blend of chitosan and poly-(ϵ -caprolactone) for fabrication of films for food packaging applications. **Food and Bioprocess Technology**, New Delhi, v. 4, n. 7, p. 1179-1185, Oct. 2011.

KALAYCIOGLU, Z. et al. Antimicrobial and physical properties of chitosan films incorporated with turmeric extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, Istanbul, v. 101, p. 882-888, Aug. 2017.

KONICA MINOLTA. **Precise color communication**: color control from perception to instrumentation. Osaka: Konica Minolta Sensing, 1998. 62 p.

KOUR, H. et al. Advances in food packaging: a review. **Stewart Postharvest Review**, Jammu v. 9, n. 4, p. 1-7, Dec. 2013.

LI, G. et al. Morphology development and interfacial interactions in polycaprolactone/thermoplastic-starch blends. **Macromolecular Chemistry Physics**, Montreal, v. 211, n. 3, p. 321-333, Dec. 2010.

LI, J. et al. Characterization and comparison of chitosan/PVP and chitosan/PEO blend films. **Carbohydrate Polymers**, Knoxville, v. 79, n. 3. p. 786-791, Oct. 2010.

LIU, M. et al. Physicochemical, mechanical and thermal properties of chitosan films with and without sorbitol. **International Journal of Biological Macromolecules**, Hefei, v. 70, p. 340-346, Sept. 2014.

LIU, J. et al. Physical, mechanical and antioxidant properties of chitosan films grafted with different hydroxybenzoic acids. **Food Hydrocolloids**, Jiangsu, v. 71, p. 176-186, Oct. 2017.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366 p.

MA, B. et al. A comparative study on the chitosan membranes prepared from glycine hydrochloride and acetic acid. **Carbohydrate Polymers**, Knoxville, v. 91, n. 16, p. 477-482, Jan. 2013.

MALHEIRO, V. N. et al. New poly(ϵ -caprolactone)/chitosan blend fibers for tissue engineering applications. **Acta Biomaterialia**, Guimarães, v. 6, n. 2, p. 418-428, Feb. 2010.

MARTÍNEZ-ABAD, A. et al. Antibacterial performance of solvent cast polycaprolactone (PCL) films containing essential oils. **Food Control**, Valência, v. 34, n. 1, p. 214-220, Nov. 2013.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. et al. Extruded films of blended chitosan, low density polyethylene and ethylene acrylic acid. **Carbohydrate Polymers**, Knoxville, v. 91, n. 16, p. 666-674, Jan. 2013.

MCGUIRE, R. G. Reporting of objective colour measurements. **HortScience**, Alexandria, v. 27, n. 12, p. 1254-1255, Dec. 1992.

MELLINAS, C. et al. Active edible films: current state and future trends. **Journal of Applied Polymer Science**, San Vicente del Raspeig, v. 133, n. 2, p. 1-15, Jan. 2016.

MERCADO COMUM DO SUL - MERCOSUL. **MERCOSUL/ GMC/RES. n° 02/12**. Regulamento técnico Mercosul sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Buenos Aires: Ministerio de Salud, 2012.

MORAES, J. O. D. et al. Scale-up of the production of cassava starch based films USING TAPE-CASTING. **Journal of Food Engineering**, Florianopolis, v. 119, n. 4, p. 800-808, Dec. 2013.

MUXIKA, A. et al. Chitosan as a bioactive polymer: processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, Donostia-San Sebastián, v. 105, n. 2, p. 1358- 1368, July 2017.

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

OLIVEIRA, L. M. et al. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem, 1996. 219 p.

ORTEGA-TORO, R. et al. Active bilayer films of thermoplastic starch and polycaprolactone obtained by compression molding. **Carbohydrate Polymers**, Valência, v. 127, p. 282-290, Apr. 2015.

ORTEGA-TORO, R. et al. Improvement of properties of glycerol plasticized starch films by blending with a low ratio of polycaprolactone and/or polyethylene glycol. **Food Hydrocolloids**, Valência, v. 56, p. 9-19, May 2016.

PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. [S.l.]: Chemkeys, 2008. 228 p.

PASTOR, C. et al. Physical and antioxidant properties of chitosan and methylcellulose based films containing resveratrol. **Food Hydrocolloids**, Valência, v. 30, n. 1, p. 272-280, Jan. 2013.

PONCE, P.; BUENO, V.; LUGÃO, A. Filmes biodegradáveis produzidos com poli(caprolactona) (PCL) e nanopartículas de prata: embalagens ativas para maçã. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s.n.], 2009. p. 1-9.

POORNIMA, B.; KORRAPATI, P. S. Fabrication of chitosan-polycaprolactone composite nanofibrous scaffold for simultaneous delivery of ferulic acid and resveratrol. **Carbohydrate Polymers**, Valência, v. 157, n. 10, p. 1741-1749, Feb. 2017.

QIAO, C. et al. Molecular interactions in gelatin/chitosan composite films. **Food Chemistry**, Jinan, v. 235, p. 45-50, May 2017.

QUIROZ-CASTILLO, J. et al. Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, Valência, v. 101, p. 1094-1100, Jan. 2014.

RAHMANI, B. et al. Development and characterisation of chitosan or alginate-coated low density polyethylene films containing *Satureja hortensis* extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, Teerã, v. 105, parte 1, p. 121- 130, Jul. 2017.

REALINI, C. E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science**, Girona, v. 98, n. 3, p. 404-419, Nov. 2014.

RODRÍGUES, M. et al. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, Pamplona, v. 39, n. 8, p. 840-846, Oct. 2006.

SALMIERI, S.; LACROIX, M. Physicochemical properties of alginate/polycaprolactone-based films containing essential oils. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Québec, v. 54, n. 26, p. 10205-10214, Nov. 2006.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L. et al. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*. **Carbohydrate Polymers**, Valência, v. 82, n. 2, p. 277-283, Sept. 2010.

SANTOS, A. M. P.; YOSHIDA, C. M. P. **Técnico em alimentos: embalagens**. Recife: EDUFRPE, 2011. 152 p.

SANTOS, R. D. **Produção enzimática de poli(ε-caprolactona) em dióxido de carbono supercrítico**. 2011. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação das propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267 p.

SARASAM, A.; MADIHALLY, S. V. Characterization of chitosan-polycaprolactone blends for tissue engineering applications. **Biomaterials**, Stillwater, v. 26, n. 27, p. 5500-5508, Sept. 2005.

SCHUEREN, L. V. D. et al. Polycaprolactone/chitosan blend nanofibres electrospun from an acetic acid/formic acid solvent system. **Carbohydrate Polymers**, Valência, v. 88, n. 16, p. 1221-1226, May 2012.

SHAHBAZI, Y. The properties of chitosan and gelatin films incorporated with ethanolic red grape seed extract and *Ziziphora clinopodioides* essential oil as biodegradable materials for active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, Kermanshah, v. 99, p. 746-753, June 2017.

SHARMIN, N. et al. Effectiveness of silane monomer and gamma radiation on chitosan films and PCL-based composites. **Radiation Physics and Chemistry**, Québec, v. 81, n. 8, p. 932-935, Jan. 2012.

SOTHORNVIT, R.; KROCHT, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 50, n. 3, p. 149-155, Nov. 2001.

SOUZA, V. G. L. et al. Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants. **Industrial Crops and Products**, Caparica, v. 107, p. 565-572, May 2017.

SU, J. F. et al. Moisture sorption and water vapor permeability of soy protein isolate/poly (vinyl alcohol)/glycerol blend films. **Industrial Crops and Products**, London, v. 31, n. 2, p. 266-276, Mar. 2010.

TAKALA, P. N. et al. Antimicrobial effect and physicochemical properties of bioactive trilayer polycaprolactone/methylcellulose-based films on the growth of foodborne pathogens and total microbiota in fresh broccoli. **Journal of Food Engineering**, Québec, v. 116, n. 3, p. 648-655, June 2013.

TURHAN, K. N.; ŞAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. **Journal of Food Engineering**, Québec, v. 61, n. 3, p. 459-466, Feb. 2004.

WAN, Y. et al. Thermophysical properties of polycaprolactone/ chitosan blend membranes. **Thermochimica Acta**, Wuhan, v. 487, n. 1/2, p. 33-38, Dec. 2009.

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer— polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, Kelvin Grove, v. 35, n. 10, p. 1217-1256, Oct. 2010.

XIAO, W. et al. Antibacterial hybrid materials fabricated by nanocoating of microfibril bundles of cellulose substance with titania/chitosan/silver-nanoparticle composite films. **Journal of Materials Chemistry B**, Hangzhou, v. 1, n. 28, p. 3477-3485, May 2013.

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

YUAN, G.; CHEN, X.; LI, D. Chitosan films and coatings containing essential oils: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food systems. **Food Research International**, Zhoushan, v. 89, n. 1, p. 117-128, Nov. 2016.

ZHANG, H. et al. Polycaprolactone/chitosan blends: simulation and experimental design. **Materials and Design**, Mianyang, v. 90, p. 396-402, Jan. 2017.