



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE
FÉCULA DE MANDIOCA E ARGILA BENTONITA
ORGANOFILIZADA POR MISTURA DE TENSOATIVOS**

Mayra Kerolly Sales Monteiro

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal

Julho/2017

MAYRA KEROLLY SALES MONTEIRO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE
FÉCULA DE MANDIOCA E ARGILA BENTONITA
ORGANOFILIZADA POR MISTURA DE TENSOATIVOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal/RN

Julho/2017

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Catálogo da Publicação na Fonte

Monteiro, Mayra Kerolly Sales.

Obtenção e caracterização de bionanocompósitos de fécula de mandioca e argila bentonita organofilizada por mistura de tensoativos / Mayra Kerolly Sales Monteiro. - 2017.

103 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia - Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

1. Filmes bionanocompósitos - Dissertação. 2. Fécula de mandioca - Dissertação. 3. Argila - Dissertação. 4. Tensoativos - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1:678.7

Monteiro, Mayra Kerolly Sales – Obtenção e caracterização de bionanocompósitos de fécula de mandioca e argila bentonita organofilizada por mistura de tensoativos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química, Linha de Pesquisa: Ciência e Tecnologia de Tensoativo, 2017, Natal-RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: Biofilmes e revestimentos comestíveis são camadas finas de materiais biodegradáveis aplicados sobre produtos alimentares que desempenham um papel importante na sua preservação, distribuição e comercialização. A fécula de mandioca é um dos melhores candidatos à preparação de revestimentos comestíveis, por ser um polímero completamente biodegradável no solo e na água e de fácil obtenção. No entanto, a fécula possui limitações em suas propriedades físico-químicas quando comparada aos polímeros sintéticos. Por sua vez, o melhoramento destas propriedades foi proposto neste estudo a partir da adição de 5%, em massa, de argila em relação à massa seca de biopolímero. A compatibilização superficial da argila com a matriz biopolimérica foi realizada por modificação superficial na presença de três tipos de tensoativos (brometo de cetiltrimetil amônio, dodecil sulfato de sódio e álcool laurílico etoxilado). O efeito de três modificações sequenciais e cumulativas na argila foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Transformada de Fourier por Radiação Infravermelha (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Ângulo de Contato (AC), Potencial Zeta (ZETA) e Análise Termogravimétrica (TGA). A argila modificada sinergicamente na presença dos três tensoativos evidenciou o maior distanciamento basal entre as camadas de silicato, cerca de 10 nm a mais em relação à argila natural. Os filmes de fécula de mandioca com argila natural e modificada foram caracterizados como bionanocompósito intercalado ou esfoliado através das análises de Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Óptica (MO), DRX, FTIR, MEV e AC. A influência da argila modificada e da natural na mudança das propriedades físico-químicas dos filmes de fécula original foi investigada quanto à permeabilidade ao vapor d'água, ductibilidade, opacidade, estabilidade térmica e solubilidade em água. Por fim, a argila modificada sinergicamente na presença dos três tensoativos foi o material de reforço que mais contribuiu para o melhoramento das propriedades físico-químicas do filme de fécula controle, dentre as quais reduziu 90,6% da permeabilidade ao vapor d'água, bem como 77,43% da dissolução máxima.

Palavras-chave: filmes bionanocompósitos; fécula de mandioca; argila; tensoativos

Mayra Kerolly Sales Monteiro

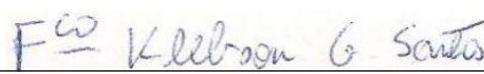
**Obtenção e Caracterização de Bionanocompósitos de Fécula de Mandioca
e Argila Bentonita Organofilizada por Mistura de Tensoativos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

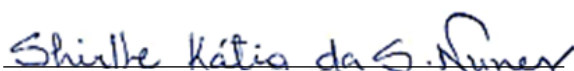
Aprovado em 28/07/2017



Prof.º Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador – UFRN



Prof.º Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos
Membro externo a instituição – UFERSA



Prof.º Drª Shirille Kátia da Silva Nunes
Membro externo ao programa – UFRN



Prof.º Dr. André Ezequiel Gomes do Nascimento
Membro externo a instituição

Monteiro, Mayra Kerolly Sales – Obtention and Characterization of Bionanocomposites of Cassava Starch and Bentonite Clay Organophilized by Mixing Surfactants. Masters Dissertation, Federal University of Rio Grande do Norte, Graduate Program in Chemical Engineering, Concentration area: Chemical engineering, Research line: Surfactant Science and Technology, 2017, Natal-RN, Brazil.

Advisor: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

ABSTRACT: Biofilms and edible coatings are thin layers of biodegradable materials applied to food products that play an important role in their preservation, distribution and commercialization. Cassava starch is one of the best candidates for the preparation of edible coatings, because it is a completely biodegradable polymer in soil and water and easy to obtain. However, the starch has limitations in its physical-chemical properties when compared to the synthetic polymers. In turn, the improvement of these properties was proposed in this research from the addition of 5%, by mass, of clay in relation to the dry mass of biopolymer. The surface compatibilization of the clay with the biopolymer matrix was performed by surface modification in the presence of three types of surfactants (cetyltrimethyl ammonium bromide, sodium dodecyl sulfate and ethoxylated lauryl alcohol). The effect of three sequential modifications on the clay was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform by Infrared Radiation (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Lightning Spectroscopy (DLS), Contact Angle (AC), Zeta Potential (ZETA) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The clay modified synergistically in the presence of the three surfactants showed the greatest basal space between the silicate layers, about 10 nm more than the natural clay. The cassava starch films with natural and modified clay were characterized as bionanocomposite intercalated or exfoliated through Atomic Force Microscopy (AFM), Optical Microscopy (MO), XRD, FTIR, SEM and AC analyzes. The influence of modified and natural clay on the change in the physical-chemical properties of the original starch films was investigated for water vapor permeability, ductility, opacity, thermal stability and water solubility. Finally, the synergistically modified clay in the presence of the three surfactants was the reinforcing material that contributed the most to the physical-chemical properties of the control starch film, among which it reduced the permeability to water vapor by 90.6%, as well as 77.43% of the maximum dissolution.

Keywords: bionanocomposite films; cassava starch; clay; surfactants

*À minha prima amada,
Saionara Nobre de Almeida
(in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por sua infinita misericórdia perante minha vida.

A Nossa Senhora, Maria Santíssima, pois tenho a plena convicção que minha consagração a Jesus Cristo por intermédio dela foi de suma importância para o alcance dos meus objetivos. Passe à frente da minha vida sempre, mãe amada!

Aos meus pais, Monteiro e Válbia, pelo apoio e confiança em minha capacidade de realizar coisas. Amo vocês!

Aos meus irmãos, Magno e Mayara, saibam que a vontade de orgulha-los com a minha realização profissional é uma das minhas maiores motivações.

Ao Professor Dr. Klebson Gomes pela oportunidade a mim concebida no momento em que mais precisei. Jamais esquecerei! Que Deus o abençoe sempre!

Ao meu orientador, Professor Dr. Eduardo Lins, pela confiança. Ao senhor meu respeito e admiração!

Aos meus amigos – João Miller, Rayane, Michael, Nathallye e Paulinha – pela amizade. A presença de todos vocês em meu cotidiano tornou essa conquista menos difícil.

Aos Laboratórios de caracterização estrutural de materiais (UFRN), de processos químicos (UFERSA), de tecnologia de alimentos (UFERSA), de ensaios mecânicos (UFERSA), da central analítica de análise térmica (UFRN), de peneiras moleculares (UFRN), de materiais multifuncionais e experimentação (UFRN) e do núcleo de ensino e pesquisa em petróleo e gás (UFRN) pela ajuda na concretização deste trabalho. Muito obrigada!

Aos Professores e servidores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRN, todos, sem exceção, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas Victor Oliveira, Tiago Fernandes, Paula Fabiane, Kaká, Giselle e Diego pela companhia. Vocês são ótimos!

A todos os familiares.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho, que aqui não estão citados, mas que jamais serão esquecidos.

SUMÁRIO

1. Introdução	14
2. Objetivos.....	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. Revisão bibliográfica	19
3.1 Biofilmes	19
3.1.1 Fécula de mandioca	21
3.2 Elaboração de filmes biodegradáveis.....	23
3.2.1 Plastificantes	23
3.3 Material de reforço.....	25
3.3.1 Argila natural e modificada	25
3.4 Tensoativos	28
3.5 Compósitos e bionanocompósitos.....	29
3.6 Técnicas de caracterização de material polimérico.....	31
3.7 Formação dos filmes	35
3.8 Métodos de avaliação dos filmes	35
4. Materiais e métodos	46
4.1 Material	46
4.2 Argila bentonita.....	47
4.2.1 Determinação da capacidade de troca iônica – (CTC)	47
4.2.2 Modificação Superficial	48
4.2.3 Caracterização	49
4.3 Filmes de fécula de mandioca e argila bentonita natural ou modificada.....	53
4.3.1 Obtenção dos filmes	53
4.3.2 Caracterização dos filmes	54
4.3.3 Análise das propriedades físico-químicas dos filmes	56
5. Resultados e Discussão.....	61
5.1 Primeira Parte: caracterização de argila bentonita organofilizada.....	61
5.1.1 Difração de Raios X	63
5.1.2 Transformada de Fourier por Radiação Infravermelha	64
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	66
5.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	67
5.1.5 Ângulo de Contato	69
5.1.6 Potencial Zeta	70
5.1.7 Teste de Inchaço de Foster	71

5.1.8 Análise termogravimétrica	72
5.2 Segunda Parte I: Caracterização dos filmes	73
5.2.1 Difração de Raios X	75
5.2.2 Transformada de Fourier por Radiação Infravermelha	76
5.2.3 Microscopia de Força Atômica	78
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	80
5.2.5 Microscopia Óptica	82
5.2.6 Ângulo de Contato	84
5.3 Segunda Parte II: Análise das propriedades físico-químicas dos filmes	85
5.3.1 Propriedades Mecânicas	85
5.3.2 Propriedade de Barreira	86
5.3.3 Propriedades Óticas	88
5.3.4 Propriedades Térmicas	90
6. Conclusão	92
Referências bibliográficas	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Biopolímeros de ocorrência natural com utilização em filmes e revestimentos biodegradáveis.....	20
Figura 2 – (a) Estrutura da amilose [polímero linear composto por D-glicoses unidas em α -(1-4)] e (b) Estrutura da amilopectina [polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e α -(1-6)].	22
Figura 3 – Estrutura cristalina da montmorilonita.....	26
Figura 4 – Modificação de superfície de argila através da reação de troca iônica, substituindo os cátions de Na ⁺ com cátions do tensoativo.....	27
Figura 5 - Estruturas idealizadas para compósitos polímero-argila.	30
Figura 6 – Ilustração do fenômeno de difração de raios-x sobre um material cristalino.	32
Figura 7 – Diagrama esquemático mostrando vários dos efeitos causados pela interação de um feixe de elétrons com um alvo sólido.	34
Figura 8 – Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície.....	35
Figura 9 – Mecanismo de intercalação da argila montmorilonita na presença de tensoativos catiônicos e aniônicos.....	40
Figura 10 – Mecanismo de intercalação de tensoativos aniônicos e não iônicos na região interlamelar da montmorilonita.	41
Figura 11 – Mecanismo de intercalação dos tensoativos não iônicos nas camadas de silicato.	42
Figura 12 – Ilustra o mecanismo de intercalação sequencial de tensoativos iônicos e não iônicos.....	42
Figura 13 – Mostra a borda azulada ao redor da gota de argila fazendo referencia ao ponto de CTC máxima da Bent-Ca.	48
Figura 14 – Fluxograma das etapas de cada modificação efetuada na Bent-Ca.....	49
Figura 15 – Esquema ilustrativo do goniômetro usado para as medidas de ângulos de contato.	51
Figura 16 – Fluxograma das etapas de preparação dos filmes.	54
Figura 17 – Célula de permeação	57
Figura 18 – Esquema ilustrativo do ensaio de tração feito nos filmes.	59
Figura 19 – Mecanismo proposto para obtenção da OBent tipo III.	61
Figura 20 – Sobreposição dos padrões de DRX da OBent-I, OBent-II, OBent-III e Bent-Ca. 63	

Figura 21 – Espectros na região do infravermelho da Bent-Ca e de cada OBent.	64
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura: (a) Bent-Ca, (b) OBent-I, (c) OBent-II e (d) OBent-III. Magnitude: 1500x	66
Figura 23 – Mapeamento da composição elementar das amostras: (a) Bent-Ca, (b) OBent-I, (c) OBent-II e (d) OBent-III.	67
Figura 24 – Ângulos de contato para a Bent-Ca e para cada OBent.	69
Figura 25 – Valores do potencial zeta da Bent-Ca e de cada OBent.	70
Figura 26 – Índice de inchaço da Bent-Ca e de cada OBent antes e depois de agitação.....	71
Figura 27 – Curvas termogravimétricas da Bent-Ca, OBent-I, OBent-II e OBent-III.	72
Figura 28 – Esquema Ilustrativo do mecanismo de formação dos filmes compósitos.....	73
Figura 29 – Padrões de DRX dos filmes controle, FB, FOBI, FOBII, FOBIII e o da Bent-Ca.	75
Figura 30 – Sobreposição dos espectros na região do infravermelho do filme de fécula controle, FB, FOBI, FOBII e FOBIII.	76
Figura 31 - Micrografias de força atômica e valores de rugosidade média das superfícies dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII. 5 x 5 [µm]	78
Figura 32 - Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII.	80
Figura 33 - Micrografia óptica dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII.	82
Figura 34 – Imagens da gota d’água sobre a superfície dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII.	84
Figura 35 – Mostra a curva de tensão versus deformação dos filmes de fécula controle, na presença da Bent-Ca (FB), da OBent-I (FOBI) , da OBent-II (FOBII) e da OBent-III (FOBIII).	85
Figura 36 – Efeito da modificação na Bent-Ca sobre a permeabilidade dos filmes de fécula de mandioca. Letras diferentes indicam a diferença estatística (p <0,05).....	86
Figura 37 – Efeito da modificação na Bent-Ca sobre a capacidade de dissolução máxima em água dos filmes de fécula de mandioca. Letras diferentes indicam a diferença estatística (p <0,05).....	87
Figura 38 – Efeito da argila na opacidade do filme dos filmes. Letras diferentes indicam a diferença estatística (p <0,05).....	88
Figura 39 – Curvas termogravimétricas dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Mostra variações de amido com suas respectivas composição e temperatura de gelatinização.	22
Tabela 2 – Composição química da Bent-Ca.	62
Tabela 3 – Resultados da EDS das amostras de Bent-Ca e de cada OBent.	68

NOMENCLATURA

DRX	Difração de Raios X
FTIR	Transformada de Fourier por Radiação Infravermelha
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
TGA	Análise Termogravimétrica
AFM	Microscopia de Força Atômica
MO	Microscopia Óptica
AC	Ângulo de Contato
ZETA	Potencial Zeta
PVA	Permeabilidade ao Vapor d'água
CTAB	Brometo de CetilTrimeil Amônio
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
ALEO	Álcool Laurílico Etoxilado
Bent-Ca	Bentonita Cálcica
OBent	Bentonita Organofilizada
OBent-I	Bent-Ca modificada com CTAB
OBent-II	Bent-Ca modificada com CTAB+SDS
OBent-III	Bent-Ca modificada com CTAB+SDS+ALEO
FB	Filme de Fécula com Bent-Ca
FOBI	Filme de Fécula com OBent-I
FOBII	Filme de Fécula com OBent-II
FOBIII	Filme de Fécula com OBent-III

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

A maioria dos materiais utilizados para embalagens de alimentos são materiais não biodegradáveis que não atendem às demandas crescentes da sociedade para a sustentabilidade e segurança ambiental. Assim, inúmeros biopolímeros foram explorados para desenvolver materiais de embalagem de alimentos biodegradáveis (Reddy *et al.*, 2013). O uso dessas embalagens como revestimentos e filmes comestíveis tem crescido constantemente na indústria de alimentos. Ambos ajudam a satisfazer muitos desafios relacionados com o armazenamento e a comercialização de produtos alimentícios (Rhima *et al.*, 2013). O revestimento deve reduzir a respiração e a produção de etileno pelo produto, além de carrear aditivos químicos que auxiliem na manutenção da qualidade e que reduzam a deterioração por microorganismos (Othman, 2014). A funcionalidade e o desempenho dos biofilmes e revestimentos dependem de suas propriedades mecânicas, óticas, térmicas e de barreiras, que por sua vez dependem da composição do filme, do processo de formação e do método de aplicação no produto (Wihodo *et al.*, 2013).

O amido de mandioca ou fécula de mandioca, produto barato e acessível, é considerado como um dos materiais candidatos mais promissores para a fabricação de filmes biodegradáveis. No entanto, as baixas propriedades térmicas, óticas, mecânicas e de barreira ao vapor d'água limitam os filmes à base de amido a serem utilizados em muitas áreas. Com efeito, no biofilme original, as moléculas de água atacam facilmente as ligações de hidrogênio da estrutura de amido, enfraquecendo assim os valores de resistência da ligação e diminuindo as propriedades funcionais do material (Zhu, 2015). Uma opção para melhorar essas propriedades é a incorporação de argilominerais como material de reforço à matriz biopolimérica formando bionanocompósitos (Kotal & Bhowmick, 2015; Chiu *et al.*, 2014).

Nessa perspectiva, filmes bionanocompósitos apresentam propriedades físico-químicas melhoradas em relação ao biofilme original, tendo em vista que argilominerais de escala nanométrica são dispersos à matriz do biopolímero dando a ele um caráter de barreira (Zhao *et al.*, 2017). Porém, a simples mistura de biopolímero e argilominerais nem sempre resulta na geração de um bionanocompósito, tendo em vista que o grau de dispersão do argilomineral na matriz biopolimérica está diretamente relacionado à obtenção de um filme com propriedades ideais uniformizadas. Esta dificuldade é devido às interações fracas entre o biopolímero e a argila natural, resultando em uma dispersão intercalada do material de reforço na matriz biopolimérica (Barbosa *et al.*, 2012; Ferreira *et al.*, 2013).

A solução disto, por sua vez, se dar pela argila natural apresentar contra íons na superfície intercalar das camadas de silicato, que favorece a reação de permuta iônica com modificadores orgânicos através de ligações de hidrogênio (Silva *et al.*, 2016). Tais modificadores orgânicos fornecem espaço e compatibilidade para a estrutura biopolimérica se entrelaçar e assim esfoliar as camadas de silicato da argila dispersando-as uniformemente formando bionanocompósitos (Kotal & Bhowmick, 2015). O espaço é decorrente do aumento do distanciamento basal causado pelo volume dos grupos funcionais presentes entre as camadas de silicato e a compatibilização é decorrente da polimerização instável de monómeros na estrutura biopolimérica atraída eletrostaticamente à estrutura dos grupos funcionais do modificador (Chiu *et al.*, 2014).

Os modificadores orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas. Porém, estes sais apresentam algumas limitações que o não iônico não apresenta, tal como elevada resistência à degradação quando descartados no meio ambiente (Liao *et al.*, 2016; Yuan *et al.*, 2016). Por outro lado, os tensoativos não iônicos mais utilizados são aqueles com alto teor de hidrocarbonetos aromáticos, tais como a família dos alquilfenol e nonilfenol etoxilados, mas estes são altamente poluentes, o que conduziu à procura de tensoativos com níveis mais baixos de aromáticos poluentes. A família dos álcoois laurílicos etoxilados, é exemplo, são álcoois graxos alifáticos derivados de gorduras e óleos naturais, originários de plantas, mas também sintetizados em animais e algas (Priac *et al.*, 2014). No mais, comparando os tensoativos iônicos tem-se que o aniônico tem melhor estabilidade térmica, porém não conseguem sozinhos intercalar as camadas de silicato (Xia *et al.*, 2013; Sanqin *et al.*, 2014).

Por fim, neste estudo foi proposta a obtenção de uma argila bentonita organofilizada por mistura sinérgica de três tensoativos (catiônico, aniônico e não iônicos), visando à obtenção de um excelente material de reforço, tendo em vista que a organofilização do argilomineral por tensoativos combinados sinérgicamente resulta em compostos com as características individuais agrupadas. De posse disso, a influência de argilas bentonita natural e modificada de maneira sequencial e cumulativa por três tensoativos, no melhoramento das propriedades físico-químicas do filme de fécula de mandioca foi investigado utilizando técnicas de caracterização.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O presente estudo teve como objetivo geral obter o melhoramento das propriedades físico – químicas dos filmes de fécula de mandioca original e na presença de argila natural ou com modificação convencional, a partir da utilização da argila bentonita modificada por mistura sinérgica de três tensoativos (CTAB, SDS e ALEO) como material de reforço.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar modificação sequencial e cumulativa na bentonita cálcica a partir de três tipos de tensoativos (CTAB, SDS e ALEO), sendo o ALEO com elevado número de grupos etoxilados, visando aumentar o distanciamento basal entre as camadas de silicato observado por Liao *et al.* (2016).
- Caracterizar por DRX, FTIR, MEV, EDS, AC, teste de inchaço e potencial zeta, que a modificação feita na argila bentonita com mistura sinérgica de três tensoativos a tornou o melhor material de reforço quando comparada à argila natural e a outras duas modificações, uma com CTAB e a outra com CTAB e SDS.
- Incorporar em filmes de fécula de mandioca os quatro materiais de reforço obtidos e caracterizados, resultando na obtenção de quatro filmes de fécula na presença de argilas modificadas e natural.
- Obter o filme de fécula controle em paralelo aos demais filmes para efeito de comparação, somente, na presença de solvente, fécula e plastificante.
- Caracterizar os filmes de fécula obtidos em bionanocompósitos esfoliados ou intercalados a partir de técnicas como DRX, FTIR, AFM, MEV, MO e AC.
- Investigar a influência do grau de esfoliação do material de reforço sobre o filme de fécula de mandioca na melhoria das propriedades físico-químicas observadas em relação ao filme de fécula controle através das análises de PVA, solubilidade, ductibilidade e estabilidade térmica.

CAPÍTULO 3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. Revisão bibliográfica

O presente capítulo mostra os diversos conceitos que serão abordados nesse estudo e que servirão de base para a estruturação dos métodos de avaliação e discussão.

3.1 Biofilmes

As embalagens para revestimento de produtos diversos, produzidas com os polímeros convencionais de fonte petroquímica degradam-se muito lentamente no ambiente, pois são bastante resistentes às radiações, ao calor, ao ar, à água e ao ataque imediato de micro-organismos. Isso gera problemas ambientais, visto que a degradação desses materiais leva centenas de anos (Othman *et al.*, 2014). Várias alternativas têm sido investigadas para minimizar o impacto ambiental dos polímeros convencionais, incluindo a utilização de polímeros biodegradáveis. Em comparação com os polímeros sintéticos, os polímeros naturais como materiais de embalagens de alimentos, por exemplo, têm as vantagens da biodegradabilidade, obtenção a partir de recursos renováveis e serem potencialmente comestíveis (Cordeiro *et al.*, 2013).

O desenvolvimento de recobrimentos e películas comestíveis tem sido objeto de numerosos estudos de pesquisa nos últimos anos (Cyras *et al.*, 2008; Chivrac *et al.*, 2010; Muller *et al.*, 2011; Introzzi *et al.*, 2012; Alboofetileh *et al.*, 2013; Crétois *et al.*, 2014; Castillo *et al.*, 2015; Romero-Bastida *et al.*, 2016; Monteiro *et al.*, 2017). Sem dúvida, devido à prática de recobrir o alimento para melhorar sua qualidade e aumentar seu período de armazenamento. Assim, a aplicação direta de revestimentos em frutos para evitar sua desidratação e proporcionar brilho, é provavelmente à aplicação mais eficaz dos recobrimentos comestíveis (Wihodo *et al.*, 2013).

Essas películas também podem ser denominadas como filmes. Por sua vez, estes quando são completamente degradados por micro-organismos, são considerados biodegradáveis, sendo denominados biofilmes. Os biofilmes são materiais finos, preparados a partir de macromoléculas biológicas, que agem como barreira a elementos externos (umidade, gases e óleos), protegendo os produtos e aumentando sua vida de prateleira. Adicionalmente, podem carrear compostos antimicrobianos e antioxidantes, sendo denominados biofilmes ativos (Reddy *et al.*, 2013).

Dentre os materiais pesquisados, os biopolímeros naturais, como os polissacarídeos e as proteínas, são os mais promissores, devido ao fato de serem abundantes, renováveis, e capazes

de formar uma matriz contínua (Othman *et al.*, 2014). Filmes obtidos a partir dessas matérias-primas são econômicos, devido ao baixo custo das mesmas e ao fato de serem biodegradáveis. Ainda apresentam outras vantagens, como poderem ser consumidos em conjunto com o produto, reterem compostos aromáticos, carrear aditivos alimentícios ou componentes com atividades antimicrobiana e/ou antioxidante (Cordeiro *et al.*, 2013).

O uso de polímeros a partir de fontes renováveis para embalagens de alimentos é crescente. No entanto, em comparação com os polímeros sintéticos termoplásticos, eles apresentam problemas quando processados com as tecnologias tradicionais e mostram desempenhos inferiores em termos de propriedades funcionais e estruturais (Romero-Bastida *et al.*, 2016).

De acordo com Wihodo *et al.* (2013), um bom material de embalagem deve preencher alguns pré-requisitos:

- Propiciar barreira seletiva a gases (CO₂) e vapor d'água;
- Criar uma atmosfera modificada no que diz respeito à composição interna de gases, regulando assim o processo de amadurecimento de frutas e hortaliças, levando a um aumento da vida de prateleira;
- Manter a integridade estrutural, servindo como um veículo para incorporar aditivos alimentares (corantes, aromatizantes, antioxidantes, antimicrobianos, etc.) e,
- Evitar ou reduzir a contaminação microbiológica durante armazenamento prolongado.

Os diversos biopolímeros que ocorrem naturalmente e que, podem ser utilizados na produção de filmes e revestimentos estão ilustrados na Figura 1. Estas biomoléculas são compatíveis entre si e com outros hidrocolóides, tensoativos e aditivos. Os polissacarídeos são conhecidos pela sua complexidade estrutural e diversidade funcional (Cordeiro *et al.*, 2013). Estruturas lineares de alguns polissacarídeos como, por exemplo, a celulose, amido, quitosana, originam filmes resistentes, flexíveis e transparentes.

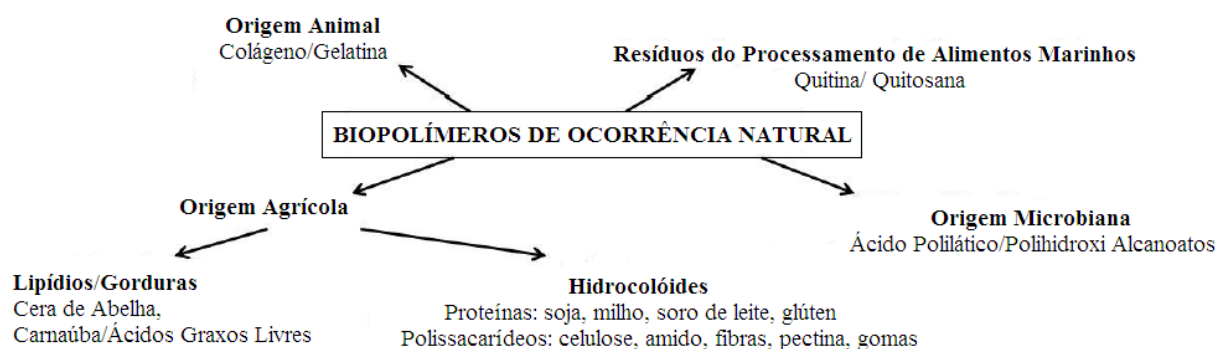


Figura 1 – Biopolímeros de ocorrência natural com utilização em filmes e revestimentos biodegradáveis.

Fonte: Ugalde (2014)

No mais, as coberturas possuem teores de umidade baixos e são úteis para proteger alimentos secos e de umidade intermediária. No entanto, perdem suas melhores qualidades quando não se encontram nestas condições, pois podem inchar e dissolver ou desintegrar quando em contato com a água proveniente da alta umidade. Quando um produto apresenta alto teor de umidade o alimento se encontra com alta atividade de água na superfície. Portanto, a fim de garantir a melhor qualidade e aceitabilidade do produto sua atividade deve ser mantida baixa (Takele, 2015).

A aplicação de uma cobertura é feita segundo as características de cada alimento. Por exemplo, para um alimento rico em lipídios insaturados seria interessante que fosse aplicada uma cobertura resistente ao transporte de oxigênio. A mesma situação não se aplica às frutas e hortaliças que necessitam de certo grau de permeabilidade de oxigênio e dióxido de carbono para evitar a respiração anaeróbica, que causa certas desordens fisiológicas e perda da qualidade do produto (Oymaci, 2014).

Os filmes comestíveis são comumente usados e pesquisados quanto à sua aplicabilidade, principalmente em produtos cárneos, frutas e verduras pós-colheita. Podem ser utilizados inclusive quando estes se encontram congelados, suscetíveis à fragmentação ou desintegração durante o manuseio, reduzindo o escurecimento causado pelas injúrias das células da epiderme e outros danos como o encolhimento, conferindo uma melhor textura e aparência final do produto (Wang *et al.*, 2014).

3.1.1 Fécula de mandioca

Amplamente utilizado pela indústria alimentícia, de bens de consumo, química, farmacêutica, papelaria, de construção civil, têxtil e petrolífera, o amido é um carboidrato encontrado nos vegetais. Há uma grande representatividade do amido e seus derivados na nutrição humana, sendo ele responsável por cerca de 70% da energia consumida. Globalmente, do ponto de vista comercial, a extração do amido é realizada a partir de duas principais fontes: a primeira por cereais - como milho, arroz e trigo; e a segunda por raízes e tubérculos - como a mandioca e a batata. No Brasil, em virtude da alta disponibilidade do cereal, da facilidade para estocagem após a colheita, da melhor adequação às condições climáticas; do aproveitamento de praticamente todas as partes do grão (óleo, fibra, proteína e amido) e principalmente, pelo alto percentual de amido contido no grão, o milho é uma das fontes mais utilizadas. Outra fonte amplamente utilizada no país é a mandioca. No Brasil, os

amidos extraídos de tubérculos, raízes e rizomas são comumente denominados como fécula (Coativy *et al.*, 2015).

Estruturalmente, o amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose (ver Fig. 2a) e amilopectina (ver Fig. 2b). A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$, originando uma cadeia linear. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$, formando uma estrutura ramificada (Zhu, 2015).

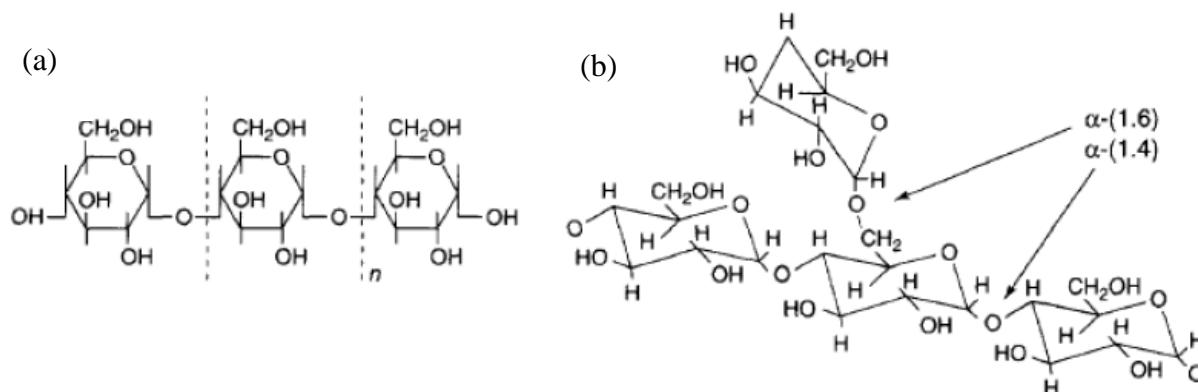


Figura 2 – (a) Estrutura da amilose [polímero linear composto por D-glicoses unidas em $\alpha(1-4)$] e (b) Estrutura da amilopectina [polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em $\alpha(1-4)$ e $\alpha(1-6)$].

Fonte: Zhu (2015)

As proporções em que estas estruturas aparecem diferem entre as diversas fontes, entre variedades de uma mesma espécie e, ainda, em uma mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta. Estas variações podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais diferenciadas, o que pode afetar sua utilização em alimentos ou aplicações industriais (Romero-Bastida *et al.*, 2016). A variação da espécie de amido mais estudada, bem como suas respectivas características intrínsecas é evidenciada na Tabela 1.

Tabela 1 – Mostra variações de amido com suas respectivas composição e temperatura de gelatinização.

Fonte	Teor de Amilose (%)	Teor de Amilopectina (%)	Temperatura de Gelatinização
Milho Dent	25	75	62-80°C
Milho Waxy (ceroso)	<1	>99	63-72°C
Mandioca	17	83	52-65°C
Batata	20	80	58-65°C
Trigo	25	75	52-85°C
Arroz	19	81	65-73°C

Fonte: Zhu (2015)

A compreensão da estrutura dos grânulos de amido é de extrema importância para o entendimento de suas propriedades físico-químicas, as quais determinam o comportamento do amido natural, nos mais diversos processos industriais a que normalmente são submetidos. As propriedades do amido abrangem as suas características físicas, químicas e funcionais, quanto à estrutura, forma, poder de inchamento, solubilidade e viscosidade estando muitas delas associadas entre si. Como exemplo tem-se a solubilidade do amido que é uma propriedade de extrema importância neste contexto, na medida em que as enzimas não atuam sobre o amido sólido, mas sim sobre o amido gelatinizado (Reddy *et al.*, 2013; Rhima *et al.*, 2013).

3.2 Elaboração de filmes biodegradáveis

Na literatura, os termos recobrimento (*coating*) e película (*filme*), são utilizados frequentemente como sinônimos, mas estritamente considera-se película comestível quando a mesma é pré-formada antes da sua aplicação, podendo ser utilizada para conter ou separar superfícies distintas. Por outro lado, o recobrimento comestível se forma diretamente sobre a superfície do alimento, sendo considerada parte integrante do produto final (Lavorgna *et al.*, 2010).

A elaboração de biofilmes envolve a utilização de diversos componentes, cada qual com sua finalidade específica. Tais formulações são constituídas de pelo menos um agente formador de filme (macromoléculas), solvente (água, metanol, etanol, acetona, entre outros), plastificante (glicerol, sorbitol, etc.) e agente ajustador de pH (Lavorgna *et al.*, 2010).

De acordo com o tipo de biopolímero utilizado (proteínas, polissacarídeos, lipídios) que compõe a película ou recobrimento, suas características e funções serão diferentes, já que estão ligadas à composição química e estrutural do mencionado biopolímero (Muller *et al.*, 2011). Vários materiais podem ser incorporados nos filmes comestíveis para melhorar suas propriedades mecânicas, de proteção, sensoriais ou nutricionais.

A influência de um aditivo nas propriedades do filme dependerá da concentração utilizada, da estrutura química, do seu grau de dispersão e da extensão desta interação com o polímero (Chivrac *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2011).

3.2.1 Plastificantes

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define plastificante como uma substância incorporada em um material com o intuito de melhorar a sua funcionalidade e

manuseio. Reduz a tensão de deformação, dureza, viscosidade, ao mesmo tempo em que aumentam a flexibilidade da cadeia do polímero e sua resistência à fratura a depender da concentração utilizada.

Das teorias que explicam o efeito da plastificação duas são particularmente úteis em se tratando de filmes comestíveis, a teoria gel e do volume livre. A teoria gel diz respeito à rígida estrutura tridimensional dos polímeros. As moléculas do plastificante ligam-se ao longo da estrutura do polímero, reduzindo a rigidez da estrutura por enfraquecer e/ou impedir ligações do tipo Van der Waals, pontes de hidrogênio, ligações covalentes, etc., além de facilitarem o movimento das moléculas do polímero, resultando em aumento da flexibilidade do gel. A teoria do volume livre trata da capacidade do plastificante em ocupar os espaços intermoleculares livres do polímero, o que também resulta em uma maior mobilidade do filme formado (Muller *et al.*, 2011).

A adição de plastificantes é necessária para melhorar a flexibilidade dos biofilmes. Diversos materiais plastificantes podem ser adicionados aos filmes, como os mono e oligossacarídeos (glicose, sacarose), lipídios (ácidos graxos saturados, monoglicerídeos e surfactantes) e os polióis (glicerol, sorbitol, eritritol). Destes, os polióis são os mais utilizados para filmes com polissacarídeos, melhorando sua flexibilidade pela redução das interações polímero-polímero (Chivrac *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2011).

A escolha do plastificante a ser adicionado aos filmes deve ser realizada de acordo com a compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizado, isto é, deve ser miscível ao solvente e polímero, de forma a evitar a separação prematura no decorrer do processo de secagem, causando uma diminuição na flexibilidade do filme. Os plastificantes, quando utilizados em quantidades muito pequenas, produzem o efeito denominado antiplastificante, o qual é atribuído a vários mecanismos tais como a redução do volume livre do polímero e a presença de moléculas plastificantes rígidas adjacentes aos grupos polares (Lavorigna *et al.*, 2010).

O plastificante interage com a matriz polimérica, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular, fenômeno também dependente das condições de armazenamento. Geralmente isto ocorre quando são empregadas quantidades abaixo de 20 g/100 g de matéria seca. Os plastificantes são geralmente adicionados na proporção de 10 a 60 g/100 g de matéria seca, dependendo do grau de rigidez do material (Chivrac *et al.*, 2010).

3.3 Material de reforço

3.3.1 Argila natural e modificada

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade, e quimicamente, são materiais de reforço/enchimento formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais (Oliveira *et al.*, 2016).

O tipo de argila que vem sendo muito estudado é a esmectita por ser um material constituído por um, ou mais, argilominerais e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos). Esses argilominerais são alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que inclui: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita, volconsoíta e caulinita (Silva *et al.*, 2016; Oliveira *et al.*, 2016).

Os argilominerais esmectíticos são argilas caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). Substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essas cargas negativas caracterizam as duas principais funcionalidades da argila que é o empilhamento das camadas de silicato e a capacidade de modificação superficial.

Por sua vez, o empilhamento das camadas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals e entre essas camadas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem os cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca iônica. A Figura 3 mostra a estrutura cristalina da montmorilonita constituinte principal das argilas esmectíticas (Barbosa *et al.*, 2012).

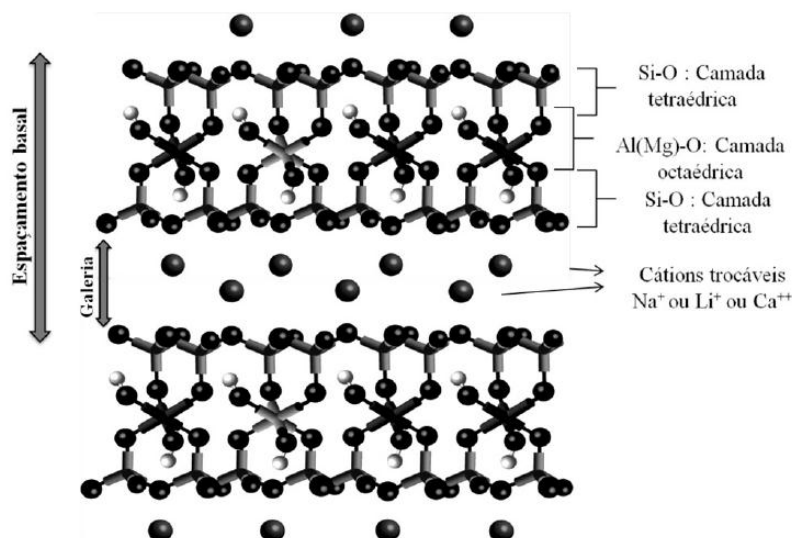


Figura 3 – Estrutura cristalina da montmorilonita.

Fonte: Barbosa *et al.* (2012)

O número total de cátions trocáveis que uma argila pode reter (quantidade de sua carga negativa) é chamado de capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. A capacidade de troca catiônica de argilas esmectíticas varia de 80 a 150 meq/100g (Huskić *et al.*, 2013).

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas por “bentonitas”. O nome “bentonita” é oriundo da descoberta de um depósito de argilas em camadas cretáceas, em 1898, com características tecnológicas particulares no Fort Benton, Wyoming, EUA. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência (Barbosa *et al.*, 2012).

As bentonitas apresentam um amplo uso industrial, sendo utilizadas, como viscosificantes em fluidos de perfuração, como adsorvente de moléculas orgânicas e de metais pesados em água contaminada e como material de reforço para filmes biopoliméricos visando o melhoramento de propriedades de barreira a vapor d’água, térmica, mecânica e etc. (Ferreira *et al.*, 2013).

As bentonitas contendo o sódio como cátion interlamelar são as mais utilizadas na indústria, mas pode vir a ser encontrada com outros tipos de cátions inorgânicos predominantes. Quando estes argilominerais são colocados em águas ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta (distância

basal (d_{001}). Nessas condições, os íons interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros íons por uma reação química estequiométrica (Liu *et al.*, 2014).

Argilas bentoníticas contendo cátion de troca podem ser modificadas com sais quaternários de amônio para obtenção do complexo: argila/composto orgânico, passando-a de hidrofílica para organofílica (Ferreira *et al.*, 2013). A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions inorgânicos e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. A Figura 4 mostra o aumento do distanciamento basal entre as camadas de silicato devido à presença do sal quaternário.

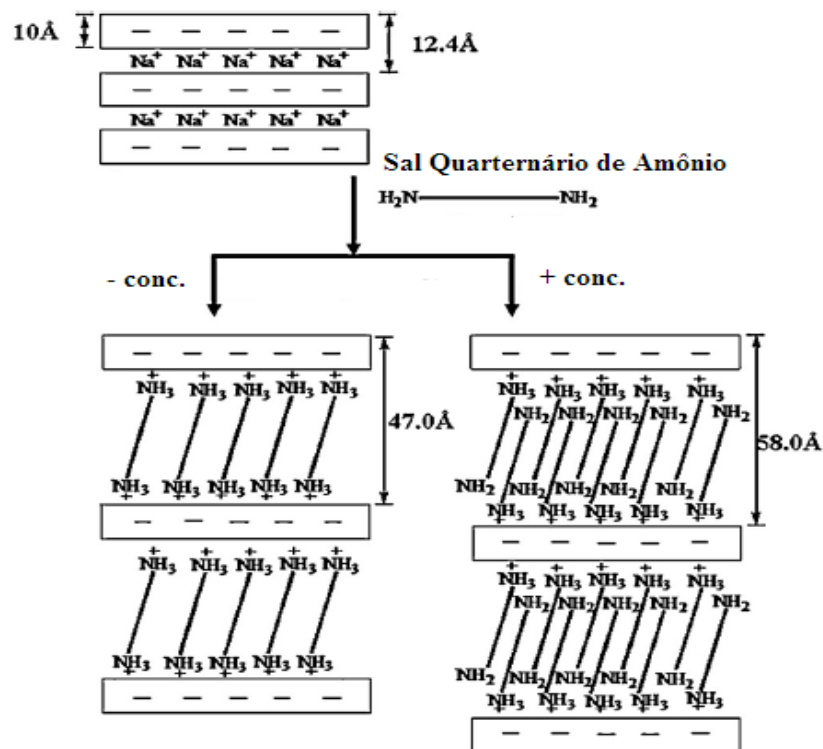


Figura 4 – Modificação de superfície de argila através da reação de troca iônica, substituindo os cátions de Na^+ com cátions do tensoativo.

Fonte: adaptado Chiu *et al.* (2014)

Este tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado. A preferência quanto ao uso de argilas esmectíticas para a síntese de complexos argila/compostos orgânicos deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais (Silva *et al.*, 2016).

A efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios X dos materiais organofílicos, observando-se o aumento da distância interplanar d_{001} , que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6 nm (dependendo da umidade da amostra) para valores situados geralmente entre 2,0 e 4,0 nm.

O valor da distância d_{001} vai variar com o comprimento da molécula e com o grau de inclinação que a mesma apresenta em relação ao plano ab do argilomineral (Priac *et al.*, 2014).

Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter molhante com materiais diversos. Além disso, os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com matrizes poliméricas ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica em nanocompósitos argila-polímero (Motawie *et al.*, 2014). O tipo de sal quaternário utilizado, a quantidade incorporada e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir grande parte das propriedades finais desses materiais.

3.4 Tensoativos

Tensoativo é um tipo de molécula que apresenta uma parte com característica apolar ligada a outra parte com característica polar. Dessa forma, esse tipo de molécula é polar e apolar ao mesmo tempo. A parte apolar de um tensoativo normalmente tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas) e a parte polar deve ser formada por alguns átomos que apresentem concentração de carga. (Daltin, 2011).

No presente estudo, a contribuição do tensoativo está na associação da argila com o meio, contribuindo para a argila se esfoliar e garantir um caráter de barreira no sistema aplicável, conseqüentemente, a bentonita no seu estado natural é carregada negativamente e passa a não interagir com meios orgânicos ou interagir pouco em meio hidrofílico por seu estado de compatibilização (Silva *et al.*, 2016).

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas. De fato, tem sido demonstrado que a substituição dos cátions trocáveis inorgânicos nas cavidades ou "galerias" da estrutura do silicato por tensoativos de alquilamônio pode compatibilizar a química da superfície da argila e da matriz polimérica. Porém, estes sais apresentam algumas limitações que os não iônicos não apresentam, tais como elevada resistência à degradação quando descartados no meio ambiente (Huskić *et al.*, 2013).

Nessa perspectiva, as argilas organofílicas produzidas com tensoativos não iônicos podem apresentar maior estabilidade térmica e química do que aquelas que contêm tensoativos iônicos. Além do mais, maiores espaçamentos basais e quantidades mais elevadas de carbono

pode ser obtido em bentonitas organofílicas usando tensoativos não iônicos (Ferreira *et al.*, 2013).

Por outro lado, os meios de dispersão orgânicos (tensoativos não iônicos) mais usados são aqueles com alto teor de hidrocarbonetos aromáticos, tais como a família dos alquilfenol e nonilfenol etoxilados, mas estes materiais são altamente poluentes, o que conduziu à procura de alternativas com níveis mais baixos de energia e aromáticos poluentes, como os biotensoativos (Barbosa *et al.*, 2012).

Os biotensoativos apresentam várias vantagens sobre os tensoativos sintéticos. Sua principal vantagem está relacionada com aceitação pelos consumidores, visto que são produtos ecologicamente corretos por ser biodegradáveis, apresentarem baixa toxicidade possibilitando também a produção a partir de recursos renováveis e de resíduos agroindustriais. Um exemplo é a família dos álcoois laurílicos etoxilados que são álcoois graxos alifáticos derivados de gorduras e óleos naturais (lipídios), originários de plantas, mas também sintetizados em animais e algas (Priac *et al.*, 2014).

No mais, fazendo uma comparação entre os tensoativos catiônicos e aniônicos quando utilizados como modificadores de argilominerais, tem-se que o aniônico tem melhor estabilidade térmica, mesmo que repellido da superfície do argilomineral devido à mesma carga negativa. No entanto, existem alguns estudos que afirmam que as espécies aniônicas penetram no espaço intercalar apenas se forem capazes de criar complexos de coordenação estáveis com cátions metálicos carregados positivamente ou na presença de solvente capaz de quebrar as forças de Van der Waals que mantém as camadas de silicato empilhadas (Liao *et al.*, 2016).

3.5 Compósitos e bionanocompósitos

Os compósitos podem ser definidos como materiais que contêm duas ou mais substâncias combinadas, que produzem um material com propriedades funcionais e estruturais diferentes daquelas de seus constituintes individuais. É uma classe de materiais heterogêneos e multifásicos, sendo que um dos componentes é descontínuo, denominado de estrutural ou de reforço, que fornece resistência ao material, e outro, que representa o meio de transferência desse esforço, denominado de matricial ou fase contínua (Kotal & Bhowmick, 2015).

Os compósitos polímero/argila foram muito estudados nos anos 60 e no começo dos anos 70; porém, só recentemente, no final da década de 80, que pesquisadores da *Toyota Central Laboratories*, descobriram a possibilidade de produzir nanoestruturas de um polímero e de

uma argila organofílica (Giannakas *et al.*, 2014). A nanotecnologia pode ser definida como a síntese, processamento, caracterização e utilização de materiais com dimensões da ordem de 0,1 a 100 nm, nos quais são apresentadas melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas (Huskić *et al.*, 2013).

Os nanocompósitos são, portanto, uma classe de materiais que apresentam propriedades muito superiores às dos compósitos poliméricos convencionais ou polímeros puros. Essas melhorias são alcançadas com uma fração de carga muito pequena ($\leq 5\%$ p/p) de silicato (Castillo *et al.*, 2015).

Os nanocompósitos de argila podem ser classificados em três categorias gerais: os intercalados, onde ocorre a inserção da matriz polimérica de forma regular entre as lamelas do mineral; os convencionais, onde o mineral age como um enchimento convencional; e os esfoliados ou delaminados, onde as camadas do mineral são esfoliadas na matriz polimérica contínua. Os esfoliados permitem a obtenção de propriedades melhores em relação aos intercalados, porque maximizam a interação polímero–mineral (Chen *et al.*, 2015). Os três tipos de nanocompósitos estão esquematizados na Figura 5.

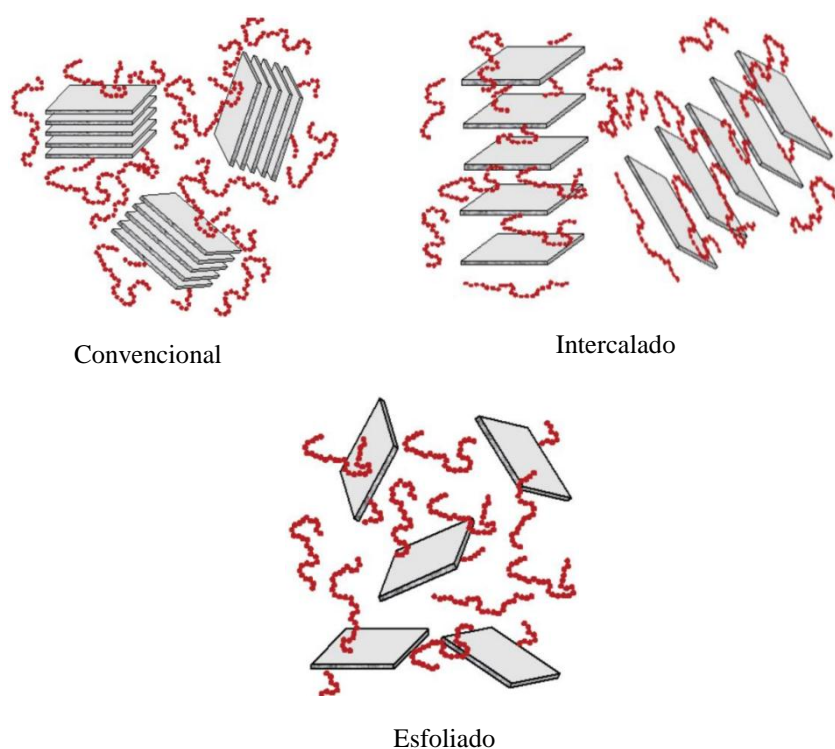


Figura 5 - Estruturas idealizadas para compósitos polímero-argila.

Fonte: Chiu *et al.* (2014)

Os reforços mais utilizados nos nanocompósitos são os silicatos lamelares naturais, argilas como a montmorilonita, hectorita e saponita. Os silicatos são naturalmente hidrofílicos, o que torna difícil a interação e a capacidade de mistura com matrizes poliméricas. Sendo assim, o

processo de troca iônica é frequentemente empregado para o desenvolvimento dos nanocompósitos. Argilas organofílicas apresentam compatibilização melhorada entre a argila e a matriz polimérica. O papel dos agentes de compatibilização é o de tornar fácil a dispersão do polímero na argila. Esses agentes são substâncias anfifílicas tais como os tensoativos, ou seja, os agentes de compatibilização têm grupos funcionais hidrofílicos e organofílicos. Atualmente, íons alquilamônio ($H_3N^+(CH_2)_nCOOH$) vêm sendo muito empregados porque podem substituir facilmente os cátions presentes nas camadas das argilas (Saber *et al.*, 2017).

Os nanocompósitos biodegradáveis, que consistem em polímeros biodegradáveis e silicatos (com modificação orgânica ou não), exibem frequentemente propriedades mecânicas e várias outras propriedades notavelmente melhoradas quando comparadas àquelas dos polímeros sozinhos (Chiu *et al.*, 2014). As melhorias geralmente incluem o módulo elástico elevado, maior resistência ao calor, maior resistência mecânica, baixa permeabilidade a gás e biodegradação aumentada dos polímeros biodegradáveis. A razão principal para essas propriedades, encontradas em compósitos de silicato em camadas organicamente modificadas, são as interações interfaciais mais fortes entre a matriz e o silicato, ao contrário dos compostos convencionais (Kotal & Bhowmick, 2015; Zhao *et al.*, 2017).

O grau de melhoria das propriedades depende do grau de intercalação/esfoliação do nanocompósito. Assim, a presença de partículas nanoestruturadas dispersa de maneira uniforme melhora as propriedades dos materiais. Essa melhoria revela-se na redução da permeabilidade a gases e no aumento da resistência a solventes, especialmente em embalagens. Uma justificativa para o decréscimo da permeabilidade em estruturas nanométricas sob forma lamelar seria a de que, quando elas estivessem dispersas no polímero, criariam uma espécie de labirinto, o que dificultaria a difusão de gases através do polímero. É muito provável que a fina dispersão de nanopartículas sob forma de placas aumente o percurso para o caminho da difusão do gás ou solvente (Kotal & Bhowmick, 2015; Chen *et al.*, 2015).

3.6 Técnicas de caracterização de material polimérico

3.6.1 Difração de raios X

A difração de raios-X é a principal técnica analítica utilizada na caracterização microestrutural de materiais, permitindo análises precisas e eficientes, sendo sua principal função a identificação de materiais cristalinos, possibilitando a obtenção de informações

importantes como a natureza química do material, seus parâmetros de rede, presença de defeitos na estrutura cristalina, assim como a determinação do tamanho dos cristalitos (Sena, 2016).

Quando um feixe de raios-X, com um determinado comprimento de onda, é incidido sobre um material sólido, os elétrons dos átomos localizados em certo plano cristalográfico absorvem a energia associada à radiação emitida e, posteriormente, emitem os fótons absorvidos, de maneira que a radiação incidida é difratada com o mesmo ângulo ao qual foi atingido pelo plano cristalográfico conforme mostrado na Figura 6. A intensidade da difração será dependente da densidade de elétrons contidos no plano atingido.

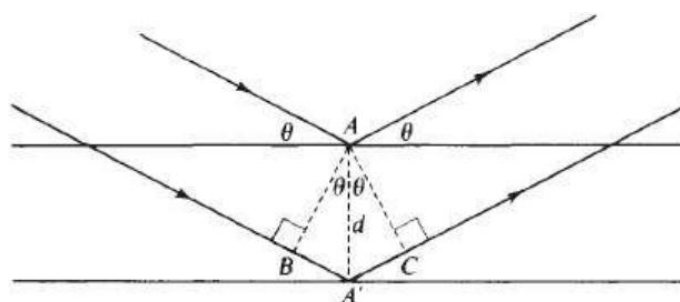


Figura 6 – Ilustração do fenômeno de difração de raios-x sobre um material cristalino.

Fonte: Sena (2016).

Quando o feixe de radiação é emitido sobre uma amostra sólida com átomos regularmente espaçados em um retículo cristalino, a Lei de Bragg descreve bem o espalhamento do mesmo, conforme é descrita na Equação 1.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Onde θ é o ângulo entre os planos reticulares e o feixe difratado, n é ordem de difração (número inteiro), λ o comprimento de onda da radiação e d o espaçamento interplanar.

Os raios-X difratados atingem um detector que permite a identificação do ângulo de incidência e da intensidade do feixe. Estes resultados são normalmente apresentados na forma de picos que constituem o difratograma (Sena, 2016). A partir do difratograma é possível identificar as fases presentes no material, comparando-se o perfil de difração com outros perfis contidos na literatura.

3.6.2 Espectroscopia no infravermelho

De maneira geral, as ligações químicas presentes em diferentes substâncias possuem frequências de vibração específicas, frequências estas, que estão relacionadas aos níveis de energia dos elétrons presentes na ligação.

Portanto, se uma molécula for alvo de uma radiação eletromagnética com frequência próxima da frequência de vibração específica de uma, ou várias, de suas ligações químicas, parte da energia da radiação será absorvida, o que irá gerar a vibração da molécula. Estes fenômenos são à base da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, de acordo com a sigla em Inglês).

Para medir a quantidade de energia absorvida, o espectrômetro de infravermelho emite um feixe de luz infravermelha e dividi-o em dois, de forma que um destes novos feixes incidirá diretamente no detector de luz infravermelha, e o outro irá incidir na amostra antes de se direcionar, através de um jogo de espelhos, para o detector. Com este artifício é possível quantificar a energia eventualmente absorvida pela amostra, sendo esta a resposta da técnica de espectroscopia de infravermelho (Moriyama, 2011).

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não transparente aos elétrons. O feixe de elétrons (elétrons primários) gerado por efeito termo iônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna ótica eletrônica sendo conduzido à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao focalizar um ponto da amostra gera sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto.

Para a garantia do livre caminho médio dos elétrons, é necessário um sistema de alto vácuo (933 - 1333 Pa) nas partes que compõem o equipamento. A interação do feixe de elétrons com a amostra gera uma variedade de sinais conforme pode ser observado na Figura 7. Na microscopia eletrônica de varredura para a obtenção da imagem são captados elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X característicos.

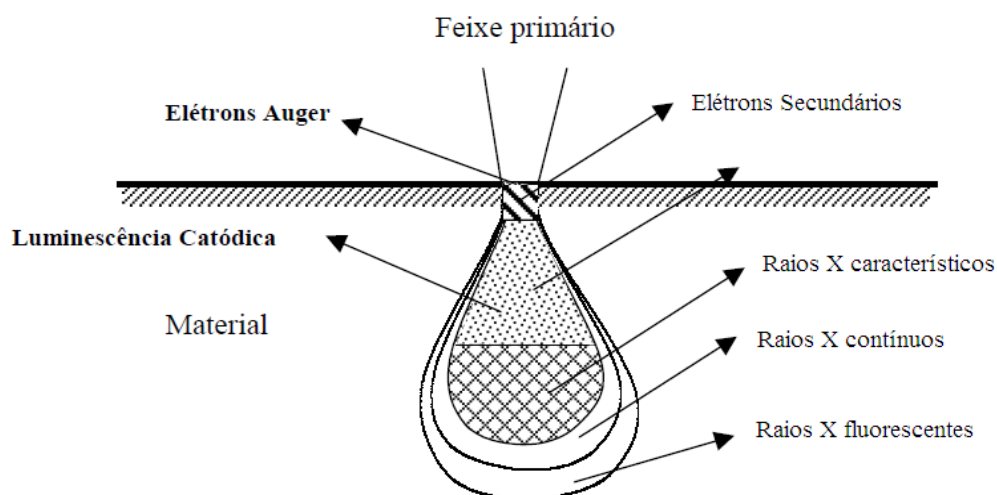


Figura 7 – Diagrama esquemático mostrando vários dos efeitos causados pela interação de um feixe de elétrons com um alvo sólido.

Fonte: Callister & Rethwisch (2016).

3.6.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato ou de molhabilidade representa o valor, em graus, que uma determinada substância líquida forma com a superfície, a exemplo, o ângulo formado de uma gota de água sobre a superfície de um filme. Os valores para os ângulos de contato dos filmes dependem da constituição do material, do tipo de solvente, da rugosidade do filme, entre outros (Oliveira, 2017). Para Kim *et al.* (2014), o ângulo de contato está correlacionado principalmente com a rugosidade da superfície dos biofilmes, e que este aumenta com o aumento da rugosidade.

Portanto, o método de ângulo de contato é utilizado para determinar a hidrófila superficial de filmes, já que quando se utiliza água ou outro solvente polar, o ângulo de contato irá aumentar com o aumento da hidrofobicidade da superfície. Com isso, baixo ângulo de contato ($<65^\circ$) indica um filme com superfície capaz de interagir em meio de alta umidade, entretanto, filmes com alto ângulo de contato ($> 65^\circ$) são característicos de superfícies de menor interação (Hosseini *et al.*, 2016).

O conceito de ângulo de contato, é ilustrado por uma pequena gota de líquido repousando sobre uma superfície plana, como mostra a Figura 8, nesta γ_s , γ_{LV} , e γ_{SL} são a energia de superfície do sólido, a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, e a energia da interface sólido – líquido, respectivamente.

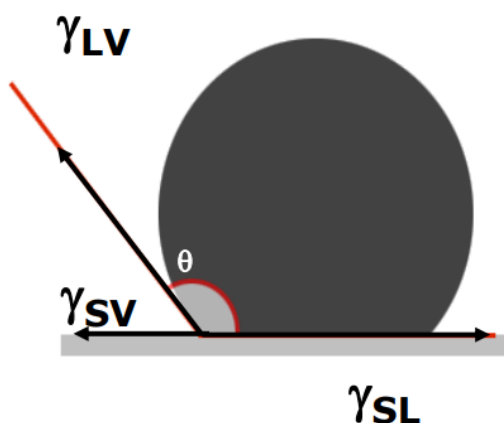


Figura 8 – Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície.

Fonte: adaptado Oliveira (2017)

Jaramilo *et al.* (2015) sintetizaram filmes de fécula de mandioca com incorporação de antioxidante e perceberam que essa incorporação alterou a natureza hidrofílica para hidrofóbica nos sistemas de permeabilidade ao vapor de água e da molhabilidade, sendo esses biofilmes, promissores como cobertura de alimentos, pois mostraram controlar a possível transferência de umidade do alimento para o ambiente ou vice-versa.

3.7 Formação dos filmes

Quando todos os constituintes necessários à formação do filme estão em solução, esta é chamada de solução filmogênica ou solução formadora de filme. Neste contexto, o processo de *casting* é uma das técnicas mais utilizadas na formação de filmes biopoliméricos. Essa técnica consiste em depositar um volume conhecido de solução filmogênica num suporte de área específica, que permite, entre outras coisas, controlar a espessura.

Oliveira (2017) avaliou que a produção de filmes pela técnica de *casting* é efetuada a partir de uma solução filmogênica e se dar por duas etapas: (I) solubilização da macromolécula em um solvente; nessa etapa é possível incorporar aditivos; (II) espalhamento da solução filmogênica em recipiente para uma posterior secagem.

3.8 Métodos de avaliação dos filmes

Os métodos utilizados para avaliação dos filmes são derivados dos métodos clássicos, aplicados aos materiais sintéticos, os quais sofreram adaptações em função das características dos biofilmes como, por exemplo, sua sensibilidade à umidade relativa e temperatura.

A funcionalidade e o desempenho dos filmes biodegradáveis dependem de suas propriedades ópticas, térmicas, mecânicas e de barreira, e essas características, por sua vez, são dependentes da composição do filme, do processo de formação e do alimento no qual serão aplicados (Nascimento, 2016).

3.8.1 Espessura

A espessura dos filmes depende do método utilizado na produção e a forma como este foi disposto nos moldes ou aplicados nos alimentos. De forma geral eles devem mostrar uma textura homogênea independentemente do método ou da finalidade de aplicação a fim de não acarretar problemas mecânicos e de conservação.

A espessura dos filmes é um importante parâmetro de medida. É usada na análise de outras propriedades como características mecânicas, permeabilidade ao vapor d'água e transparência. Takele (2015) relata que o aumento da espessura de biofilmes elaborados com gelatina provoca um aumento linear da força de ruptura do filme. Galus *et al.* (2015) justifica este resultado devido ao aumento da quantidade de matéria seca por superfície, o que implica em aumento de número de cadeias proteicas superficialmente e consequentemente do número de interações moleculares.

3.8.2 Propriedade ótica

Visualmente os filmes devem apresentar opacidade e coloração atrativas e que não se modifiquem com o passar do tempo, para que a aceitação do produto não seja prejudicada pelo tempo de armazenamento Ruiz-Hitzky *et al.* (2013).

A opacidade é a característica inerente aos materiais de não permitir a passagem de luz de forma significativa. Quando os raios de luz interagem com um material estes podem ser absorvidos, refletidos ou transmitidos. Uma substância opaca transmite pouca luz, em contramão absorve grande parte dela. É possível, portanto, conhecer a opacidade de um material, como os biofilmes produzidos, medindo sua capacidade em transmitir energia radiante, sua transmitância, ou sua capacidade em absorver esta energia, sua absorbância (Rastogi *et al.*, 2015).

A transparência e opacidade de um polímero estão relacionadas à sua morfologia ou estrutura química dependente da massa molecular do material. Filmes contendo materiais

lipídicos são mais opacos e, portanto, a proporção de lipídio usada deve ser controlada se a transparência for um fator determinante em sua aplicação.

3.8.3 Propriedade de barreira

As propriedades de barreira dos biofilmes usados em embalagens dependem do tipo de alimento ou produto no qual será empregado. A migração de vapor de água é um dos fatores que mais alteram a qualidade sensorial e a estabilidade durante a estocagem. Alterações ou redistribuição da umidade em produtos alimentícios podem limitar sua vida de prateleira acelerando reações químicas, físicas e enzimáticas que podem comprometer características como valor nutritivo, textura, aroma e outras propriedades organolépticas. A conservação dos alimentos deve ser feita através da utilização de embalagens que limitem as trocas entre os alimentos e o ambiente (Takele, 2015).

A permeabilidade dos filmes pode ser definida como a medida da transferência de um permeante de um lado de um filme para outro quando expostos a diferentes concentrações de permeante em um tempo determinado, onde são conhecidas a área de exposição do filme, sua espessura, umidade relativa e diferença de pressão parcial (Nascimento, 2016). A permeabilidade é comumente medida usando um método gravimétrico e gradiente de 100-0% de umidade relativa, da mesma forma como é medida para filmes sintéticos. Um filme é selado na abertura superior de um recipiente contendo um dessecante. O recipiente é disposto em uma câmara com temperatura e umidade relativa constante e conhecida. O ganho de peso no recipiente é registrado periodicamente registrando a taxa de transmissão de água através do filme, onde a umidade relativa é maior para aquele onde a umidade é menor, uma vez que o dessecante mantém a umidade relativa baixa e constante dentro do recipiente (Ugalde, 2014).

A transferência de gases e vapores pode ocorrer por meio de dois mecanismos: difusão ativa ou molecular e difusão capilar. A difusão capilar ocorre predominantemente em materiais porosos ou que possuem imperfeições. A difusão ativa se deve a solubilidade do gás no filme, em seguida ocorre difusão através do filme e por último sua liberação no lado oposto do filme (Wang *et al.*, 2014).

O processo de difusão depende do tamanho, formato e polaridade das moléculas penetrantes e do movimento segmentado da cadeia polimérica na matriz do filme. Entre os fatores que afetam os movimentos das cadeias poliméricas estão às forças atrativas intermoleculares como pontes de hidrogênio e interações de Van der Waals, grau de interação molecular e taxa de cristalização (Ugalde, 2014).

Filmes proteicos geralmente apresentam barreira de vapor de água reduzida. A permeabilidade diminui com o aumento da hidrofobicidade da matriz. A adição de substâncias hidrofóbicas em uma solução filmogênica de origem proteica aumenta a propriedade de barreira ao vapor d'água, já que as proteínas são parcialmente imobilizadas na interface devido às partículas lipídicas emulsionadas, o que faz com que as cadeias poliméricas tenham menor mobilidade, conseqüentemente a difusividade da água através da proteína interfacial diminui e, portanto, a permeabilidade ao vapor d'água é reduzida (Rastogi *et al.*, 2015).

3.8.4 Propriedades mecânicas

Os filmes devem possuir propriedades mecânicas adequadas à sua finalidade, resistência à ruptura e à abrasão, a fim de que o alimento seja protegido sem que sua qualidade seja reduzida por motivos de manuseio e armazenamento. Deve ainda possuir a flexibilidade necessária à adaptação a eventuais deformações dos alimentos sem que estes sofram danos mecânicos (Introzzi, 2012).

As propriedades mecânicas de um biofilme são importantes na caracterização uma vez que estas são determinantes na aplicação do filme. Entre as propriedades a serem observadas a resistência à tração e a alongação máxima são as mais estudadas. A resistência à tração é a tensão máxima suportada pelo filme até o momento de ruptura. Alongação é a medida da habilidade que o filme possui em se distender e pode ser considerada a característica que avalia a habilidade do filme em deformar antes que ocorra sua ruptura. Filmes com valores de alongação baixos são quebradiços (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2013).

As propriedades mecânicas são diretamente afetadas pela formulação e as condições de obtenção do filme, ou seja, a natureza da matriz filmogênica e a coesão da matriz polimérica, que por sua vez estão relacionadas com a distribuição e concentrações intermoleculares e intramoleculares na estrutura filmogênica.

Filmes preparados à base de hidrocolóides possuem elevada resistência, já os filmes produzidos à base de lipídios possuem baixa resistência. Alguns lipídios podem ser adicionados a filmes para aumentar a flexibilidade, pois são capazes de diminuir as forças intermoleculares entre as moléculas de polímeros vizinhas. No entanto esta prática tem a desvantagem de aumentar a permeabilidade de gases do filme (Takele, 2015).

3.8.5 Propriedades térmicas

Análise térmica representa um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura e do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Com base nesta definição três critérios devem ser considerados para que a técnica seja considerada termoanalítica, primeiro que uma propriedade física deve ser medida, segundo, que a medida deve ser expressa em função da temperatura e, por último, que a medida deve ser realizada com um programa controlado de temperatura (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2013; Nascimento, 2016).

A termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica, na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento da desidratação e de reações de oxidação, combustão, decomposição, etc. (Takele, 2015).

Em materiais poliméricos, a TGA tem sido largamente utilizada para avaliação da estabilidade térmica, determinação do conteúdo de umidade e aditivos, estudos de cinética de degradação, análise de sistemas de copolímeros, estabilidade à oxidação e temperaturas de degradação (Introzzi, 2012).

3.9 Estado da arte

Neste item, serão abordados os trabalhos na área de caracterização de argilas modificadas e de filmes e coberturas, a fim de apresentar resultados sólidos de pesquisas anteriores que motivaram a ideia do presente estudo, bem como deram o respaldo aos resultados obtidos.

Yuan *et al.* (2016), propôs a modificação superficial da argila na presença da mistura sinérgica de tensoativos catiônicos e aniônicos, no intuito de aumentar o grau de distanciamento basal das camadas de silicato tradicionalmente observado na presença do tensoativo catiônico. O estudo propôs um mecanismo com dois caminhos possíveis para obter o aumento do distanciamento basal, ambos iniciados com a intercalação do tensoativo catiônico por entre as camadas lamelares da argila o que favoreceu a agregação do tensoativo

aniônico no primeiro caminho, porém este apresentou um aumento do distanciamento menor quando comparado ao segundo caminho que teve a agregação sinérgica do tensoativo catiônico e aniônico. O esquema do mecanismo é mostrado na Figura 9.

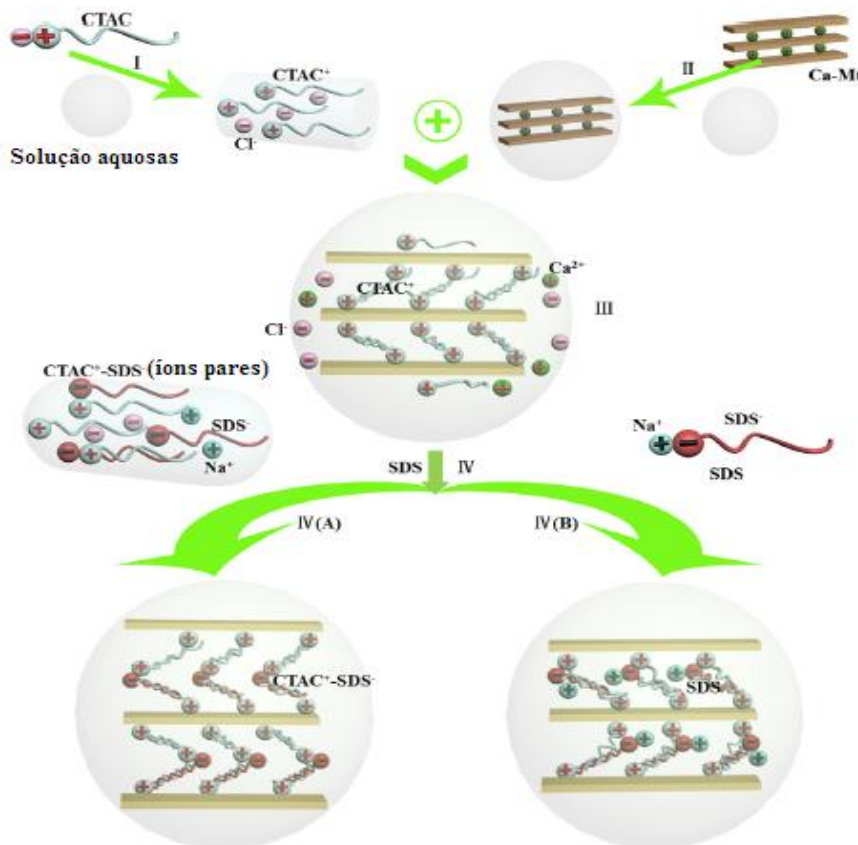


Figura 9 – Mecanismo de intercalação da argila montmorilonita na presença de tensoativos catiônicos e aniônicos.

Fonte: Yuan *et al.* (2016)

Fu *et al.* (2015), estudou a influência que modificadores sinérgicamente combinados entre tensoativos catiônicos e não iônicos poderiam acarretar na superfície da argila bentonita, sendo observado que a combinação dos tensoativos resultou numa estruturação interna por entre as camadas de silicato mais ordenada em relação a intercalação observada na presença dos tensoativos individualmente, embora apresenta-se um distanciamento basal menor. Este resultado propiciou na formação de um modificador que aumentou a resistência ao calor e melhorou a compatibilidade da argila com o meio.

Zhuang *et al.* (2015), estudou a influência que modificadores sinérgicos combinados entre tensoativos aniônicos e não iônicos poderiam acarretar na superfície da argila bentonita, sendo observado que a combinação dos tensoativos aumentou o grau de distanciamento das camadas de silicato em relação a modificação somente do tensoativo aniônico, bem como aumentou a

hidrofobicidade da superfície da argila. O modificador sinérgico teve melhor estabilidade térmica do que a modificação convencional na presença do tensoativo catiônico. O mecanismo de modificação superficial proposto evidencia que o tensoativo não iônico por apresentar alto BLH quebra com sua parte hidrofílica as forças de van der Waals que mantêm as camadas de silicatos compatibilizadas, e com a parte hidrofóbica fornece um ambiente compatível para o tensoativo aniônico se agregar aumentando assim o distanciamento basal. O esquema do mecanismo é mostrado na Figura 10.

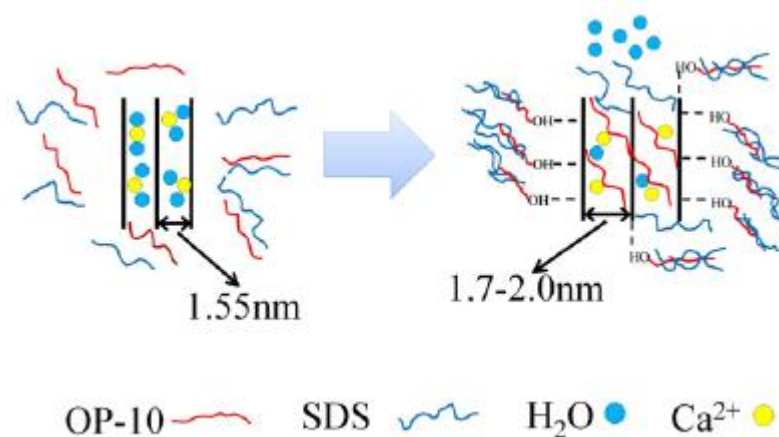


Figura 10 – Mecanismo de intercalação de tensoativos aniônicos e não iônicos na região interlamelar da montmorilonita.

Fonte: Zhuang *et al.* (2015)

Wu *et al.* (2017), estudaram a influência das estruturas e propriedades dos tensoativos não iônicos sobre as estruturas e propriedades da montmorilonita, e percebeu que ao modificar a montmorilonita com três tensoativos não iônicos em diferentes graus de BLH, os tensoativos com menor BLH não conseguiram intercalar por entre as camadas de silicato da montmorilonita por ter carácter lipofílico, e não ser assim compatível com a estrutura do argilomineral, já o tensoativo de elevado BLH aumentou o distanciamento basal das camadas de silicato por apresentar um carácter hidrofílico responsável em quebrar as forças que as compatibiliza, com isso o tensoativo é deslocada para o interior das camadas acarretando no aumento do distanciamento basal devido ao volume dos grupos funcionais. O esquema do mecanismo é mostrado na Figura 11.

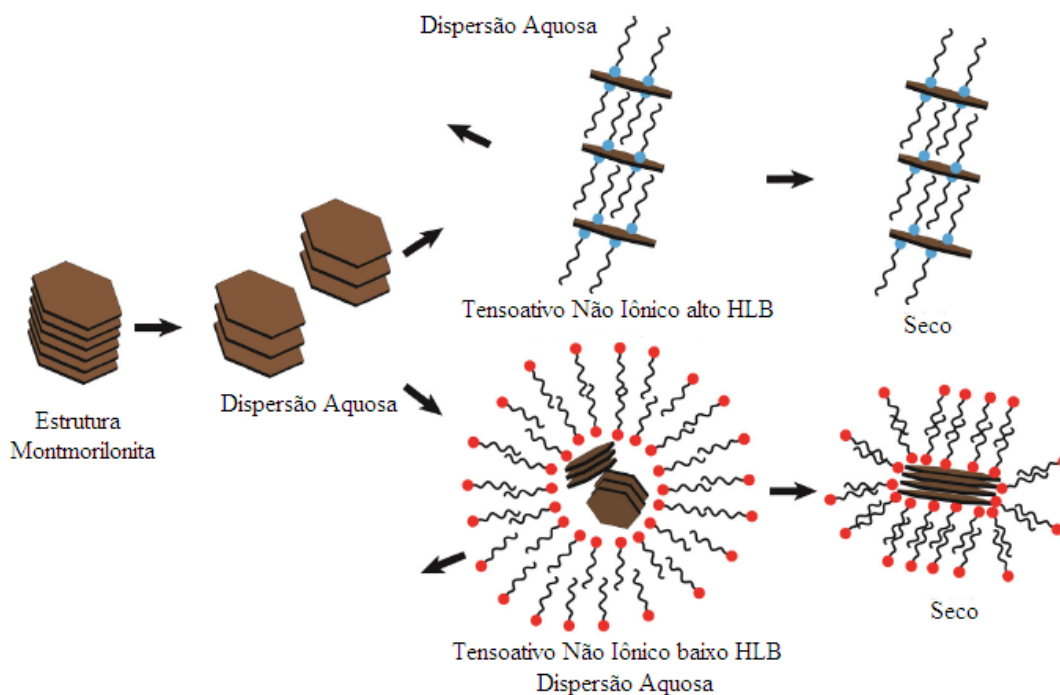


Figura 11 – Mecanismo de intercalação dos tensoativos não iônicos nas camadas de silicato.

Fonte: Wu *et al.* (2017)

Liao *et al.* (2016), propôs uma modificação da argila montmorilonita na presença sinérgica de três tipos de tensoativos sendo estes aniônico, catiônico e não iônico. Foi observado um aumento sequencial do distanciamento basal entre as camadas de silicato, da presença somente do tensoativo catiônico até a presença combinada de tensoativos catiônicos e aniônicos, quanto à argila modificada pela presença dos três tensoativos percebeu-se uma redução do distanciamento basal entre as camadas de silicato, onde se concluiu que o baixo BLH do tensoativo não iônico influenciou a não intercalação do tensoativo por entre as camadas de silicato. O esquema do mecanismo é mostrado na Figura 12.

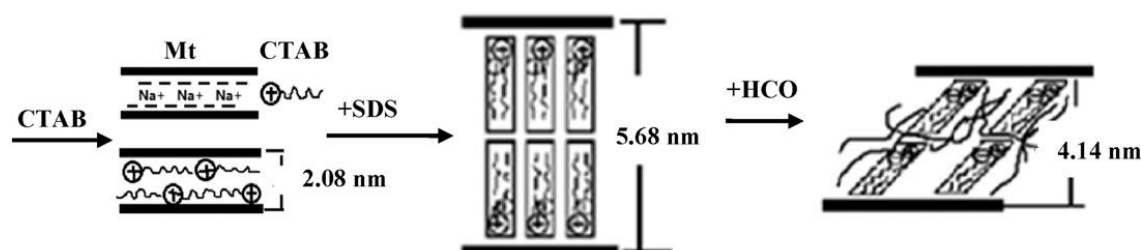


Figura 12 – Ilustra o mecanismo de intercalação sequencial de tensoativos iônicos e não iônicos.

Fonte: Liao *et al.* (2016)

Matsuda *et al.* (2013), propuseram desenvolver embalagens biodegradáveis de fécula de mandioca e argila montmorilonita modificada com um sal quaternário de amônio visando estudar os efeitos desse material de reforço nas propriedades microestruturais, físico-química e mecânica das embalagens. Com efeito, a adição de argila a matriz de fécula originou embalagens com capacidade de absorção de água diminuídas. As amostras fabricadas exclusivamente com fécula apresentaram maior absorção de água. O ponto de ruptura das embalagens aumentou significativamente com a adição das argilas. A presença da argila modificada resultou em uma dispersão satisfatória, o que levou à formação de uma estrutura esfoliada. Portanto, as embalagens fabricadas neste estudo representam uma opção de embalagens alternativa para alimentos com baixo teor de água.

Gao *et al.* (2014), mostram em seu estudo que os grupos funcionais de sais de amônio quaternário apresentaram efeito significativo na mudança das propriedades físico-químicas da argila montmorilonita e dos filmes nanocompósitos a base de amido. A maior resistência à tração, melhor estabilidade térmica e a menor PVA foi obtida no filme nanocompósito de amido na presença da argila modificada com o sal de maior cadeia carbônica. Por fim, este estudo demonstra que argilas modificadas poderiam ser bem compatíveis com a estrutura do amido formando filmes nanocompósitos de alto desempenho.

Saurabh *et al.* (2015), preparam em seu estudo filmes bionanocompósitos utilizando goma de guar como biopolímero e duas argilas organicamente modificada como material de reforço (Nanofil 116 e Closite 20A). A incorporação da argila na matriz biopolimérica melhorou significativamente as propriedades mecânicas do filme original. A PVA diminuiu significativamente mesmo com a incorporação de pequenas quantidades das duas argilas nos filmes. Assim, o tipo e o conteúdo da incorporação de argilas durante o desenvolvimento de filmes tiveram efeito significativo nas propriedades mecânicas e de barreira dos bionanocompósitos a base de goma de guar.

Qi *et al.* (2016), estudaram filmes a base de goma camelina apresentando a argila organofilizada como material de reforço. Os resultados revelaram que a estrutura de intercalação da organoargila na matriz da goma de camelina foi formada por ligação de hidrogênio, e que contribuiu para melhores propriedades mecânicas e de barreira do filme de camelina original. A organoargila melhorou as propriedades de barreira, mas a transparência do filme diminuiu ligeiramente. O bionanocompósito formado mostrou-se como uma excelente aplicação potencial de materiais de embalagem de alimentos ambientalmente sustentáveis.

Monteiro *et al.* (2017), investigaram o melhoramento das propriedades de barreira ao vapor d'água, mecânica e térmica dos filmes de fécula de mandioca a partir da adição da argila tanto no seu estado modificado quanto natural. A argila natural não apresentou compatibilidade ao filme de fécula resultando na formação de um nanocompósito intercalado, já a argila modificada propiciou a formação de um nanocompósito esfoliado sendo ambas as situações caracterizadas. Foi possível observar que os nanocompósitos a base de argila modificada contribuiu de modo mais eficaz ao melhoramento da estabilidade térmica da fécula. A análise mecânica, em geral, mostrou que a argila aumentou a resistência à tração e a elasticidade, e diminuiu a capacidade de deformação dos filmes de fécula de mandioca, sendo na presença da argila modificada o melhor resultado observado. O nanocompósito de fécula e argila modificada foi considerado a melhor membrana de barreira ao vapor d'água, apresentando a menor permeabilidade ao vapor d'água. Os valores da transparência dos nanocompósitos de fécula e argila natural ou modificada não diferiram significativamente do valor apresentado pelo filme de fécula e podem ser considerados transparentes.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4. Materiais e métodos

A parte experimental foi realizada em duas etapas:

Etapa 1: Modificação e caracterização da argila bentonita.

Etapa 2: Obtenção, caracterização e análise das propriedades físico-químicas de filmes a base de fécula de mandioca e argila bentonita natural ou modificada.

4.1 Material

4.1.1 Reagentes

Nesse trabalho foram utilizados os seguintes reagentes:

- Fécula de mandioca, fornecida pela Indústria Primícias do Brasil, Macaíba, RN, Brasil;
- Argila bentonita cálcica (Bent-Ca) (ver Tabela 2), fornecida gentilmente pela Armil Mineração Nordeste (AMN), Parelhas, RN, Brasil;
- Tensoativo catiônico: brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) de fórmula molecular $C_{19}H_{42}BrN$, fornecido pela Proquímios;
- Tensoativo aniônico: dodecil sulfato de sódio (SDS) de fórmula molecular $NaC_{12}H_{25}SO_4$, fornecido pela Oxiteno;
- Tensoativo não iônico: álcool laurílico etoxilado (ALEO) com número de óxido de eteno igual a 23, fornecido pela Oxiteno;
- Plastificante: glicerol, com a denominação de glicerina P.A, de fórmula molecular $C_3H_5(OH)_3$, fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA.

4.1.2 Equipamentos

- Agitador magnético com aquecimento (Modelo Luca-0851 – Lucadema Científica LTDA ME);
- Analisador de potencial zeta da marca Brookhaven, modelo ZETAPLUS;
- Analisador TGA, modelo TG209F1, (Shimadzu Corp. Tóquio, Japão);

- Aparelho para determinação de ângulo de contato, desenvolvido no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) no Centro de Integração Tecnológica do Semi-Árido da Universidade Federal Rural do Semi-Árido;
- Balança analítica Marte, Modelo AY220 (Minas Gerais, Brasil);
- Banho ultrassônico, Modelo Q3350, – (Quimis Aparelhos Científicos LTDA);
- Colorímetro, modelo CR 10, (Minolta);
- Dessecador com células de permeação;
- Detector EDX-7000 da Shimadzu com faixa de medição de sódio a urânio;
- Difrátômetro Bruker D2 Phaser, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) com filtro de Ni e detector Lynxeye;
- Espectrômetro BRUKER, modelo FT-IR VERTEX 70;
- Máquina de Ensaio mecânicos, DL5000/10000 Série EMIC 23, (EMIC, Paraná, Brasil);
- Micrômetro Mitutoyo, Modelo MDC-25M, (MFG / Japão);
- Microscópio de força atômica da marca Shimadzu, Modelo SPM-9700;
- Microscópio de bancada da marca HITACHI modelo TM 3000;
- Microscópio Olympus BX52, equipado com uma câmara Olympus C5050Z;
- Medidor de pH, Modelo Tec-3MP (Tecnal Equipamentos para Laboratório LTDA);

4.2 Argila bentonita

4.2.1 Determinação da capacidade de troca iônica – (CTC)

A capacidade de troca catiônica da Bent-Ca foi determinada pelo método de adsorção do azul de metileno, conforme norma ASTM – C837 09. Inicialmente foi adicionado 2g de Bent-Ca em um Becker de 600 mL que continha 300 mL de água destilada. A mistura foi agitada em agitador magnético até que a Bent-Ca se dispersasse uniformemente. O pH da mistura foi mantido em meio ácido entre 2,5 e 3,8 sendo a regulação deste feita com uma solução diluída de ácido sulfúrico. Por titulação, foi adicionado a mistura 25mL da solução de azul de metileno (0,01N), mantendo-a em agitação por mais 2 min. Em seguida, foi removida uma gota da pasta de argila e colocada sobre um papel filtro. O ponto de capacidade máxima de troca da Bent-Ca foi determinado quando em 150mL de volume titulado da solução de azul de metileno se observou na gota sobre o papel uma área azulada referente ao excesso de corante ao redor do núcleo de argila (ver Fig. 13).

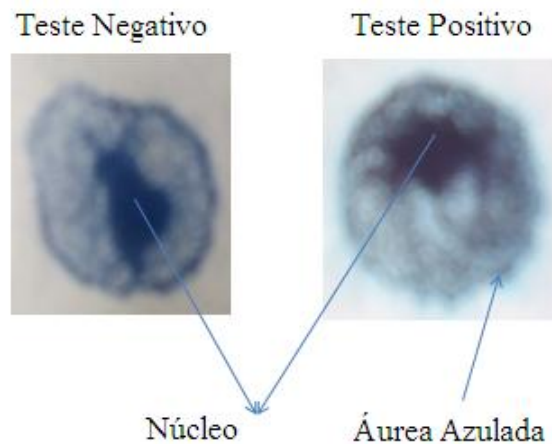


Figura 13 – Mostra a borda azulada ao redor da gota de argila fazendo referencia ao ponto de CTC máxima da Bent-Ca.

A Equação 2 mostra como foi calculado a capacidade de troca iônica da Bent-Ca.

$$CTC = \frac{V.C.100}{M} \quad (2)$$

Onde: V é volume titulado da solução do azul de metileno; C é a concentração da solução de azul de metileno; M é a massa de argila.

4.2.2 Modificação Superficial

Três organofilizações na Bent-Ca foram preparadas distintamente por três modificações superficiais: a primeira foi denominada por OBent-I na presença do CTAB (1,0 CTC), a segunda denominada por OBent-II decorrente da presença sinérgica do CTAB (1,0 CTC) + SDS (0,2 CTC) e a terceira denominada por OBent-III pela presença sinérgica do CTAB (1,0 CTC) + SDS (0,2 CTC) + ALEO (0,2 CTC). Cada modificação química superficial na argila bentonita foi determinada pela metodologia proposta por Liao *et al.* (2016), onde o percentual de cada tensoativo em 100mL de água destilada foi estabelecido para cada modificação em relação a capacidade de troca iônica da Bent-Ca.

A dispersão da bentonita foi de 6% (em peso) em cada sistema. Para isso, 6g de bentonita e 94g de água destilada foram misturados e agitados durante 30min a 80°C em um termoagitador. Em cada sistema o procedimento anterior continuou por mais 2h após a adição das soluções de tensoativos, sendo posteriormente utilizado um banho termostático para dispersar as partículas na mistura. Por fim, cada mistura foi filtrada e lavada para a retirada do

excesso de sal. O material retido na filtração foi levado à estufa a 60°C e mantido por 24 horas. Depois de secos, foram macerados com almofariz e pistilo, e em seguida, peneirados em peneira ABNT nº 200 ($\varphi = 0,074$ mm).

As modificações foram realizadas no Laboratório do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. A Figura 14 mostra o fluxograma das etapas de organofilização da Bent-Ca para cada modificação.

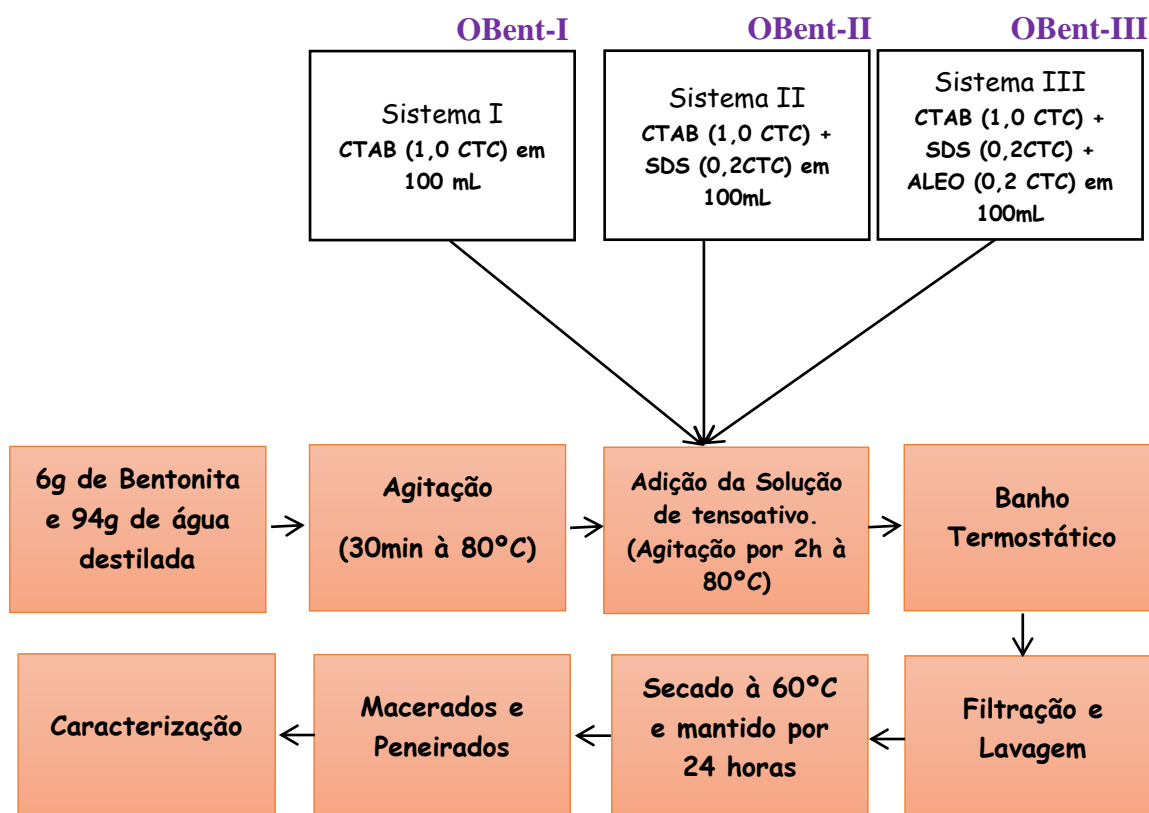


Figura 14 – Fluxograma das etapas de cada modificação efetuada na Bent-Ca.

4.2.3 Caracterização

As argilas bentonita natural (Bent-Ca) e modificadas (OBent-I, OBent-II e OBent-III) foram caracterizadas por DRX, FTIR, MEV, EDS, AC, ZETA, teste de inchaço e TGA para estudo da aplicabilidade destas como material de reforço ao filme biopolimérico.

4.2.3.1 Difração de Raios X – DRX

As análises de difração de raios X foram feitas sobre a Bent-Ca e em cada OBent no intuito de investigar a intercalação do modificador orgânico por entre as camadas de silicato que

compõe a argila bentonita. Assim, as análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker D2 Phaser, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) com filtro de Ni e detector Lynxeye. A taxa de varredura foi de 0,01°/s para um intervalo em 2θ de 2° a 10° com corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Usando HighScore Plus Version 3.0e. O refinamento de Rietveld dos dados de difração foi empregado utilizando o software Maud (versão 2.55). As análises foram realizadas no Laboratório de Peneiras Moleculares do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.2.3.2 Transformada de Fourier por Radiação Infravermelha – FTIR

A análise de FTIR foi realizada para investigar o grau de adsorção superficial dos modificadores orgânicos à Bent-Ca. Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos com um espectrômetro BRUKER, modelo FT-IR VERTEX 70, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e número de scans 16. As amostras foram caracterizadas diretamente por reflectância total atenuada, sem nenhum tipo de preparação. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação do Departamento de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As análises de MEV foram feitas nas amostras de Bent-Ca e em cada OBent com a finalidade de visualizar a esfoliação das camadas de silicato pela modificação superficial realizada em cada caso. As micrografias foram realizadas em microscópio de bancada da marca HITACHI modelo TM 3000 com detector *High-sensitivity* semicondutor *back scattered electron detector*, com magnificação de 15000x operando em aceleração de voltagem de 15 kV com filamento de tungstênio. O pó das amostras foi adicionado em *stubs* de alumínio e analisados.

As análises de EDS foram realizadas nas amostras de Bent-Ca e em cada OBent para comprovar, por quantificação elementar, a adsorção do modificador orgânico na região interlamelar da argila bentonita através de troca iônica. Para a quantificação das amostras foi utilizado equipamento com detector EDX-7000 da Shimadzu com faixa de medição de sódio a urânio.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.2.3.4 Ângulo de Contato – AC

Os testes de ângulo de contato foram realizados para indicar as propriedades de superfície da Bent-Ca antes e depois da modificação sequencial. As medidas de ângulo de contato são baseadas na técnica da gota sésil, de acordo com Boinovich *et al.* (2014). O aparato é composto por uma base móvel com porta-amostra, uma câmera (VP 540 s, Intelbras) e uma fonte de luz (ver Figura 15). A metodologia de cálculo do ângulo baseou-se nas imagens formadas pela interseção do líquido-sólido. Sobre cada amostra foi gotejado 0,05 mL de água destilada, e esperado 5 segundos para a captura da imagem. O software utilizado para calcular o ângulo de contato foi o SurfTens 4.5. As análises foram realizadas no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma do Departamento de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi – Árido.

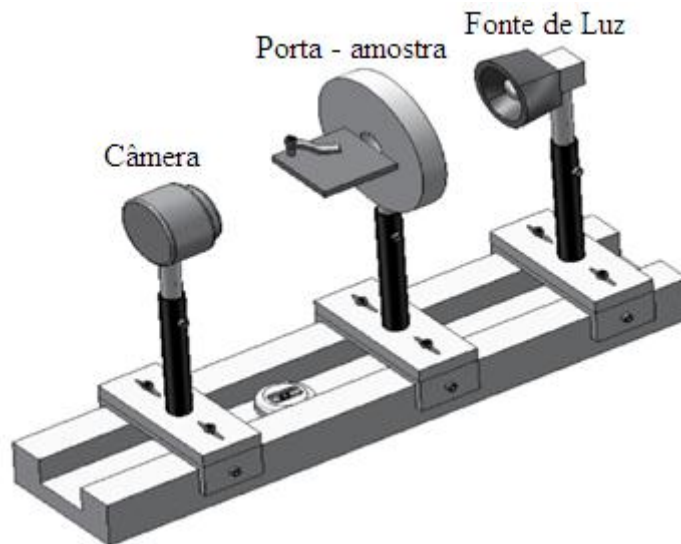


Figura 15 – Esquema ilustrativo do goniômetro usado para as medidas de ângulos de contato.

Fonte: Callister & Rethwisch (2016).

4.2.3.5 Potencial Zeta

O potencial zeta foi realizado para investigar as mudanças da carga superficial da Bent-Ca com a adsorção do tensoativo, e assim comprovar a tendência do material de reforço em se

estabilizar com o meio. As análises foram feitas em um analisador de potencial zeta da marca Brookhaven, modelo ZETAPLUS seguindo metodologia proposta por Wu *et al.* (2017). Com efeito, as amostras foram preparadas por dispersão do pó em água destilada. As análises foram realizadas no Laboratório do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.2.3.6 Teste de inchaço de Foster

O teste de inchaço realizado na Bent-Ca e em cada OBent foi estabelecido no intuito de evidenciar o grau de afinidade da argila com o meio polar ou apolar. O inchamento foi testado de acordo com a norma ASTM D5890-11, sendo utilizados como solvente polar e apolar, respectivamente, o álcool isopropílico e o óleo mineral. O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1g de argila em 50mL do solvente contido em proveta de 100mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação). As análises foram realizadas no Laboratório do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.2.3.7 Análises Termogravimétricas – TGA

A análise termogravimétrica feita na Bent-Ca e em cada OBent foi realizada para investigar o grau de estabilidade térmica de cada amostra. Foi utilizado para a análise um analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo, modelo TG209F1 Libra e fabricante NETZSCH. Todos os ensaios foram realizados obedecendo aos seguintes parâmetros: cadinho de alumina; gás de purga de nitrogênio; vazão do gás de purga de 50mL/min; razão de aquecimento de 10°C/min; temperatura final de 900°C e massa de amostra de 4mg. As análises foram realizadas no Laboratório da Central Analítica de Análise Térmica do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.3 Filmes de fécula de mandioca e argila bentonita natural ou modificada

4.3.1 Obtenção dos filmes

O filme foi preparado de acordo com a metodologia proposta por Cyras et al. (2008). Foram preparadas cinco soluções contendo cada 70 mL de água destilada, 5g de fécula de mandioca e 30% m/m de glicerol em relação à massa de fécula. As soluções foram aquecidas à 70°C durante 15min até completa homogeneização.

Em paralelo, foram preparadas quatro misturas distintas de 30 mL, contendo em água destilada, respectivamente: Bent-Ca, OBent-I, OBent-II e OBent-III. As misturas foram colocadas em banho ultrassônico à temperatura ambiente, 25°C. A quantidade de argila está relacionada a 5% em massa seca de biopolímero.

As soluções de fécula e as respectivas misturas de argila foram homogeneizadas formando quatro soluções filmogênicas. Para obtenção do filme controle desprezou-se a etapa da adição de argila, sendo esta solução filmogênica constituída somente de fécula, glicerol e água destilada. As cinco soluções filmogênicas finais foram colocadas em banho ultrassônico durante 30min, para facilitar a dissolução.

Cada solução formada foi utilizada para a moldagem de películas, onde 40 mL de solução filmogênica foram vertidos sobre uma placa de plástico com o raio de 7,5 cm. As placas foram mantidas a 25°C durante 36 h. Os cinco filmes obtidos seguindo o procedimento descrito foram denominados como: Controle (fécula + glicerol + água), FB (fécula + glicerol + Bent-Ca + água), FOBI (fécula + glicerol + OBent-I + água), FOBII (fécula + glicerol + OBent-II + água) e FOBIII (fécula + glicerol + OBent-III + água).

Os filmes foram preparados no Laboratório de Processos Químicos do Departamento de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Semi-Árido. A Figura 16 mostra o fluxograma das etapas de preparação dos filmes.

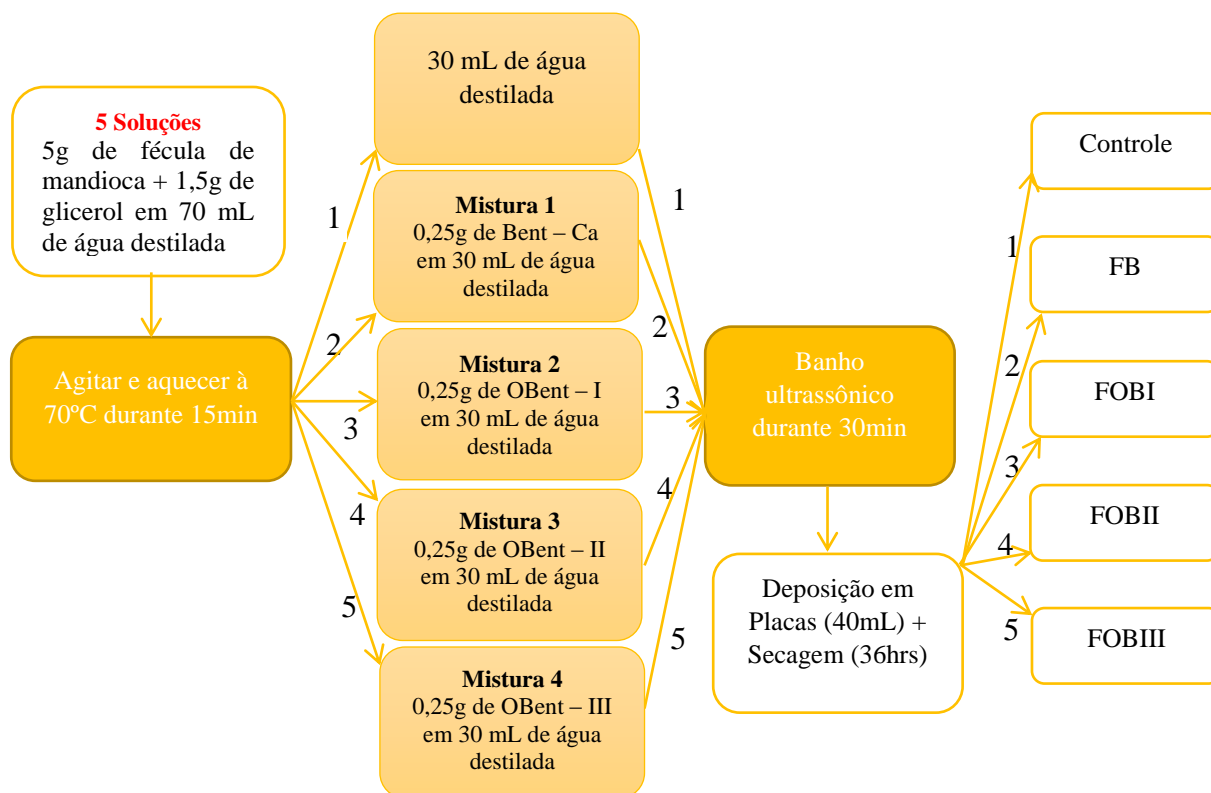


Figura 16 – Fluxograma das etapas de preparação dos filmes.

4.3.2 Caracterização dos filmes

4.3.2.1 Aspecto Visual

Nessa etapa, foram selecionados os filmes que apresentaram melhores aspectos visuais, ausência de rachaduras ou zonas com tendência à ruptura, sem partículas insolúveis e cor uniforme.

4.3.2.2 Difração de Raios X – DRX

As análises de DRX foram realizadas sobre os filmes a base de fécula de mandioca, a fim de investigar a dispersão das camadas de silicato ao longo da matriz biopolimérica. Os resultados foram coletados conforme instrução descrita no item 5.2.3.1. No entanto, o intervalo de varredura em 2θ foi de 2° a 30° . As análises foram realizadas sobre os filmes no Laboratório de Peneiras Moleculares do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.3.2.3 Transformada de Fourier por Radiação Infravermelha – FTIR

As análises de FTIR foram realizadas para investigar as interações estabelecidas entre a fécula de mandioca e o respectivo material de reforço. Os resultados foram coletados conforme instrução descrita no item 5.2.3.2. As análises foram realizadas sobre os filmes no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação do Departamento de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

O MEV foi usado para visualizar o padrão de arranjo das camadas de silicato dispersas através da matriz biopolimérica antes e depois da modificação sequencial feita na argila bentonita. As micrografias foram realizadas em microscópio de bancada conforme instrução descrita em 5.2.3.3. A amostra de cada filme foi adicionada em stubs de alumínio e analisadas sem metalização. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.3.2.5 Microscopia de Força Atômica – AFM

A interação atômica entre o material de reforço e a matriz de fécula de mandioca, bem como a homogeneidade dos filmes, foi investigada através do estudo topográfico da superfície de cada filme. A superfície morfológica dos filmes foi analisada utilizando um microscópio de força atômica da marca Shimadzu, Modelo SPM-9700. A análise foi realizada no modo dinâmico (*tapping mode*) com velocidade de varredura de 1 Hz. Não foi feito nenhum tratamento na amostra para a análise. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.3.2.6 Microscopia Óptica – MO

A superfície dos filmes foi visualizada por meio de micrografias feitas em microscópio óptico de transmissão, com a finalidade de comprovar a barreira que o material de reforço oferece ao longo da matriz de fécula. As observações de microscopia óptica foram realizadas

utilizando um microscópio Olympus BX52, equipado com uma câmara Olympus C5050Z. Obtiveram-se micrografias ópticas para cada filme, utilizando o modo de luz incidente. As amostras foram cuidadosamente vertidas num suporte de alumina e espalhada sob a cobertura de vidro, à temperatura ambiente, antes das observações. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.3.2.7 Ângulo de contato – AC

O ângulo de contato da gota d'água sobre a superfície do filme foi investigado para se caracterizar a afinidade da fécula em interagir com um meio polar antes e depois da utilização do material de reforço. As análises de AC foram feitas sobre os filmes conforme instrução descrita no item 5.2.3.4, sendo realizadas no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma do Departamento de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Matérias da Universidade Federal Rural do Semi – Árido.

4.3.3 Análise das propriedades físico-químicas dos filmes

4.3.3.1 Espessura

A espessura dos filmes foram medidas utilizando um micrômetro Mitutoyo (Modelo MDC-25M, MFG/Japão). As medições foram realizadas em cinco pontos aleatórios ao longo do filme.

4.3.3.2 Permeabilidade a vapor d'água – PVA

A finalidade da PVA está em caracterizar a propriedade de barreira que o material de reforço utilizado pode vir a oferecer ao filme de fécula. Por sua vez, a taxa de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes foi determinada gravimetricamente, de acordo com o método padrão ASTM E96-95 com ligeira modificação. Os filmes foram cortados em pedaços quadrados (2cmx2cm) e sequencialmente depositados no topo das células de medição de PVA. O nível de água era de até 1 cm abaixo do filme. A Figura 17 mostra uma ilustração da célula de PVA utilizada.

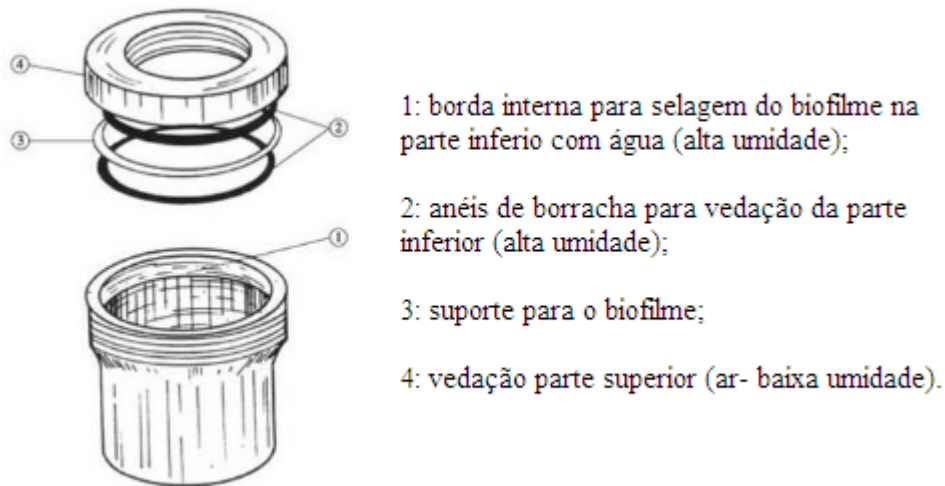


Figura 17 – Célula de permeação

Fonte: Oliveira (2017)

O peso de cada célula foi medido antes de serem depositadas em um dissecador que continha pedras de sílica no fundo, como também uma umidade relativa de 50% e temperatura interna de 29°C. O peso das células foi medido a cada hora durante um período de 8h. A PVA dos filmes foi calculada em g / m.s.Pa como se segue a Equação 3:

$$PVA = \frac{W.L}{A.t.\Delta P} \quad (3)$$

Onde:

W: Peso da água que permeou através da película (g);

L: Espessura da película (m);

A: Área de permeação (m²);

t: tempo de permeação (s);

ΔP: Diferença de pressão ao vapor d'água entre os dois lados da película (Pa).

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos no Centro de Engenharias da Universidade Federal Rural do Semi – Árido.

4.3.3.3 Solubilidade

A solubilidade em água dos filmes de fécula foi determinada, no intuito, de estimar a capacidade máxima de dissolução em água destes, e assim evidenciar o caráter de barreira que o material de reforço pode vir a oferecer ao filme quando em contato com um solvente. Para coleta dos dados de solubilidade, utilizou-se a metodologia adaptada de Rhim *et al.* 2013.

Com isso, discos de 2 cm de diâmetros dos filmes foram secos à 105°C por 1h. Os discos foram imersos em água destilada à temperatura ambiente, em agitação por 24h. Em seguida, os discos foram novamente secos a 105°C por 1h. A solubilidade pode ser calculada a partir da Equação 4:

$$S = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde: m_i : massa inicial (g) e m_f : massa final (g).

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos no Centro de Engenharias da Universidade Federal Rural do Semi – Árido.

4.3.3.4 Opacidade

A opacidade é um parâmetro de cor que estabelece o quanto que a presença do material de reforço pode afetar o aspecto visual do fruto quando revestido pelo filme. A opacidade dos filmes foi determinada pelo colorímetro (CR 10, Minolta), calibrado com um fundo branco padrão e um fundo preto padrão. Os valores de opacidade foram calculados de acordo com a Equação 5, conforme Fakhouri *et al.* (2015):

$$Op = \frac{Op_N}{Op_B} \times 100 \quad (5)$$

Onde: Op_N : opacidade do filme contra um fundo preto e Op_B : opacidade do filme contra um fundo branco.

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos no Centro de Engenharias da Universidade Federal Rural do Semi – Árido.

4.3.3.5 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados sobre os filmes com a finalidade de determinar o grau de ductibilidade que o filme de fécula apresenta na presença do material de reforço, ou seja, estimar a capacidade que a matriz biopolimérica tende a se deformar antes do ponto de ruptura quando submetida a uma tensão. As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas utilizando uma Máquina de Ensaios DL5000/10000 Série EMIC 23, EMIC (Paraná, Brasil), que opera de acordo com método padrão da norma ASTM D882-83, a uma velocidade de ensaio de 5 mm/min com aplicação de força total de 5KN (ver Figura 18). As

amostras seguem a mesma norma e são avaliadas com comprimento de 50mm, largura de 5mm e obedecendo a espessura máxima de 0,25mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

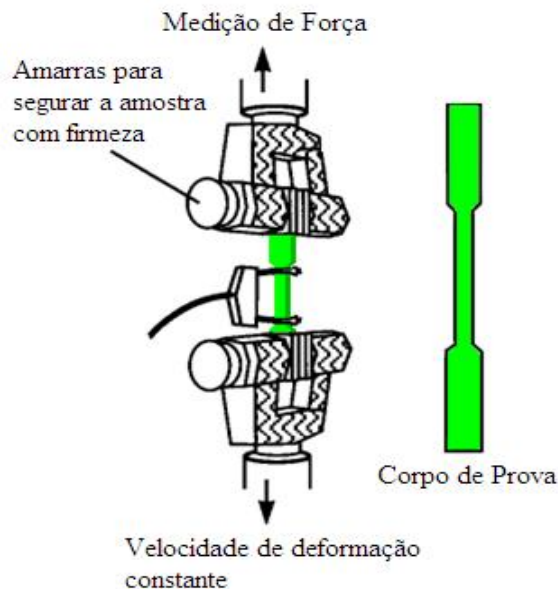


Figura 18 – Esquema ilustrativo do ensaio de tração feito nos filmes.

Fonte: Callister & Rethwisch (2016)

4.3.3.6 Análises Termogravimétricas – TGA

A TGA foi realizada para determinar se a adição do material de reforço produz qualquer alteração no comportamento de decomposição térmica da fécula de mandioca, bem como se é possível acarretar estabilidade térmica ao filme. As curvas termogravimétricas foram obtidas conforme instrução descrita no item 5.2.3.7. No entanto, a faixa de temperatura foi estabelecida entre 25° e 600°. As análises foram realizadas sobre os filmes utilizando em média 5 mg de cada amostra. As análises foram realizadas no Laboratório da Central Analítica de Análise Térmica do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.3.3.7 Análise Estatística

Todos os dados das análises qualitativas foram coletados em triplicata. A diferença significativa entre as médias foi estabelecida pelo método de Duncan com um nível de significância estatística inferior a 5%.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e Discussão

Esse capítulo será dividido em duas partes. Na primeira parte, as argilas bentonita organofilizadas (OBent) de maneira sequencial e cumulativa por três tensoativos (CTAB, SDS e ALEO) foram caracterizadas e comparadas a argila bentonita no seu estado natural (Bent-Ca). Na segunda parte, filmes de fécula de mandioca incorporados de argila natural ou modificada foram caracterizados como bionanocompósitos intercalados ou esfoliados, a partir daí o melhoramento das propriedades físico-químicas do filme controle foi investigado.

5.1 Primeira Parte: caracterização de argila bentonita organofilizada

A Figura 19 mostra o mecanismo proposto para a modificação superficial da argila bentonita na presença sinergia de três tipos de tensoativos (CTAB, SDS e ALEO).

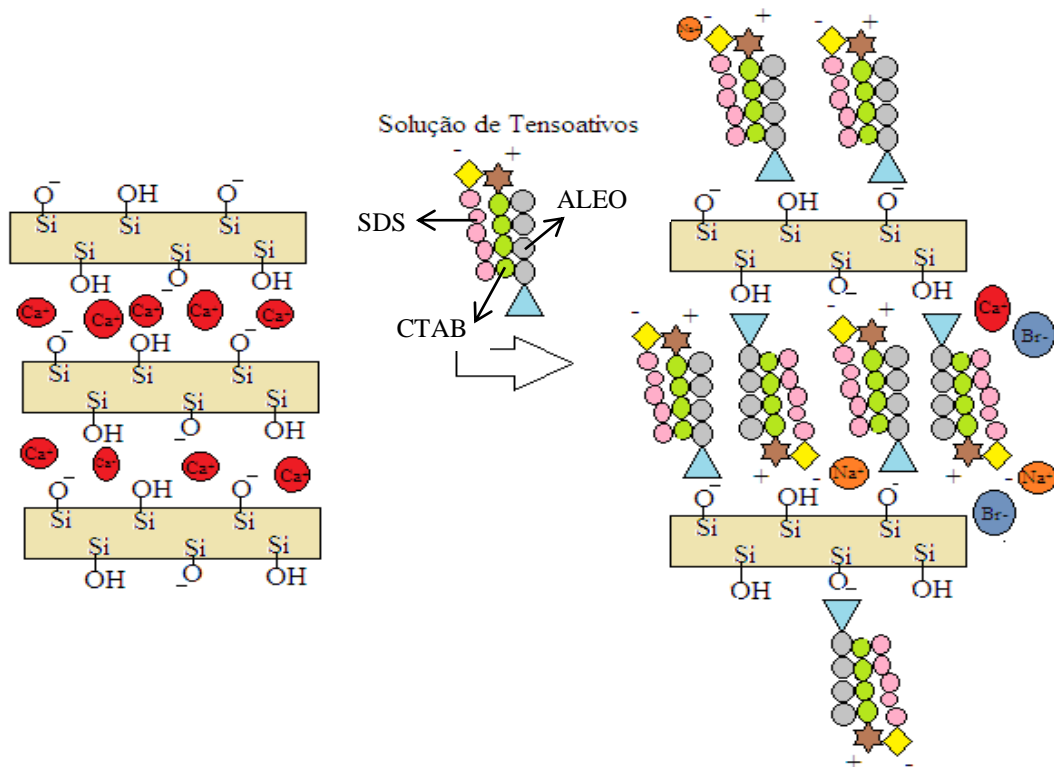


Figura 19 – Mecanismo proposto para obtenção da OBent tipo III.

Fonte: Autor

A Fig. 19 mostra inicialmente a forma estrutural da argila bentonita no seu estado natural caracterizada por um empilhamento de camadas. Cada camada apresenta cristais elementares

com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênio ou hidroxila nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênio nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas) que resulta em cargas negativas na superfície da bentonita. Essas cargas negativas são compensadas pela presença de cátions inorgânicos de cálcio por entre as camadas no espaço denominado interlamelar o que resulta no empilhamento das mesmas por forças de Van der Waals (Motawie *et al.*, 2014). A composição química da Bent-Ca utilizada foi caracterizada por fluorescência de raios X (FRX) e o resultado está listado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da Bent-Ca.

Elementos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Outros	
Massa (%)	Bent-Ca	53,8943	15,7085	12,1755	10,1266	2,8674	1,6885	0,4705	3,0687

A Fig. 19 mostra também a estrutura da bentonita logo após modificação superficial. Tal modificação na bentonita é obtida na presença de uma solução aquosa com três tipos de tensoativos depositados sinergicamente: o ALEO (tensoativo não iônico), o CTAB (tensoativo catiônico) e o SDS (tensoativo aniônico). Quando em contato com a argila, o ALEO por apresentar 23 unidades de óxido de eteno tem um carácter hidrofílico que permite estabelecer ligações de hidrogênio intermoleculares com a superfície da argila, isto, ligado à substituição iônica efetuada entre os íons trocáveis na região interlamelar, resulta no rompimento das forças de Van der Waals que anteriormente empilhava as camadas de silicato. A parte hidrofóbica do ALEO, por sua vez, estabelece ligações dipolo induzido com a parte também hidrofóbica dos tensoativos iônicos, e conseqüentemente, a parte polar dos tensoativos iônicos por forças dipolo-dipolo se interligam (Liu *et al.*, 2014). Com efeito, o emaranhado de grupos funcionais se aglomera na região interlamelar da argila. O processo descrito também pode ocorrer na superfície externa da bentonita natural. A CTC da Bent-Ca utilizada foi de aproximadamente 90 mmol/100g de argila determinada pelo método de adsorção do azul de metileno.

As técnicas de caracterização que seguem irão comprovar a obtenção de tal modificação. Cada técnica foi realizada comparando o comportamento da Bent-Ca em relação ao da OBent do tipo I, II e III.

5.1.1 Difração de Raios X

A Figura 20 mostra os difratogramas padrões de cada OBent sobrepostos em relação ao da Bent-Ca.

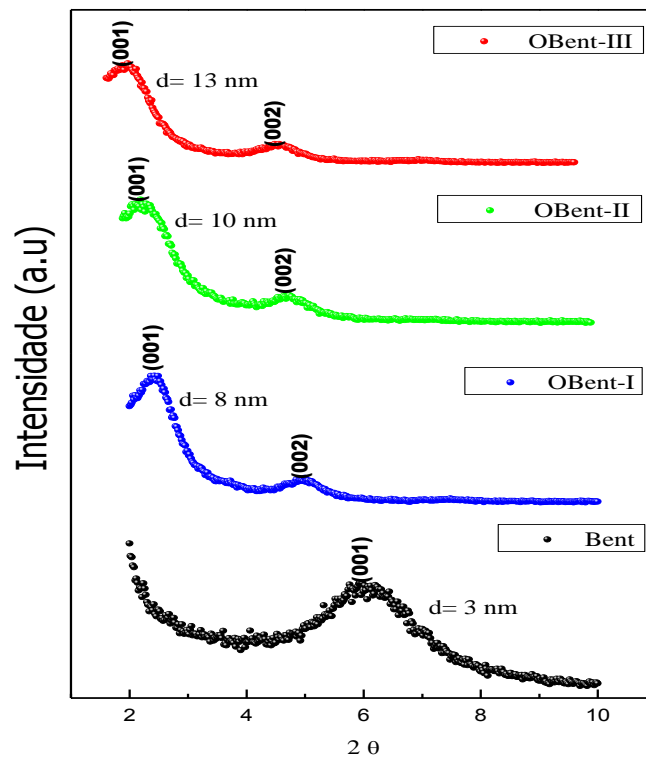


Figura 20 – Sobreposição dos padrões de DRX da OBent-I, OBent-II, OBent-III e Bent-Ca.

O distanciamento basal entre as camadas de silicato que compõe a Bent-Ca foi investigado pelo deslocamento em 2θ da reflexão (001) (ver Fig. 20) que identifica os elementos da sua estrutura cristalina. Por sua vez, a reflexão (002) evidenciada nos difratogramas das amostras da OBent (ver Fig. 20) está relacionada a ordenação da rede interna proveniente da extensa cadeia de tensoativos (Zhuang *et al.*, 2017).

Por conseguinte, o distanciamento basal da Bent-Ca foi de 3 nm, sendo este deslocado para 8 nm após a adição de 1,0 CTC CTAB (ver Fig. 20), resultando em uma expansão de 5 nm. Isto pode ser decorrente do CTAB substituir os cátions de cálcio presente na superfície da Bent-Ca, atraídos pelos ânions de bromo presente na estrutura do sal quaternário. Com isso, os grupos funcionais deste intercalam por entre as camadas de silicato aumentando o distanciamento basal (Lee *et al.*, 2014).

Sequencialmente, o espaçamento basal atingiu 10 nm após a adição de 0,2 CTC SDS (ver Fig. 20), que segundo Zhu *et al.* (2017) tal aumento existe por ocorrer ligações dipolo-dipolo

entre as partes polares dos tensoativos iônicos e ligações dipolo induzido entre as partes apolares formando um tensoativo zwitteriônico, o que resulta no aumento do volume dos grupos funcionais por entre as camadas de silicato.

Finalmente, após a adição de 0,2 CTC ALEO o espaçamento basal aumentou para 13 nm (ver Fig. 20), podendo o observado ser decorrente do alto BLH do tensoativo não iônico utilizado, uma vez que isto o deixa propício a estabelecer ligações de hidrogênio intermoleculares com a superfície da argila, à medida que ocorre a permuta iônica entre os íons trocáveis, quebrando o empilhamento e intercalando o aglomerado dos grupos funcionais por entre as camadas de silicato, aumentando ainda mais o distanciamento basal, tal aglomerado decorre da afinidade entre os grupos apolares dos três tensoativos.

Liao *et al.* (2016) observou uma redução do distanciamento basal numa montmorilonita sódica modificada por três tensoativos (catiônico, aniônico e não iônico), tendo o tensoativo não iônico com baixo BLH, por sua vez, Wu *et al.* (2017) defende através do seu estudo que tensoativos não iônicos com baixo BLH tem um caráter lipofílico não conseguindo, por isso, intercalar por entre as camadas de silicato da argila montmorilonita.

5.1.2 Transformada de Fourier por Radiação Infravermelha

A Figura 21 mostra a sobreposição dos espectros, na região do infravermelho, da argila Bent-Ca e de cada OBent.

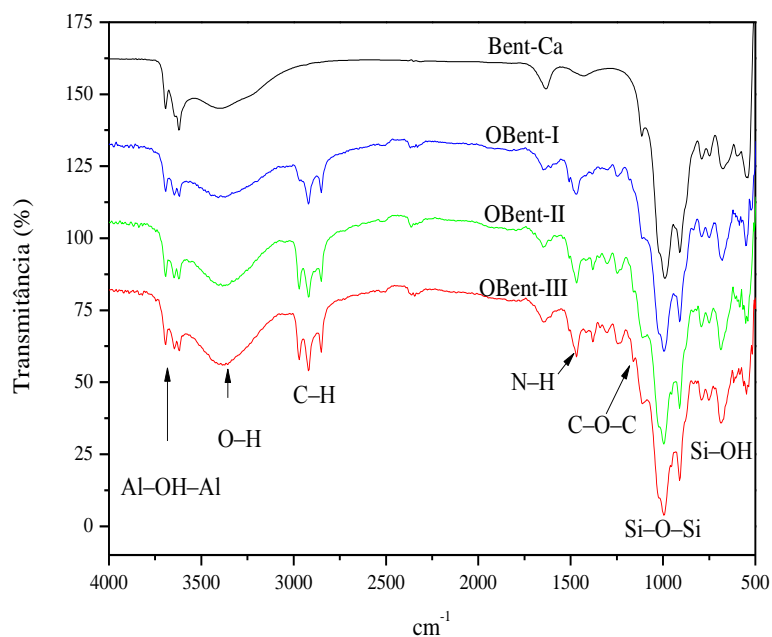


Figura 21 – Espectros na região do infravermelho da Bent-Ca e de cada OBent.

Em todos os espectros evidenciados na Figura 21 foi observada a presença das bandas de transmitância referente ao estiramento das ligações dos grupos Si–O–Si em 1029 cm^{-1} e Al–O–Al em 3631 cm^{-1} , relacionados às folhas tetraedrais e octaedrais, respectivamente, da estrutura cristalina trimórfica de cada camada de silicato que caracteriza a forma empilhada da Bent-Ca. O pico em torno de 2958 cm^{-1} – 2849 cm^{-1} corresponde às longas cadeias de hidrocarbonetos proveniente dos grupos funcionais de cada tensoativo.

Além disso, picos afiados a 1470 cm^{-1} foram atribuídos a vibrações de alongamento N–H presente nas amostras que continha o sal quaternário de amônio. Não foi observada a banda de absorção característica de $-\text{SO}_3^-$ dos grupos do SDS, tendo em vista que a mesma foi coberta pela vibração de alongamento do Si–O–Si (1029 cm^{-1}), tal banda seria encontrada entre 1204 cm^{-1} – 1066 cm^{-1} .

Zhuang *et al.* (2015) observou idêntico resultado ao caracterizar a modificação de uma montmorilonita cálcica na presença do SDS e de um tensoativo não iônico. No mais, o pico a 1250 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento de C–O–C correspondente aos mols de óxido de eteno que constitui junto com a cadeia carbônica do álcool laurílico a estrutura do tensoativo não iônico utilizado.

A banda atribuída a 3426 cm^{-1} , que se refere ao alongamento O–H da água, diminuiu na ordem OBent-III>OBent-II>OBent-I>Bent-Ca, sugerindo que a adsorção de tensoativos sequencialmente removia parcialmente a água da Bent-Ca comprovando uma hidrofobia aumentada. Resultados semelhantes podem ser encontrados em Liao *et al.* (2016) e Ouellet-plamondon *et al.* (2014).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 22 mostra a comparação das imagens feitas pelo MEV de cada OBent com a Bent-Ca.

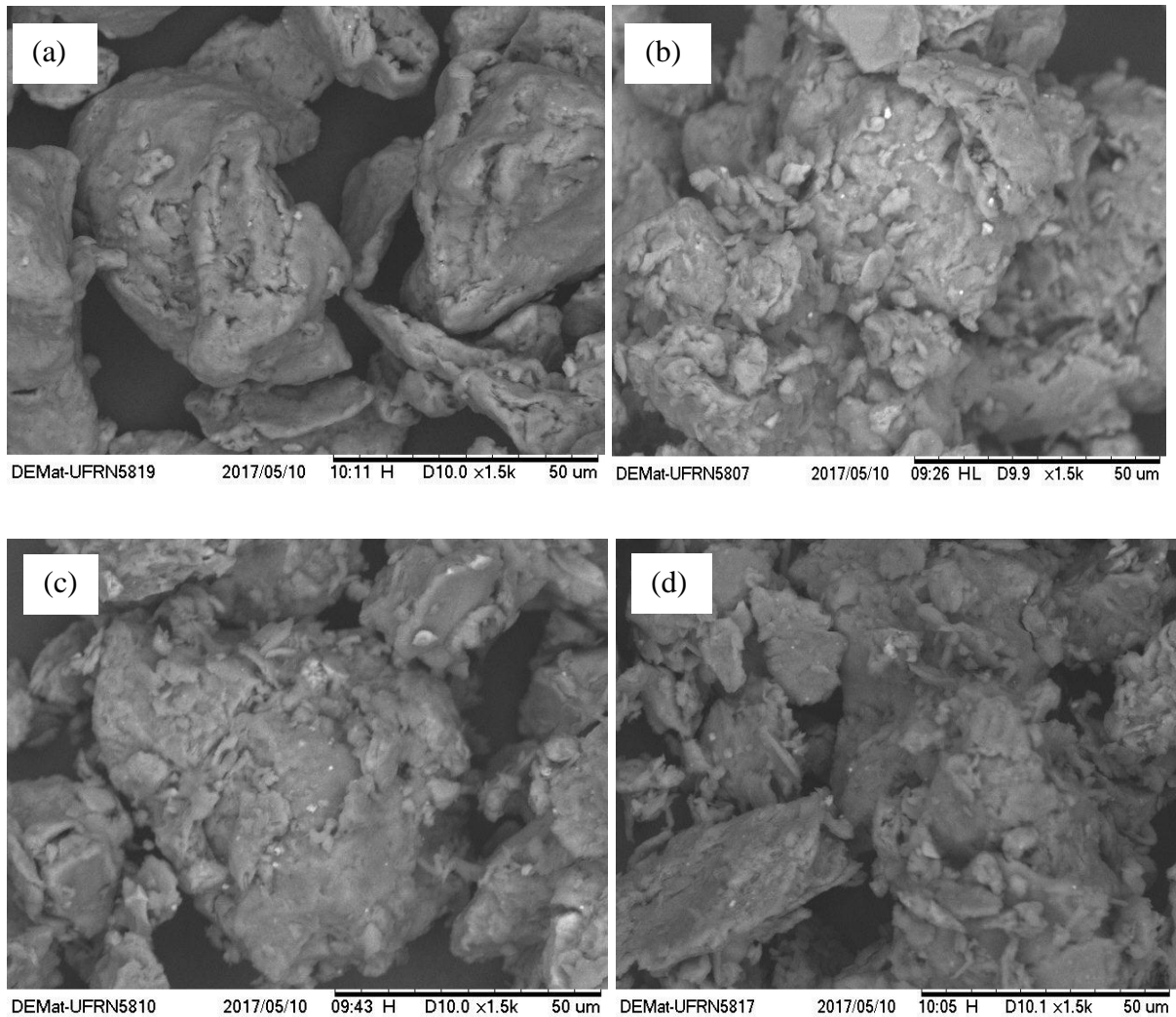


Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura: (a) Bent-Ca, (b) OBent-I, (c) OBent-II e (d) OBent-III.

Magnitude: 1500x.

A Fig. 22(a) mostra que a Bent-Ca apresentou partículas agregadas em sua superfície caracterizando as camadas de silicato empilhadas firmemente. Já as morfologias evidenciadas nas Fig. 22(b) e 22(c) foram distintas da morfologia observada na Bent-Ca, embora sejam semelhantes entre si. Superficialmente foi observada a presença de partículas desagregadas em cada superfície, o que demonstra a intercalação entre as camadas de silicato, tanto do CTAB (ver Fig. 22(b)), quanto na presença sinérgica deste com o SDS (ver Fig. 22(c)) devido

ao empilhamento das camadas de silicato estar mais dispersa pelo volume maior de grupos funcionais intercalados.

Por fim, a Fig. 22(d) mostra a morfologia da OBent-III, sendo possível observar o maior número de partículas desagregadas, caracterizando a esfoliação das camadas de silicato observada na DRX. Deve-se enfatizar que as partículas lamelares espalhadas foram curvadas porque os minerais de argila possuem propriedades de plasticidade (Zhuang *et al.*, 2017). Resultados semelhantes foi observado por Sun *et al.* (2016) em uma resolução de 1500x.

5.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A Figura 23 e a Tabela 3 mostram os resultados da análise quantitativa elementar da Bent-Ca e de cada OBent.

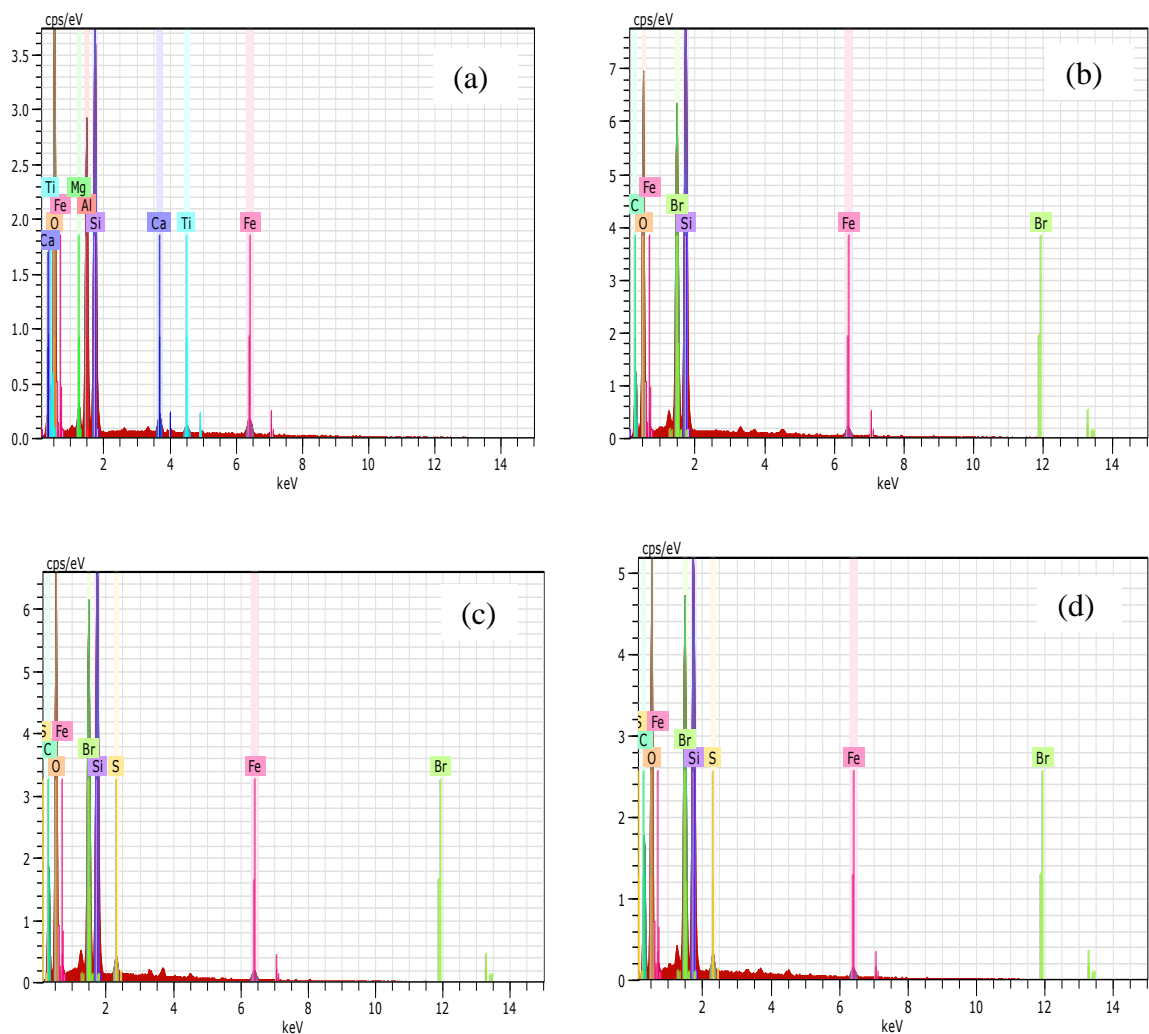


Figura 23 – Mapeamento da composição elementar das amostras: (a) Bent-Ca, (b) OBent-I, (c) OBent-II e (d) OBent-III.

Tabela 3 – Resultados da EDS das amostras de Bent-Ca e de cada OBent.

		Bent-Ca	OBent-I	OBent-II	OBent-III
Massa (%)	Carbono	-	33,59	40,29	43,12
	Bromo	-	4,96	4,05	3,62
	Enxofre	-	-	0,45	0,35
	Cálcio	0,61	-	-	-

Através da Fig. 23(a) pode-se comprovar pela análise quantitativa elementar a presença do cálcio na argila natural (Bent-Ca); estes cátions estão localizados na região denominada interlamelar, responsável por interligar as camadas de silicato compactibilizando-as em um formato empilhado. Com isso, a argila no seu estado natural tem a característica de poder modificar sua superfície, já que os cátions presentes podem ser trocados ionicamente.

A troca iônica é evidenciada nas Fig. 23(b), 23(c) e 23(d), uma vez que não é identificado a presença do cálcio, bem como é observado o pico do carbono, que faz referência aos hidrocarbonetos dos grupos funcionais de cada tensoativo.

A Tabela 3 mostra que o teor de carbono foi maior na OBent-III, o que comprova o maior peso molecular do tensoativo (CTAB+SDS+ALEO). Por fim, comprova-se a intercalação dos modificadores orgânicos por entre as camadas de silicato. O resultado confirma o investigado na DRX, onde o aumento do distanciamento basal está relacionado com o volume dos grupos funcionais intercalados. Wang *et al.* (2012) e Karaca *et al.* (2017) também chegaram a conclusões semelhantes, comprovando a presença de grupos funcionais de tensoativos entre as camadas de silicato de uma montmorilonita sódica.

5.1.5 Ângulo de Contato

Os resultados dos ângulos de contato medidos entre a gota d'água e a superfície da Bent-Ca, OBent-I, OBent-II e OBent-III foram ilustrados na Figura 24.

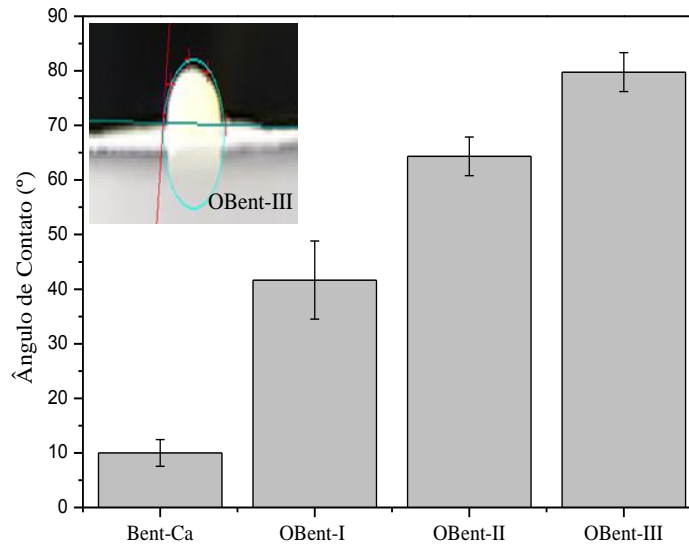


Figura 24 – Ângulos de contato para a Bent-Ca e para cada OBent.

É possível observar na Fig. 24 que o ângulo de contato da Bent-Ca foi igual a 10° evidenciando sua afinidade por moléculas polares. No entanto, o ângulo de contato da Bent-Ca aumentou para $41,67^\circ$, $64,34^\circ$ e $79,76^\circ$ quando modificada na presença do CTAB, CTAB+SDS e CTAB+SDS+ALEO, respectivamente. Este fato demonstrou que a presença sinérgica e sequencial dos três tipos de tensoativos influenciou as propriedades da superfície da Bent-Ca.

Conforme observado na DRX, as três argilas OBent-I, OBent-II e OBent-III apresentaram seus modificadores intercalados entre as camadas de silicato, de modo que, pelo resultado do ângulo de contato foi possível perceber que tais modificadores se encontram de maneira ordenada tanto na região interlamelar como na região superficial. Com efeito, a presença sinérgica dos três tensoativos resultou à OBent-III a maior afinidade por moléculas apolares, pelo fato de apresentar maior número de grupos funcionais dispostos ordenadamente em sua superfície. Os valores dos ângulos de contato estão próximos aos observados por Ratkievicius *et al.* (2017) e Yuan *et al.* (2016).

5.1.6 Potencial Zeta

A Figura 25 mostra o resultado do potencial zeta da Bent-Ca, OBent-I, OBent-II e OBent-III.

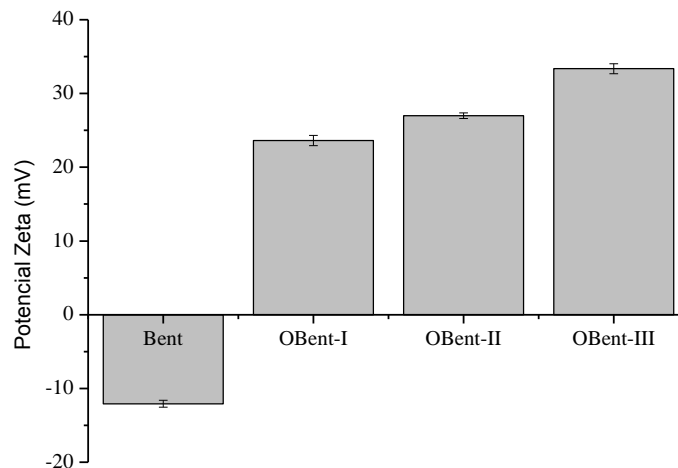


Figura 25 – Valores do potencial zeta da Bent-Ca e de cada OBent.

Conforme a Fig. 25 evidencia, o potencial zeta da Bent-Ca foi de -12,072 mV, enquanto o da OBent-I, OBent-II e OBent-III foram +23,63, +26,99 e +33,36 mV, respectivamente. Com efeito, o potencial zeta da Bent-Ca foi negativo comprovando as cargas negativas da superfície da bentonita natural. Por conseguinte, os valores positivos da OBent demonstram que a superfície da Bent-Ca adsorveu o modificador orgânico tornando-se organofílica pela presença dos grupos funcionais de modo a se tornar vulnerável a estabelecer ligações dipolo induzido com o meio apolar e ligações dipolo-dipolo com o meio polar (Wu *et al.*, 2017 e Singh *et al.*, 2014). Assim, quanto maior o volume dos grupos funcionais dispostos ordenadamente tanto na região interlamelar quanto na superfície conforme observado nos resultados do ângulo de contato maior o potencial zeta (Xia *et al.*, 2013).

Wu *et al.* (2017) afirma que em geral, as partículas de argila possuindo valores de potencial zeta superiores a +30 mV ou inferiores a -30 mV são considerados como suspensões estáveis. Portanto, a OBent-III apresenta a capacidade de estabelecer ligações com o meio mais estáveis, ou seja, tende a estabelecer ligações de modo uniforme e não agregado tanto em um meio polar quanto num meio apolar.

5.1.7 Teste de Inchaço de Foster

A Figura 26 mostra os índices de inchaço das amostras em óleo mineral (baixa polaridade) e em isopropanol (alta polaridade) antes e depois de agitação.

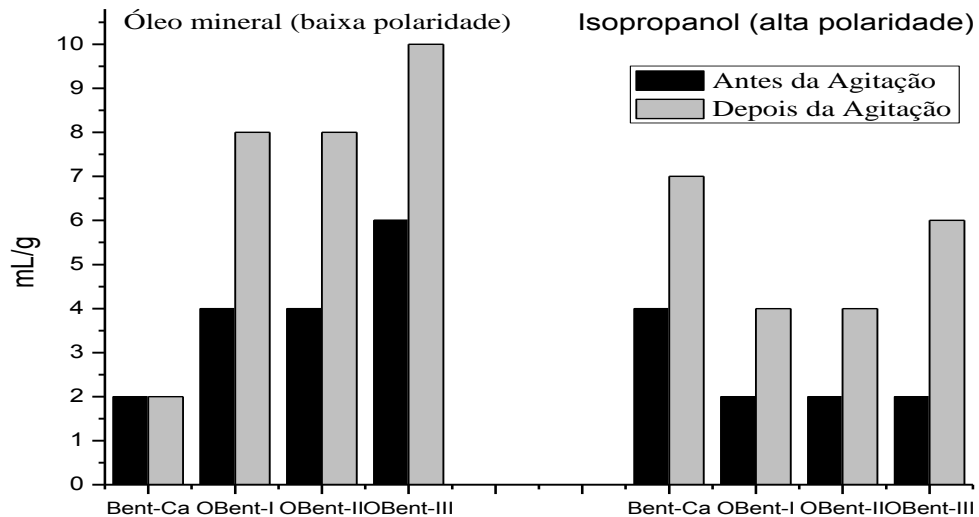


Figura 26 – Índice de inchaço da Bent-Ca e de cada OBent antes e depois de agitação.

Os índices de inchaço da Bent-Ca, OBent-I, OBent-II e OBent-III foram classificados como de grau zero ($< 2 \text{ mL/g}$), moderado ($> 5 \text{ mL/g}$ e $< 8 \text{ mL/g}$) e elevado ($> 8 \text{ mL/g}$), conforme intervalos padrões relatados em Fu *et al.* (2015). Conforme Fig. 26, os índices de inchaço das três OBent foram diferentes e seguiram a ordem $\text{OBent-III} > \text{OBent-II} \cong \text{OBent-I}$, tanto para o solvente polar quanto para o solvente apolar. No entanto, as OBent-I e OBent-II não conseguiram inchar no meio polar. Esses resultados indicam que a natureza dos modificadores orgânicos e a estrutura da OBent, sequencialmente, influenciaram suas propriedades de inchaço.

A agitação proporcionou uma maior interação da argila com o meio, resultando no inchaço, exceto para a Bent-Ca em meio apolar. A OBent-III apresentou inchaço moderado em meio polar, embora tenha apresentado um inchaço elevado em meio apolar. O observado pode ser explicado pelo fato da OBent-III, além de apresentar grupos funcionais propícios a estabelecer ligações dipolo induzido com o meio apolar, assim como na OBent-I e OBent-II, contém tensoativos não iônicos com alto BLH, considerados hidrofílicos e seletivos com um

meio polar. Os valores aqui apresentados corroboram com estudos realizados por Sanqin *et al.* (2014) e Silva *et al.* (2016).

5.1.8 Análise termogravimétrica

A Figura 27 mostra a sobreposição das curvas termogravimétricas da Bent-Ca, OBent-I, OBent-II e OBent-III que relacionam o percentual da perda de massa a uma dada faixa de temperatura.

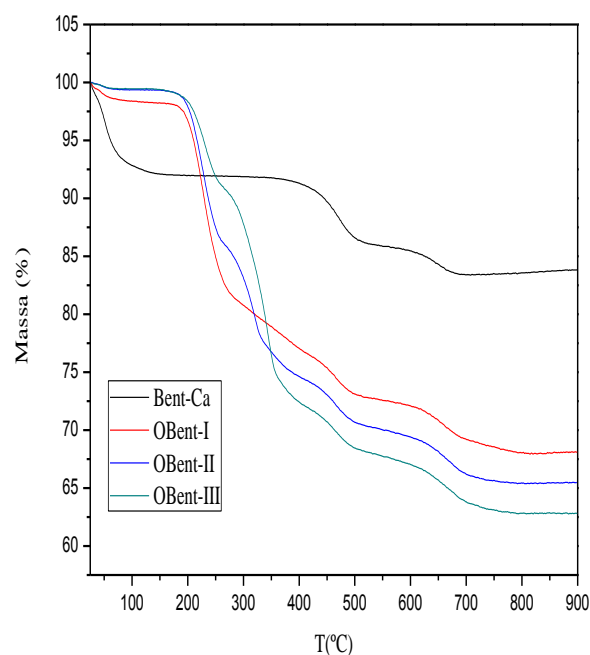


Figura 27 – Curvas termogravimétricas da Bent-Ca, OBent-I, OBent-II e OBent-III.

Conforme Fig. 27, todas as OBent exibiram perdas de peso de dois passos na faixa de temperatura de 25 a 500 °C. O primeiro passo de perda de peso no intervalo de 25 – 200°C é atribuído à dessorção de água da superfície externa da argila, bem como à desidratação do intercalar, já a perda de segundo peso na faixa de 200 – 500°C é um evento importante que corresponde à degradação do modificador (Fu *et al.*, 2016). Com efeito, a perda em massa da Bent-Ca foi de 7,5% principalmente no primeiro passo, enquanto as perdas de peso das OBent foram concentradas no segundo passo. Estas perdas de peso foram observadas em 15%, 21,5% e 25,48% para OBent-I, OBent-II e OBent-III, respectivamente.

Os resultados acima descritos sugerem que a perda de massa da OBent aumentou com o aumento do peso molecular do modificador orgânico. Segundo Zhao *et al.* (2017) a mistura

sinérgica dos três tensoativos acarretou na maior estabilidade térmica da Bent-Ca, tendo em vista que retardou o ponto de decomposição do material de 80°C para 384°C. A OBent-I e OBent-II apresentaram temperatura de decomposição iguais a 275°C e 340°C, respectivamente.

5.2 Segunda Parte I: Caracterização dos filmes

A Figura 28 adaptada de Chiu *et al.* (2014), ilustra o mecanismo proposto para a formação de bionanocompósitos a base de fécula de mandioca intercalado (ver Fig.28a) e esfoliado (ver Fig. 28b), estando estes na presença da Bent-Ca e OBent-III, respectivamente.

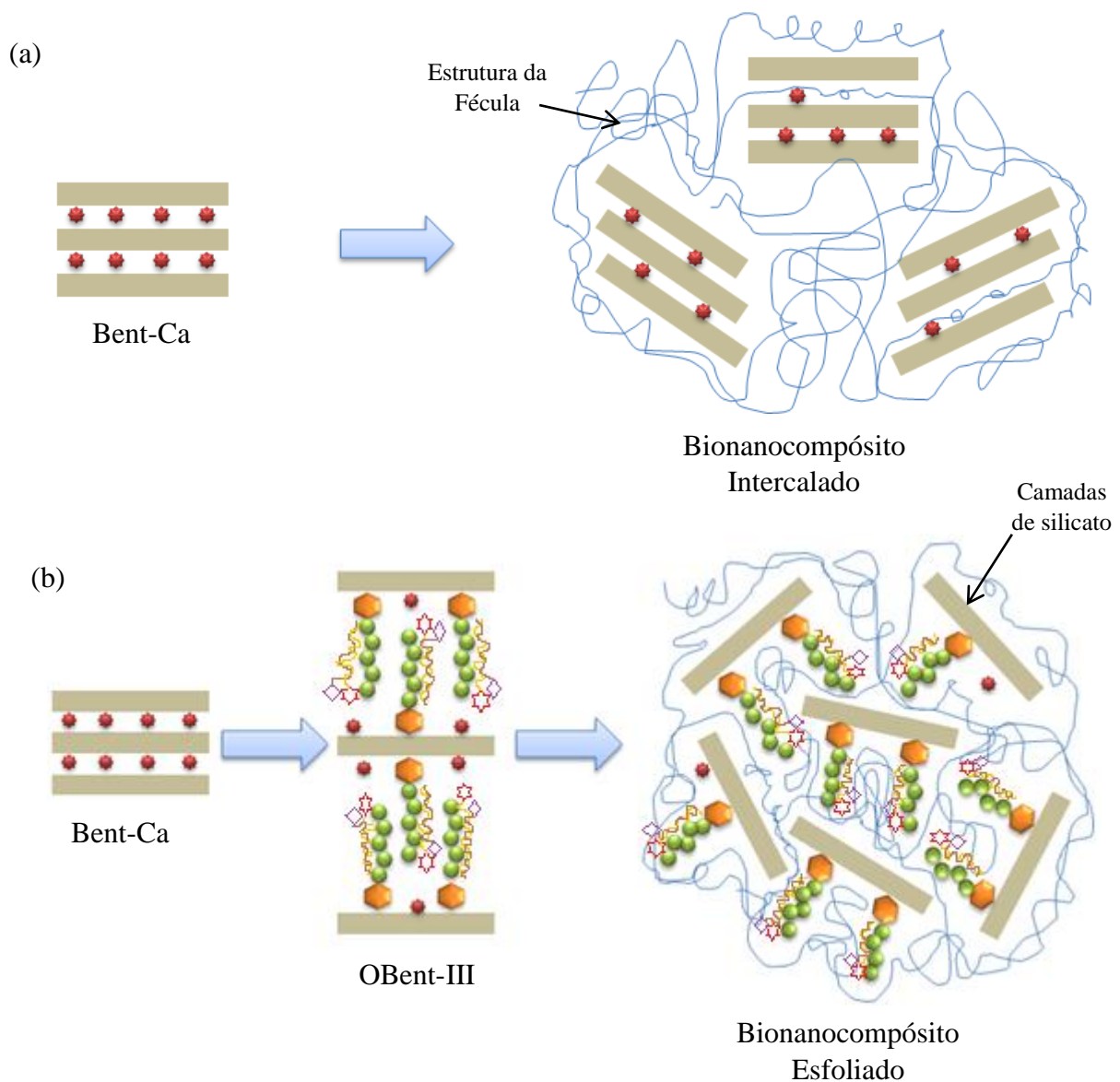


Figura 28 – Esquema Ilustrativo do mecanismo de formação dos filmes compósitos.

Fonte: Autor

A Figura 28(a) mostra que a Bent-Ca é adicionada como material de reforço à estrutura da matriz biopolimérica formando um filme compósito, no intuito de melhorar as propriedades físico-químicas do filme de fécula. Entretanto, a obtenção deste melhoramento está diretamente relacionada ao grau de dispersão do material de reforço. Daí, na presença da Bent-Ca a fécula não encontra espaço e nem compatibilidade para entrelaçar-se por entre as camadas de silicato, acarretando somente na sua dispersão agregada ao longo da estrutura biopolimérica (Barbosa *et al.*, 2012; Ferreira *et al.*, 2013). Um nanocompósito intercalado, então, é obtido.

A Figura 28(b) mostra que a Bent-Ca passou por modificação superficial formando a OBent-III, e que nesta condição, o material de reforço apresenta espaço entre as camadas de silicato e compatibilidade com a estrutura biopolimérica, suficiente para permitir o entrelaçamento da mesma, acarretando na esfoliação de tais camadas, conseqüentemente, o caráter de reforço destas é distribuído uniformemente ao longo da matriz de fécula, melhorando assim suas propriedades físico-químicas (Kotal & Bhowmick, 2015; Chiu *et al.*, 2014). Neste caso, um bionanocompósito esfoliado é caracterizado.

Assim, os quatro filmes a base de fécula de mandioca que continham material de reforço (FB, FOBI, FOBII e FOBIII), preparados neste estudo, foram caracterizados como bionanocompósitos intercalados ou esfoliados por comparação dos resultados de DRX, FTIR, MEV, MO, AC e AFM. Por sua vez, o melhoramento das propriedades físico-químicas do filme controle a partir dos bionanocompósitos formados foi investigado por PVA, solubilidade, ductibilidade, estabilidade térmica e opacidade.

5.2.1 Difração de Raios X

A Figura 29 mostra a sobreposição dos padrões de DRX do filme de fécula controle, FB, FOBI, FOBII e FOBIII.

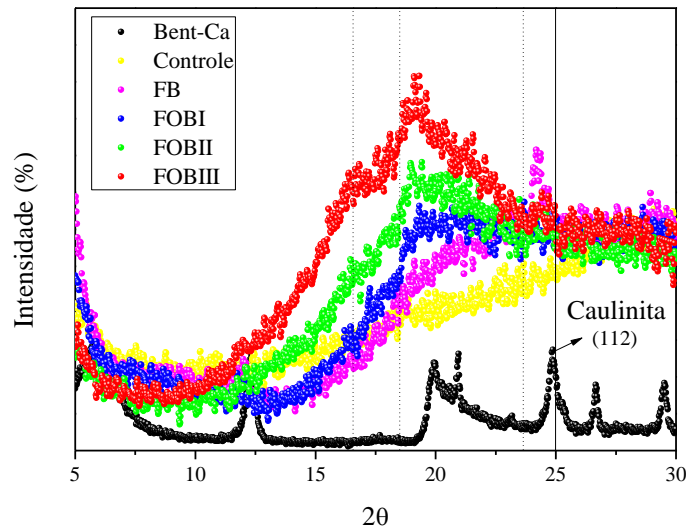


Figura 29 – Padrões de DRX dos filmes controle, FB, FOBI, FOBII, FOBIII e o da Bent-Ca.

A Fig. 29 evidencia os padrões de DRX típicos da fécula de mandioca que segundo Zhu (2015) caracteriza em 2θ entre 5 e 30° sua estrutura semicristalina cujas tendências de difração dominam na região amorfa. Nesse sentido, os picos característicos identificados nas amostras FB, FOBI, FOBII e FOBIII em $2\theta = 23^\circ$, 20° , 19° e 16° , respectivamente, faz referência à presença das camadas de silicato com a identificação do pico da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Coativy *et al.*, 2015). Por sua vez, tais picos encontram-se descolados para valores de ângulos de difração menores ao identificado na Bent-Ca, que foi em $2\theta = 25^\circ$. Com isso, comprova-se que a estrutura da fécula de mandioca conseguiu se entrelaçar por entre as camadas de silicato dispersando-as ao longo da matriz biopolimérica na seguinte ordem FOBIII>FOBII>FOBI>FB.

Este resultado caracteriza o FB como um bionanocompósito intercalado, onde isso segundo Romero-Bastida *et al.* (2016) ocorre por que a fécula termoplastificada com o glicerol torna-se vulnerável a estabelecer ligações de hidrogênio intermolecular com a superfície da Bent-Ca, porém, esta apresenta camadas de silicato empilhadas compactibilizadas por força de Van der Waals que dificulta tais ligações, não tendo assim a interação da fécula com a Bent-Ca força suficiente para dispersar as camadas de silicato, com isso, ocorre a agregação da Bent-Ca de maneira empilhada ao longo da fécula.

Os filmes FOBI, FOBII, e FOBIII caracterizaram bionanocompósitos esfoliados em relação ao filme FB, porém foi o FOBIII que apresentou maior dispersão do material de reforço. Isso, segundo Chiu *et al.* (2014), decorre da OBent-III, apresentar elevado distanciamento basal entre as camadas de silicato, em virtude da presença de um modificador orgânico de elevado peso molecular; assim, além de fornecer espaço para a fécula se entrelaçar por entre as camadas, esfoliando-as, a OBent-III também oferece compatibilidade eletrostática através das ligações dipolo induzido entre os monômeros da estrutura da fécula e os grupos funcionais do modificador da argila.

5.2.2 Transformada de Fourier por Radiação Infravermelha

Os espectros de FTIR dos filmes de fécula controle e na presença da Bent-Ca e OBent no intervalo de 4000-2800 cm^{-1} são sobrepostos na Figura 30.

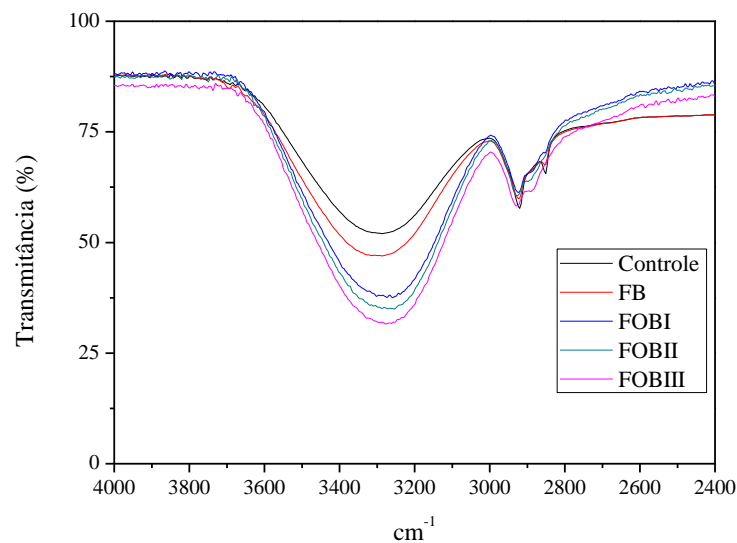


Figura 30 – Sobreposição dos espectros na região do infravermelho do filme de fécula controle, FB, FOBI, FOBII e FOBIII.

A Fig. 30 mostra o aparecimento de bandas referentes ao estiramento das ligações dos hidrocarbonetos ($-\text{CH}$), comuns nas amostras a 2900 cm^{-1} (Xie *et al.*, 2016), bem como o aparecimento de bandas alongadas a 3300 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento da ligação dos grupos hidroxilas livres ($-\text{OH}$) (Liu *et al.*, 2011). Entretanto, neste último caso foi possível perceber que houve distinção nas cinco bandas de transmitância, podendo isso está associado ao número de ligações de hidrogênio estabelecidas em cada caso. Desta forma,

quanto maior o alongamento da banda de transmitância, maior será a quantidade de ligações de hidrogênio estabelecida no filme (Navarchian *et al.*, 2010).

As camadas que formam a estrutura empilhada da argila natural possuem uma estrutura cristalina trifórmica, com uma folha octaedral no centro de duas folhas tetraédricas. Essa estrutura resulta na presença de grupos hidroxilas na superfície da argila, estabilizada pela presença de cátions de cálcio nas galarias interlamelares. Este fato não favorece a agregação completa da argila na estrutura da fécula termoplástica, mas pode comprovar a existência de interação pela menor presença dos grupos hidroxilas livres nas bandas do filme FB em relação ao filme de fécula controle (Monteiro *et al.*, 2017).

Por sua vez, o filme FOBIII continha a menor presença de grupos hidroxilas livres em relação aos outros dois filmes também na presença de argila modificada (FOBI e FOBII), comprovando que o grau de interação do material de reforço com a estrutura da fécula de mandioca é diretamente proporcional ao peso molecular do modificador (Kotal & Bhowmick, 2015). A sequência do grau de interação estabelecida entre o biopolímero e o material de reforço foi, portanto, FOBIII>FOBII>FOBI>FB.

5.2.3 Microscopia de Força Atômica

A Figura 31 mostra as micrografias do estudo topográfico feito sobre os filmes de fécula de mandioca, onde os valores de altura máxima de rugosidade e rugosidade média são ilustrados.

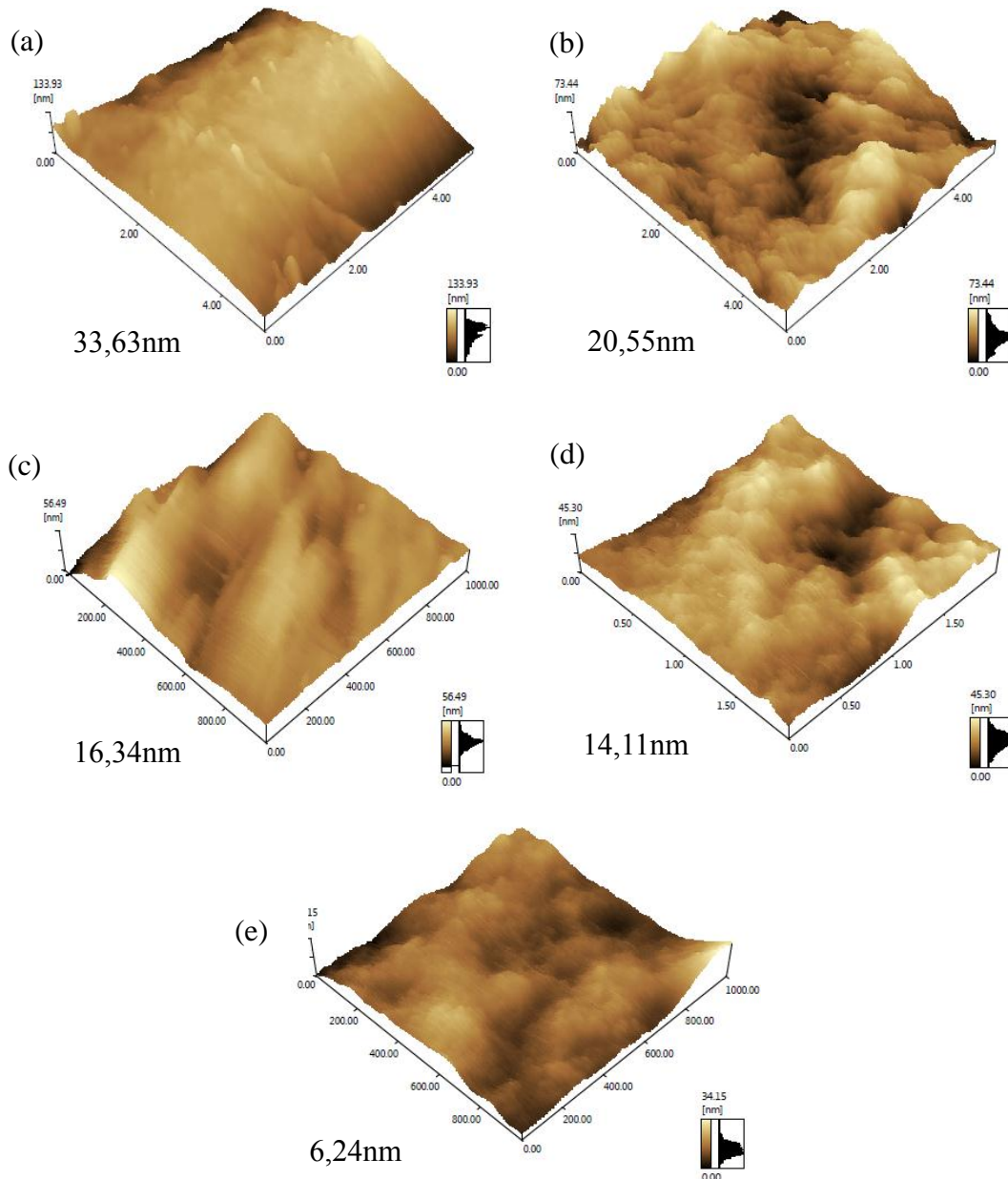


Figura 31 - Micrografias de força atômica e valores de rugosidade média das superfícies dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII. Escala: 5 x 5 [μm].

O estudo topográfico feito sobre os filmes controle, FB, FOBI, FOBII e FOBIII, é mostrado nas Fig. 31(a), (b), (c) e (d), respectivamente. A ordem de rugosidade média foi Controle>FB>FOBI>FOBII>FOBIII, tendo o filme controle 33,63nm e o FOBIII 6,24nm. A

maior rugosidade observada no filme controle pode ser explicada pela presença da fécula e do glicerol acarretar, pela termoplastificação, a formação de uma matriz biopolimérica de elevada mobilidade, vulnerável a estabelecer interação com o meio, uma vez que o glicerol é responsável por quebrar as forças inter e intramoleculares estabelecidas entre a amilose e amilopectina constituintes da matriz de fécula (Lavorgna *et al.*, 2010).

Já a menor rugosidade do FOBIII pode ser explicada, conforme observado no FTIR, pela maior esfoliação do material de reforço que uniformemente interage com a matriz de fécula reduzindo sua altura máxima de rugosidade. Tal interação é estabelecida por ligações dipolo induzida através do emaranhado de grupos funcionais da OBent-III e a estrutura monomérica da fécula.

A rugosidade do filme FB foi menor que o controle, corroborando com a intercalação observada no DRX e interação no FTIR, de modo que evidencia a existência de uma dispersão do material de reforço, porém de forma agregada. Os valores encontrados aqui corroboram com os resultados encontrados por Flaker *et al.* (2015) e Qi *et al.* (2016).

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV nos filmes de fécula controle, FB, FOBI, FOBII e FOBIII são mostradas na Figura 32.

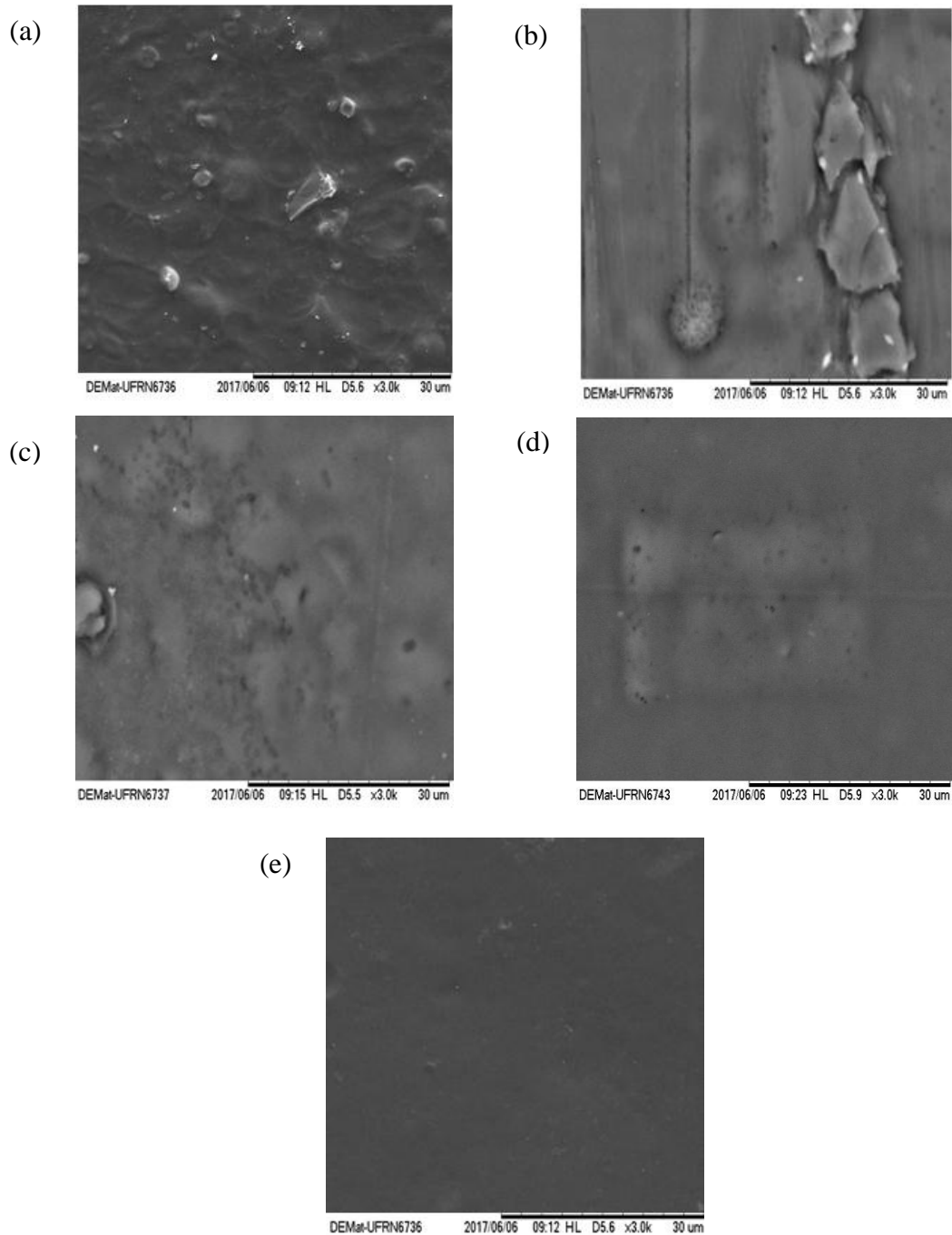


Figura 32 - Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII. Magnitude: 1kx.

Através do MEV Fig.32(a) e AFM (ver Fig.31(a)) pode-se perceber uma estrutura do filme de fécula termoplástica desorganizada e não homogênea. O observado decorre da fécula de mandioca ter uma estrutura entrelaçada por entre as moléculas de amilose e amilopectina através de ligações de hidrogênio, formando áreas cristalinas ordenadas radialmente. Entre estas áreas cristalinas, existem regiões amorfas, nas quais as moléculas não têm uma orientação particular. Por sua vez, são nessas áreas cristalinas que a agregação do plastificante ocorre, sendo responsável por reduzir as forças intermoleculares e aumentar a mobilidade da cadeia do biopolímero tornando-a desorganizada (Castillo *et al.*, 2015).

A Figura 32 (b) mostra que a argila natural formou tactóides ao longo da matriz biopolimérica, devido à falta de afinidade entre a estrutura da fécula e da Bent-Ca, já que existem cátions inorgânicos interlamelares que torna a Bent-Ca parcialmente eletronegativa, caso em que resultam as camadas de silicato permanecer empilhadas, permitindo a formação de lacunas ao longo do filme FB, formando um bionanocompósito intercalado (Rhim *et al.*, 2013).

A Figura 32 (c), (d) e (e) mostra que os bionanocompósitos de fécula e argila modificada formam uma matriz biopolimérica coesa e homogênea na ordem FOBIII > FOBII > FOBI, devido à argila ser, em cada caso, organofilizada com um modificador orgânico compatível a estrutura monomérica da fécula, permitindo com isso o entrelaçamento desta por entre as camadas de silicato. Assim, quanto maior o peso molecular do modificador orgânico melhor será a dispersão da argila ao longo da matriz biopolimérica caracterizando a formação de um bionanocompósito com elevada esfoliação (Saurabh *et al.*, 2015). A maior homogeneidade do filme de fécula na presença da OBent-III em relação aos demais filmes, pode ser comprovada pela menor rugosidade média observada na imagem feita pelo AFM (ver Fig. 31 (e)).

5.2.5 Microscopia Óptica

A Figura 33 mostra imagens feitas sobre os filmes de fécula controle, FB, FOBI, FOBII e FOBIII em um microscópio óptico.

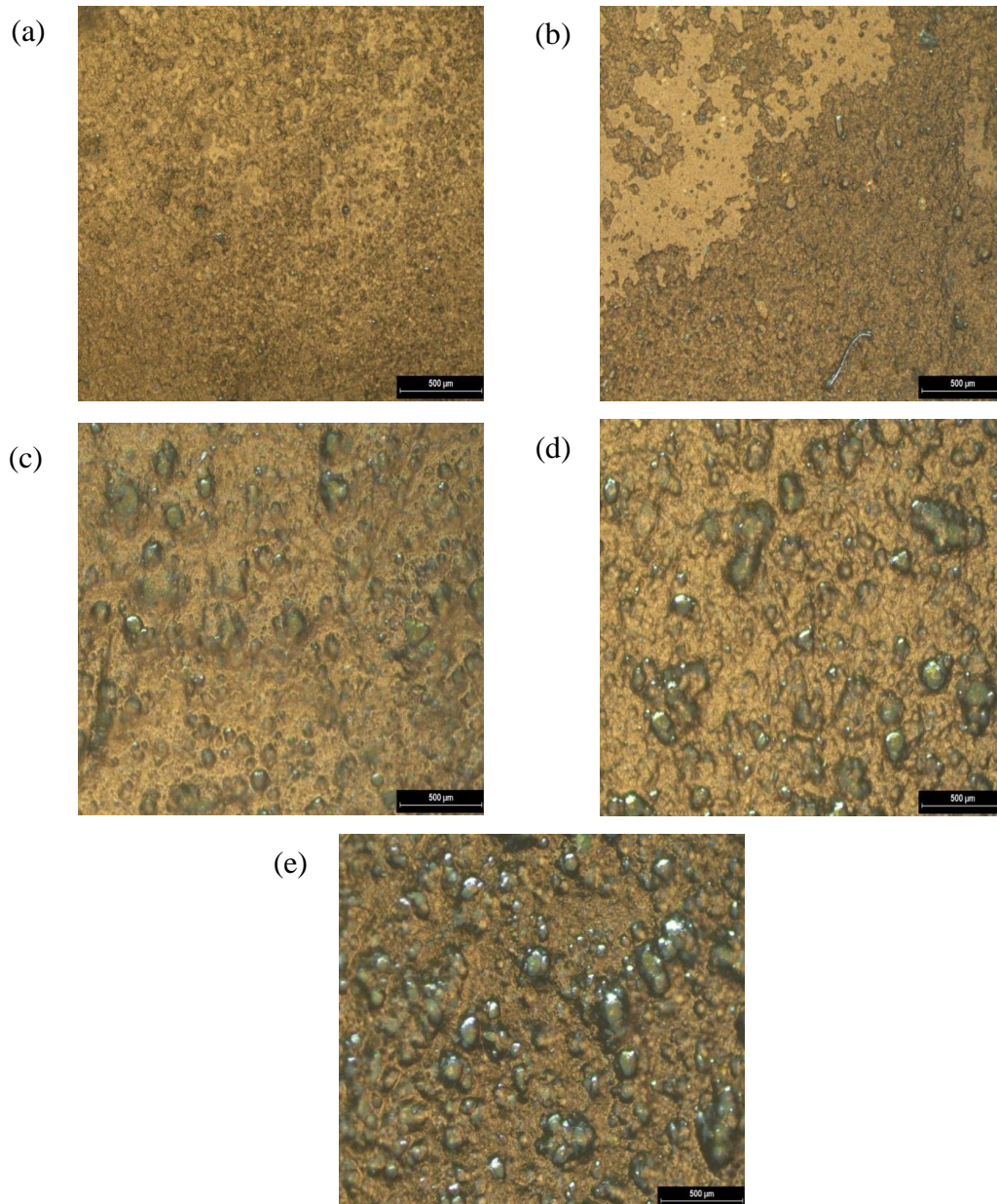


Figura 33 - Micrografia óptica dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII.

Magnitude: 200x.

As micrografias evidenciadas nas Fig. 33(a), (b), (c), (d) e (e) mostraram uma alteração na morfologia das superfícies dos filmes de fécula com o conteúdo de reforço. Por um lado, todos os filmes apresentaram cristais de tamanho pequeno, que segundo Zhu (2016) estão relacionados aos grânulos de fécula formados pelo entrelaçamento da amilose e amilopectina responsáveis em formar a estrutura da fécula. Por outro lado, na micrografia dos bionanocompósitos observou-se a presença de cristais maiores que os grânulos de fécula, devido à presença do material de reforço (Cyras *et al.*, 2008).

Na Fig. 33 (b), é possível observar que a Bent-Ca se dispersa de maneira não uniforme, permitindo a formação de regiões com lacunas contendo somente os grânulos de fécula. Já, na presença da OBent-III, observa-se a mínima exposição dos grânulos de fécula, correspondendo a dispersão mais uniforme das camadas de silicato, evidenciando o maior grau de esfoliação (ver Fig. 33 (e)). Estes resultados explicam vários estudos feitos sobre as propriedades físico-químicas de filmes biodegradáveis como os realizados por Huskić *et al.*, (2013), Shah *et al.*, (2016) e Chivrac *et al.*, (2010).

5.2.6 Ângulo de Contato

A Figura 34 mostra o formato da gota d'água sobre a superfície dos filmes controle, FB, FOBI, FOBII e FOBIII.

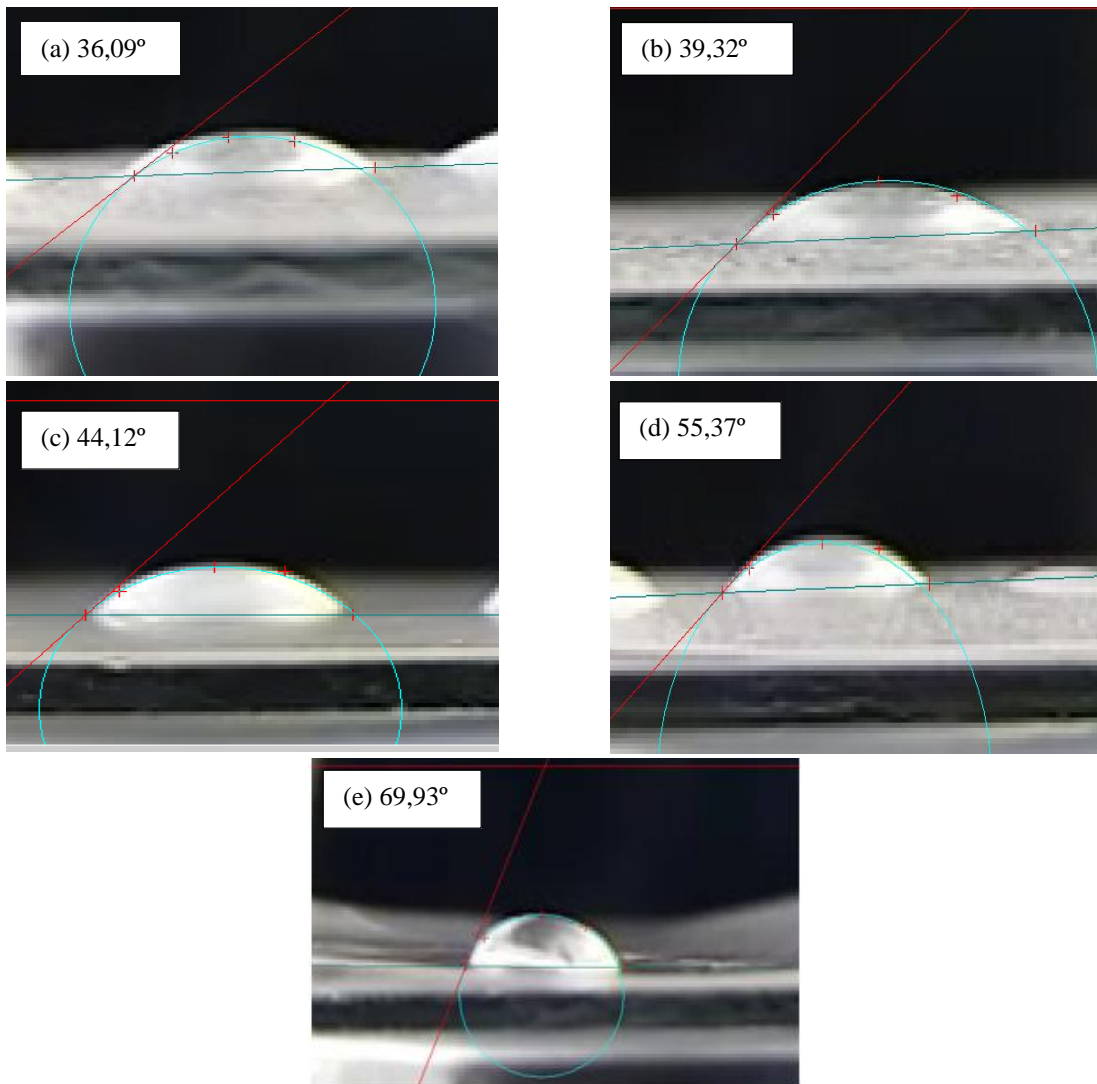


Figura 34 – Imagens da gota d'água sobre a superfície dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII.

A Fig. 34 (a) mostra um ângulo de 36°C formado entre a gota d'água e o filme de fécula de mandioca, evidenciando a tendência que a fécula tem de interagir com um meio polar. Este fato teve como parâmetro de comparação trabalhos recentes como os de Flaker *et al.* 2015, Saberi *et al.* 2017 e Chen *et al.* 2015, onde foram considerados filmes biopoliméricos de baixa afinidade em meio com diferença de umidade aqueles com ângulos superiores a 65°.

A Fig. 34 (b) mostra que mesmo utilizando a Bent-Ca como material de reforço, o filme de fécula ainda interage com a água, consideravelmente, comprovando que a argila se dispersa de maneira agregada deixando o filme com lacunas. As Fig. 34 (c), (d) e (e) mostram

um aumento do ângulo de contato, comprovando assim a dispersão uniforme do material de reforço.

Por fim, dentre os filmes analisados, o FOBIII foi o que estabeleceu menor interação com o meio polar, apresentando um ângulo de $69,93^\circ$. Isto, é decorrente da compatibilidade eletrostática entre a fécula e a OBent-III, de forma que quanto maior os grupos funcionais do modificador orgânico maior é o espaço entre as camadas de silicato que a estrutura monomérica encontra para se entrelaçar estabelecendo ligação intermolecular com tais grupos funcionais (Crétois *et al.*, 2014). Portanto, as camadas de silicato se dispersa uniformemente ao longo da estrutura da fécula reduzindo a capacidade desta de realizar ligações de hidrogênio com o meio.

5.3 Segunda Parte II: Análise das propriedades físico-químicas dos filmes

5.3.1 Propriedades Mecânicas

A Figura 35 mostra as curvas de tensão versus deformação para análise das propriedades mecânicas dos filmes.

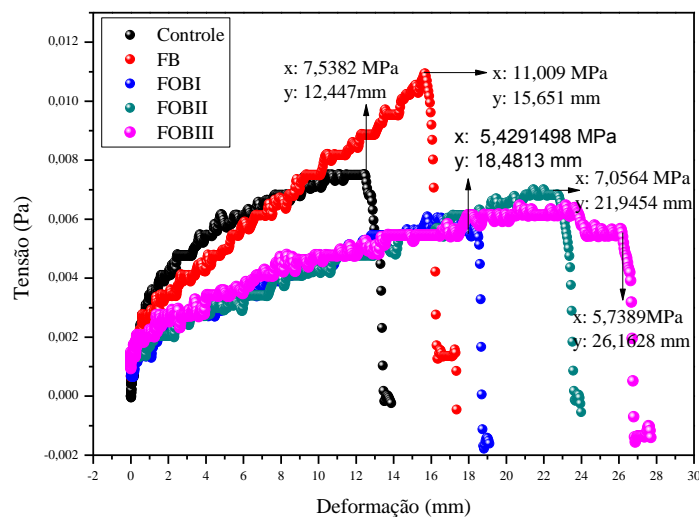


Figura 35 – Mostra a curva de tensão versus deformação dos filmes de fécula controle, na presença da Bent-Ca (FB), da OBent-I (FOBI), da OBent-II (FOBII) e da OBent-III (FOBIII).

Segundo Saurabh *et al.* (2015) o melhoramento das propriedades mecânicas de filmes biopoliméricos se dá pelo aumento de sua flexibilidade, que por sua vez, é medida pelo alongamento à ruptura e está definida como a capacidade do filme para deformar antes de

quebrar. Com efeito, os filmes de fécula de mandioca na presença de OBent apresentaram melhor flexibilidade, caracterizando-os como materiais de alta ductibilidade em relação aos filmes de fécula controle e na presença de Bent-Ca. A sequência de ductibilidade dos filmes bionanocompósitos foi: FOBIII > FOBII > FOBI, onde o FOBIII exibiu o máximo alongamento à ruptura, entorno de 53,30% (ver Fig. 35), sugerindo que o filme com a maior esfoliação do material de reforço resultou na melhor dispersão da tensão aplicada, caracterizando a obtenção de um material mais dúctil em relação ao filme controle e ao filme na presença da Bent-Ca, mesmo sob pequenos níveis de tensão.

Por sua vez, o filme de fécula com Bent-Ca mostra ser mais flexível em comparação ao filme de fécula controle devido à formação de tactóides agregados na matriz biopolimérica conforme observado no MEV. Tais tactóides, podem atuar como um agente de nucleação, resistindo ao alongamento da cadeia principal interligada com a matriz biopolimérica por ligação de hidrogênio. Os resultados estão conforme observados por Cyras *et al.* (2008), Matsuda *et al.* (2014) e Romero-Bastida *et al.* (2016).

5.3.2 Propriedade de Barreira

5.3.2.1 Permeabilidade ao vapor d'água

A Figura 36 ilustra os efeitos da modificação sequencial na argila bentonita sobre os valores da PVA do filme de fécula.

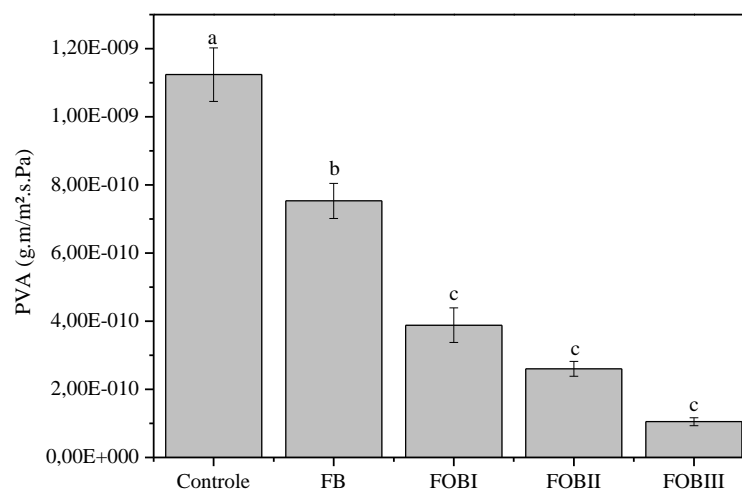


Figura 36 – Efeito da modificação na Bent-Ca sobre a permeabilidade dos filmes de fécula de mandioca. Letras diferentes indicam a diferença estatística ($p < 0,05$).

Analisando a Fig. 36, pode-se perceber que os valores da PVA diminuíram na ordem de FOBIII>FOBII>FOBI>FB, tendo o filme FOBIII redução de 90,6% em relação ao filme de fécula controle, por apresentar uma estrutura quase que completamente esfoliada, exibindo a menor PVA ($1,04927 \times 10^{-10}$ g.m².s.Pa) dentre os filmes analisados. A esfoliação da OBent-III na matriz de fécula aumentou significativamente o comprimento efetivo do caminho para as moléculas de água difundir e atravessar o filme (Gao *et al.*, 2014). Por outro lado, percebe-se que o aumento da PVA dos filmes na presença de Bent-Ca foi, provavelmente, devido à fase descontínua formada entre a estrutura da Bent-Ca e a matriz biopolimérica, uma vez que a Bent-Ca apresenta uma diferença de polaridade menor em relação à estrutura do biopolímero (Farahnaky *et al.*, 2015). Esse fato acarreta nos filmes com argila não modificada, uma interligação eletrostática mais fraca que faz o filme bionanocompósito mais poroso resultando no aumento da PVA dos filmes (Tan *et al.*, 2016).

5.3.2.2 Solubilidade

A Figura 37 ilustra os efeitos da modificação sequencial na argila bentonita sobre os valores da capacidade de dissolução máxima dos filmes de fécula em água.

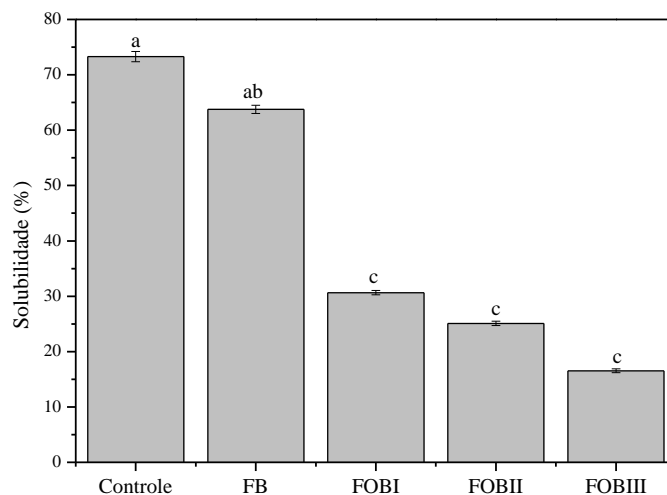


Figura 37 – Efeito da modificação na Bent-Ca sobre a capacidade de dissolução máxima em água dos filmes de fécula de mandioca. Letras diferentes indicam a diferença estatística ($p < 0,05$).

Analisando a Fig. 37, percebe-se que as argilas modificadas OBent-I, OBent-II e OBent-III proporcionaram ao filme de fécula uma dissolução máxima em torno de 31%, 25% e 17%, respectivamente; apresentando a OBent-III maior influência sobre a solubilidade do filme de fécula em água. A principal razão para esta redução na solubilidade em relação ao

filme controle (73%), é a presença do elevado teor de grupos funcionais orgânicos entre as camadas lamelares da OBent-III que torna, por diferença de polaridade, a matriz biopolimérica compatível, assim, uma forte interação é obtida reduzindo a porosidade do meio e contribuindo para a formação de barreira na superfície de contato do biopolímero. Deste modo, a densidade de reticulação nos filmes compósitos aumenta junto com o aumento do peso molecular do modificador orgânico, resultando em valores mais baixos de solubilidade (Tezcan *et al.*, 2012 e Alboofetileh *et al.*, 2013).

Nos filmes compostos por Bent-Ca a percentagem de dissolução máxima do filme ficou em 64%, maior que o apresentado nos filmes com OBent, uma vez que o FB apresenta uma estrutura filmogênica de elevada porosidade que contribui para uma menor reticulação do filme compósito e aumenta a adesão deste com as moléculas de água (Muller *et al.*, 2011).

5.3.3 Propriedades Óticas

A Figura 38 ilustra os efeitos da modificação sequencial na argila bentonita sobre os valores da opacidade dos filmes de fécula.

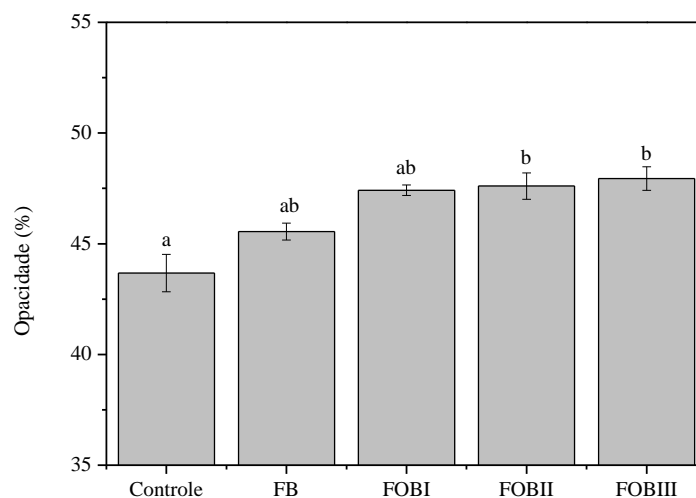


Figura 38 – Efeito da argila na opacidade do filme dos filmes. Letras diferentes indicam a diferença estatística ($p < 0,05$).

A transmissão da luz nos filmes de fécula diminuiu com a presença do material de reforço como mostrado na Fig. 38. Os valores da opacidade dos filmes compósitos de fécula e Bent-Ca ou OBent não diferiram significativamente do valor apresentado pelo filme de fécula controle e podem ser considerados translúcidos. O filme de fécula mostrou 43,7 % de

opacidade, sendo esta aumentada para 47,4 %, 47,6% e 47,9% com a adição de OBent-I, OBent-II e OBent-III, respectivamente, ou 45,5% com a adição de Bent-Ca.

O bionanocompósito a base de OBent proporcionou a matriz de fécula de mandioca uma maior opacidade quando comparada ao filme de fécula com Bent-Ca. Isso pode estar ligado ao fato da argila modificada está dispersa por toda a matriz biopolimérica de maneira uniforme e em porção adequada (5% em relação à massa seca do polímero), porém este fato não influenciou significativamente o aspecto visual do filme original (Chung *et al.*, 2010). A maior redução na transmissão de luz do filme FB em relação ao controle sugere que a argila natural não foi completamente dispersa por formar aglomerações intercaladas na matriz do biopolímero impedindo a passagem de luz através da película (Giannakas *et al.*, 2014; Rhim *et al.*, 2011).

5.3.4 Propriedades Térmicas

A Figura 39 mostra o comportamento de cinco curvas TG/DTG referentes aos filmes controle, FB, FOBI, FOBII e FOBIII.

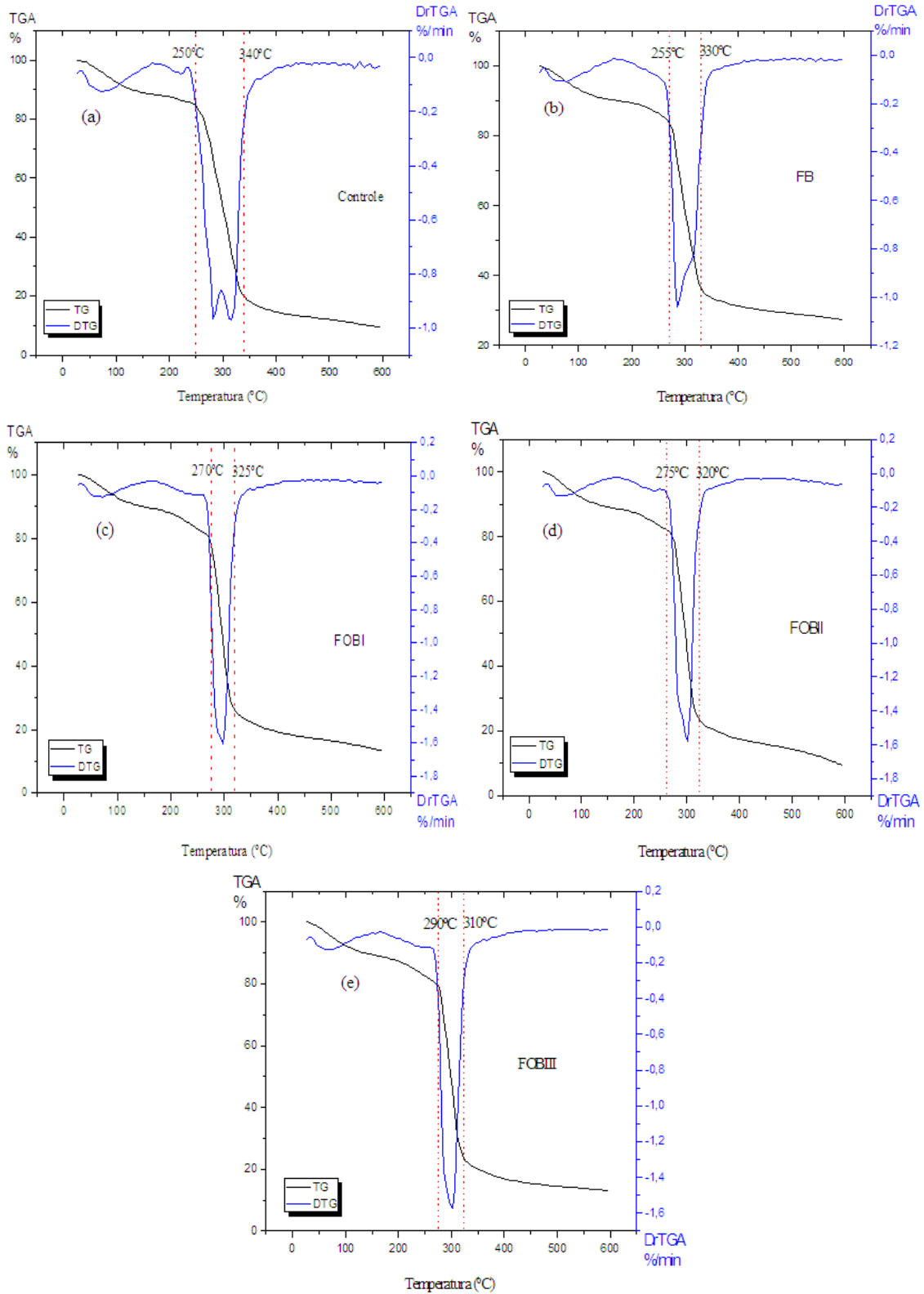


Figura 39 – Curvas termogravimétricas dos filmes: (a) Controle, (b) FB, (c) FOBI, (d) FOBII e (e) FOBIII.

As curvas de TG/DTG mostram um pico inicial que representa a evaporação da água adsorvida pela fécula e pelo material de reforço, bem como a evaporação do glicerol utilizado, juntamente com a evaporação de compostos de baixo peso molecular. Tal pico se encontra na faixa de temperatura de 25 – 250°C para o filme controle, entre 25 – 255°C para o filme FB, entre 25 – 270 °C, 25 – 275 °C e 25 – 290 °C para os filmes FOBI, FOBII e FOBIII, respectivamente (ver Fig. 39 (a), (b), (c), (d) e (e)). Com isso, o FOBIII foi o filme que mais retardou o início da segunda fase que se refere à decomposição da fécula, entorno de 45°C em relação ao filme controle.

Nessa perspectiva, o filme FOBIII apresentou a melhor estabilidade térmica, evidenciando o maior e mais estreito pico em uma faixa menor de temperatura quando comparado aos demais filmes. Isso pode ser decorrente da OBent-III quando modificada com a presença de uma mistura de tensoativos orgânicos, causar uma maior interação com a matriz biopolimérica, como evidenciado pelas análises de FTIR e AFM, e, por conseguinte passar a atuar como uma barreira de calor ao filme de fécula controle mais eficaz quando comparada a Bent-Ca e as OBent I e II. Comportamentos semelhantes foi observado por Romero-Bastida *et al.*, 2015, Gao *et al.*, 2014, Qi *et al.*, 2016 e Saurabh *et al.*, 2015.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6. Conclusão

Na primeira parte, foi realizada uma modificação sequencial e cumulativa na superfície da bentonita cálcica com três tipos de tensoativos (CTAB, SDS e ALEO), obtendo-se a OBent-I, OBent-II e OBent-III, respectivamente. A OBent-III na presença da mistura de três tensoativos foi caracterizada como o melhor material de reforço quando comparada aos demais argilominerais modificados (OBent-I e OBent-II) e não modificado (Bent-Ca). Com isso, a OBent-III apresentou o maior distanciamento basal entre as camadas de silicato devido a intercalação da mistura de tensoativos, bem como foi o argilomineral que conseguiu interagir tanto em meio polar quanto em meio apolar, demonstrando, portanto, sua boa tendência a esfoliar-se em diversos meios. Na segunda parte, os quatro materiais de reforço caracterizados na primeira parte foram incorporados em filmes de fécula de mandioca visando observar o grau de melhoria das propriedades físico-químicas do filme de fécula controle a partir da dispersão uniforme das camadas de silicato ao longo deste. O filme de fécula na presença da OBent-III apresentou o maior grau de esfoliação das camadas de silicato, e consequentemente, foi o filme que obteve as melhores propriedades térmicas, de barreira ao vapor d'água e mecânicas dentre os filmes estudados, sem alterar a transparência.

Por fim, foi possível através deste estudo obter um filme de fécula de mandioca com as propriedades físico-químicas melhoradas em relação ao filme de fécula controle e demais filmes de fécula na presença de argila natural ou com modificação convencional, utilizando como material de reforço uma argila bentonita modificada por mistura sinérgica de três tensoativos.

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

Referências bibliográficas

ALBOOFETILEH, M.; REZAEI, M.; HOSSEINI, H.; ABDOLLAHI, M. Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. *Journal of Food Engineering*, 117, p.26–33, 2013.

BARBOSA, R.; MORAIS, D.D.S.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Characterization of bentonite clay and synthesis of organoclay for polymer nanocomposites applications. *Cerâmica*, 58, p.363-367, 2012.

BOINOVICH, L. EMELYANENKO A. M.; KOROLEV V. V.; PASHININ A. S. Effect of wettability on sessile drop freezing: When superhydrophobicity stimulates an extreme freezing delay. *Langmuir*. 30(6), 1659-1668, 2014.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. LTC, 9ª Edição, p. 912, 2016.

CASTILLO, L.A.; LÓPEZ, O.V.; GHILARDI, J.; VILLAR, M.A.; BARBOSA, S.E.; GARCÍA, M.A. Thermoplastic starch/talc bionanocomposites. Influence of particle morphology on final properties. *Food Hydrocolloids*, 51, p.432 – 440, 2015.

CHEN, J.H.; YANG, M.C. Preparation and characterization of nanocomposite of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) with organoclay. *Materials Science and Engineering C*, 46, p. 301–308, 2015.

CHIU, C.W.; HUANGB, T.K.; WANGB, Y.C.; ALAMANIB, B.G.; LINB, J.J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Progress in Polymer Science*, v.39, p. 443–485, 2014.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; DOLE, P.; AVÉROUS, L. Starch-based nanobiocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process, *Carbohydrate Polymers*, v.79, p.941–947, 2010.

CHUNG, Y.; ANSARI, S.; ESTEVEZ, L.; HAYRAPETYAN, S.; GIANNELIS, E.P.; LAI, H. Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79, p.391–396, 2010.COATIVY, G.; GAUTIER, N.; PONTOIRE, B.; BULÉON, A.; LOURDIN, D.; LEROY, E. Shape memory starch–clay bionanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, v.116, p.307–313, 2015.

CORDEIRO, E.M.S. Biocompósitos poliméricos obtidos a partir da fração lignocelulósica e amilácea do caroço de manga (*Mangifera Indica*), TOMMY ATKINS. PPGCEM-UFRN, 136, 2013.

CRÉTOIS, R.; FOLLAIN, N.; DARGENT, E.; SOULESTIN, J.; BOURBIGOT, S.; MARAIS, S.; LEBRUN, L. Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 467, p. 56–66, 2014.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; MINH-TAN, T. T.; VAZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, p.55–63, 2008.

DALTIN, D. Tensoativos: Química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2011.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. *Postharvest Biology and Technology*, v.109, p. 57–64, 2015.

FARAHNAKY, A.; DADFAR, S.M.M.; SHAHBAZI, M. Physical and mechanical properties of gelatin–clay nanocomposite, *Journal of Food Engineering*, 122, p. 78–83, 2014.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L.F.A.; MENEZES, R.R.; CARTAXO, J.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Influence of the process variables on obtaining organoclays. *Cerâmica*, 59, p.277-284, 2013.

FLAKER, C. H.C.; LOURENÇO, R. V.; BITTANTE, A. M. Q. B.; SOBRAL, P. J. A. Gelatin-based nanocomposite films: A study on montmorillonite dispersion methods and concentration. *Journal of Food Engineering*. v.167, p.65–70, 2015.

FU, M.; ZHUANG, G.; ZHANG, Z.; YE, X.; LIAO, L. Comparative study on the use of cationic–nonionic-organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, v.116–117, p.257–262, 2015.

GALUS, S.; KADZINSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*, 45, p.273-283, 2015.

GAO, Y.; DAI, Y.; ZHANG, H.; DIAO, E.; HOU, H.; DONG, H. Effects of organic modification of montmorillonite on the performance of starch-based nanocomposite films, *Applied Clay Science*, v.99, p.201–206, 2014.

GIANNAKAS, A.; GRIGORIADI, K.; LEONTIOU, A.; BARKOULA, N. M.; LADAVOS, A. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan–clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 108, p. 103–111, 2014.

HOSSEINI, S.F.; REZAEI, M.; ZANDI, M.; GHAVI, F.F. Preparation and functional properties of fish gelatin–chitosan blend edible films. *Food Chemistry*, 136, 1490–1495, 2013.

HUSKIĆ, M.; ŽIGON, M.; IVANKOVIĆ, M. Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts. *Applied Clay Science*, 85, p.109–115, 2013.

INTROZZI, L. Development of high performance biopolymer coatings for food packaging applications. *Food and Environmental Biotechnology*, 120, 2012.

JARAMILLO, C. M.; SELIGRA, P. G.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer. *Starch/Stärke*. 67, 780–789, 2015.

KARACA, S.; AÇIŞLI, Ö.; GÜRSES, A. Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 142, p. 90-99, 2017.

KIM, S. I.; LEE, B. R.; LIM, J. I.; MUN, C. H.; JUNG, Y.; KIM, J. H.; KIM, S. H. Preparation of topographically modified poly(L-lactic acid)-b-Poly(b-caprolactone)-b-poly(L-lactic acid) tri-block copolymer film surfaces and its blood compatibility. *Macromolecular Research*, 22, 1229–1237, 2014.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, v.51, p. 127–187, 2015.

LAVORGNA, M.; PISCITELLI, F.; MANGIACAPRA, P.; BUONOCORE, G.G. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, v.82, p.291–298, 2010.

LEE, S.; PARK, M.; KIM, D.; II KIM; PARK, D. Catalytic performance of ion-exchanged montmorillonite with quaternary ammonium salts for the glycerolysis of urea, *Catalysis Today*, v.232, p.127–133, 2014.

LIAO, L.; LV, G.; CAI, D.; WU, L. The sequential intercalation of three types of surfactants into sodium montmorillonite, *Applied Clay Science*, v.119, p.82–86, 2016.

LIU, H.; CHAUDHARY, D.; YUSA, S. I.; TADÉ, M.O. Glycerol/starch/Na⁺ - montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study, *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p.1591–1597, 2011.

LIU, Z.Y.; LI, Z.Q.; SONG, X.W., ZHANG, J.C.; ZHANG, L.; ZHANG, L.; ZHAO, S. Dynamic interfacial tensions of binary nonionic–anionic and nonionic surfactant mixtures at water–alkane interfaces. *Fuel*, 135, p.91–98, 2014.

MATSUDA, D.K.M.; VERCEHEZE, A.E.S.; CARVALHO, G.M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. *Industrial Crops and Products*, v.44, p.705– 711, 2013.

MONTEIRO, M.K.S.; OLIVEIRA, V.R.L.; SANTOS, F.K.G.; LEITE, R.H.L.; AROUCHA, E.M.M.; SILVA, R.R. Analysis of Water Barrier, Mechanical and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Cassava Starch and Natural Clay or Modified by Anionic Exchange. *Materials Research*, 2017.

MORIYAMA, A.L.L. Síntese e Caracterização de Tungstatos de Cério e Estrôncio para Fins Catalíticos. Dissertação de Mestrado. UFRN, 2016.

MOTAWIE, A.M.; MADANY, M.M.; EL-DAKRORY, A.Z.; OSMAN, H.M.; ISMAIL, E.A.; BADR, M.M.; EL-KOMY, D.A.; ABULYAZIED, D.E. Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23, 331–338, 2014.

MULLER, C.M.O.; LAURINDO, J.B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films, *Industrial Crops and Products*, v.33, p.605–610, 2011.

NASCIMENTO, L.A. Estudo sobre a formação de filmes automontados de quitosana com complexos nitrosil. Tese, PPGQ-UFRN, p.132, 2016.

NAVARCHIAN, A. H.; MAJDZADEH-ARDAKANI, K.; SADEGHI, F. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79, p.547–554, 2010.

OLIVEIRA, C.I.R.; ROCHA, M.C.G.; SILVA, A.L.N.; BERTOLINO, L.C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). *Cerâmica*, 62, p.272 – 277, 2016.

OLIVEIRA, V.R.L. Avaliação da incorporação de cera de abelha na hidrofobização de filmes biopoliméricos e seu efeito como cobertura na conservação pós-colheita da goiaba. Dissertação, PPGCEM-UFERSA, p.105, 2017.

OTHMAN, S.H. Bionanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2, p. 296 – 303, 2014.

OUELLET-PLAMONDON, C.M.; STASIAK, J.; AL-TABBAA, A. The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.444, p.330– 337, 2014.

OYMACI, P. Development of whey protein isolate based nanocomposite food packaging films incorporated with chitosan and zein nanoparticles. Thesis, 79, 2014.

PRIAC, A.; MORIN-CRINI, N.; DRUART, C.; GAVOILLE, S.; BRADU, C.; LAGARRIGUE, C.; TORRI, G.; WINTERTON, P.; CRINI, G. Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater: A review of options for their elimination. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, p.3749-3773, 2014.

QI, G.; LI, N.; SUN, X.S.; SHI, Y.; WANG, D. Effects of glycerol and nanoclay on physiochemical properties of camelina gum-based films. *Carbohydrate Polymers*. 152, p.747– 754, 2016.

RASTOGI, V.K.; SAMYN, P. Bio-Based Coatings for Paper Applications. *Coatings*, 5, p.887-930, 2015.

RATKIEVICIUS, L.A.; CUNHA FILHO, F.J.V.; BARROS NETO, E.L.; SANTANNA, V. C. Modification of bentonite clay by a cationic surfactant to be used as a viscosity enhancer in vegetable-oil-based drilling fluid. *Applied Clay Science*, v.135, p.307–312, 2017.

REDDY, M.M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A.K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities, *Progress in Polymer Science*, v.38, p.1653– 1689, 2013.

RHIM*, J.W. Effect of PLA lamination on performance characteristics of agar/ κ -carrageenan/clay bio-nanocomposite film. *Food Research International*, 51, p. 714–722, 2013.

RHIM, J.W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 86, p. 691– 699, 2011.

RHIMA, J.W.; PARKB, H. M.; HAC, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Progress in Polymer Science*, v.38, p.1629– 1652, 2013.

ROMERO-BASTIDA, C.A.; BELLO-PÉREZ, L.A.; VELAZQUEZ, G.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Effect of the addition order and amylose content on mechanical, barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. *Carbohydrate Polymers*, v.127, p.195–201, 2015.

ROMERO-BASTIDA, C.A.; TAPIA-BLÁCIDO, D.R.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; VELÁZQUEZ, G.; RAMIREZ, A. Effect of amylose content and nanoclay incorporation order in physicochemical properties of starch/montmorillonite composites. *Carbohydrate Polymers*. v. 152, p. 351–360, 2016.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; FERNANDES, F.M.; WICKLEIN, B.; ALCÂNTARA, A.C.S.; ARANDA, P. Fibrous clays based bionanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2013.

SABERI, B.; CHOCKCHAIWASDEE, S.; GOLDING, J.B.; SCARLETT, C.J.; STATHOPOULOS, C.E. Development of biocomposite films incorporated with different amounts of shellac, emulsifier, and surfactant. *Food Hydrocolloids*, 72, p.174 – 184, 2017.

SANQIN, W.; ZEPENG, Z.; YUNHUA, W.; LIBING, L.; JIANSHEG, Z. Influence of montmorillonites exchange capacity on the basal spacing of cation–anion organo-montmorillonites. *Materials Research Bulletin*, v.59, p.59–64, 2014.

SAURABH, C.K.; GUPTA, S.; BAHADUR, J.; MAZUMDER, S.; VARIYAR, P.S.; SHARMA, A. Mechanical and barrier properties of guar gum based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 124, p.77–84, 2015.

SENA, M.S. Avaliação do Potencial Fotocatalítico do Molibdato de Cério Obtido pelo Método EDTA/Citrato na Degradação do Azul de Metileno. Dissertação de Mestrado. UFRN, 2016.

SHAH, K.J.; SHUKLA, A.D.; SHAH, D.O.; IMAE, T. Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties. *Polymer*, 97, p.525-532, 2016.

SILVA, D. L., SILVA, A.V.; FERREIRA, H. S. Study of organic surfactants sorption in bentonite clays. *Cerâmica*, 62, p. 294 – 304, 2016.

SINGH, A.; BILGIÇ, C.; YAZICI, D.T.; KARAKEHYA, N.; ÇETINKAYA, H.; CHEHIMI, M.M. Surface and interface physicochemical aspects of intercalated organo-bentonite. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 50, p. 204 – 210, 2014.

SUN, J.; ZHUANG, G.; ZHANG, Z.; LIAO, L. The structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based system aged under different temperatures. *Applied Clay Science*, 124–125, p.21–30, 2016.

TAKELE, S. Production of Starch Based Antimicrobial Packaging Films with Optimal Physical and Mechanical property. Thesis, Addis Ababa, 76, 2015.

TAN, B.; THOMAS, N.L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, v.514, p.595–612, 2016.

TEZCAN, F.; GÜNİSTER, E.; ÖZEN, G.; ERİM, F.B. Biocomposite films based on alginate and organically modified clay. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, p.1165– 1168, 2012.

UGALDE, M.L. Biofilmes ativos com incorporação de óleos essenciais. Tese, PPGEA-URI Erechim, p.168, 2014.

WANG, H.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; ZHU, Y.; WU, H.; LU, W. Adsorption of mixed cationic-nonionic surfactant and its effect on bentonite structure. *Journal of Environmental Sciences*, 24(8), p. 1525–1532, 2012.

WANG, Z.; ZHOU, J.; WANG, X. X.; ZHANG, N.; SUN, X. X.; MA, Z. S. The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the water vapor barrier properties of soybean protein isolate-based oleic acid/stearic acid blend edible films. *Food Hydrocolloids*, 35(0), 51-58, 2014.

WIHODO, M.; MORARU, C.I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. *Journal of Food Engineering*, 114, p.292–302, 2013.

WU, H.; ZHUANG, G.; ZHANG, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, X.; LIAO, L. Influence of the nonionic surfactants' nature on the structures and properties of organo-montmorillonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 518, p.116–123, 2017.

XIA, Z.; ZHANG, Z.; ZHANG, J.; LIAO, L.; Synergistic effect of cationic and anionic surfactants for the modification of Ca-montmorillonite. *Materials Research Bulletin*, v.48, p.1811–1816, 2013.

XIE, J.; ZHANG, K.; WU, J.; REN, G.; CHEN, H.; XUA, J. Bio-nanocomposite films reinforced with organo-modified layered double hydroxides: Preparation, morphology and properties, *Applied Clay Science*, 126, p.72–80, 2016.

YUAN, J.; FU, M.; ZHANG, Z.; WU, L.; ZHUANG, G.; ZHANG, S.; LIAO, L. Investigation on the co-modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants. *Applied Clay Science*, 132–133, p. 694–701, 2016.

ZHAO, Q.; CHOO, H.; BHATT, A.; BURNS, S.E.; BATE, B. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. *Applied Clay Science*, 142, p. 2 – 20, 2017.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*. v.122, p.456–480, 2015.

ZHU, J.; ZHANG, P.; QING, Y.; WEN, K.; SU, X.; MA, L.; WEI, J.; LIU, H.; HE, H.; XI, Y. Novel intercalation mechanism of zwitterionic surfactant modified montmorillonites. *Applied Clay Science*, 141, p. 265–271, 2017.

ZHUANG, G.; ZHANG, H.; WU, H.; ZHANG, Z.; LIAO, L. Influence of the surfactants' nature on the structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, 135, 244–252, 2017.

ZHUANG, G.; ZHANG, Z.; GUO, J.; LIAO, L.; ZHAO, J. A new ball milling method to produce organo-montmorillonite from anionic and nonionic surfactants. *Applied Clay Science*, v.104, p.18–26, 2015.