

**Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Centro Tecnológico - CTC
Programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos**

**PROPRIEDADES DE FILMES DE AMIDO INCORPORADOS DE NANOARGILAS E
FIBRAS DE CELULOSE**

**JAQUELINE OLIVEIRA DE MORAES
Engenheira de Alimentos**

Orientador: Prof. Dr. João Borges Laurindo

Co-orientador: Dr^a. Camen M. O. Müller

**Florianópolis-SC
2009**

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Centro Tecnológico - CTC
Programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos

**PROPRIEDADES DE FILMES DE AMIDO INCORPORADOS DE NANOARGILAS E
FIBRAS DE CELULOSE**

JAQUELINE OLIVEIRA DE MORAES

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos na Indústria de Alimentos.

Engenharia de Alimentos

Florianópolis-SC, 2009

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as oportunidades que recebi para chegar até aqui.

Aos meus pais, Sônia e José, por me darem a base para alcançar meus objetivos e me incentivarem sempre. Aos meus irmãos, Tatiane e Alex, pela união e incentivo. A toda minha família.

Ao professor João Borges Laurindo pela orientação, oportunidade, ensinamentos e paciência.

À Carmen Müller, não tenho palavras para agradecer toda sua dedicação a este trabalho. Agradeço, não apenas pelos ensinamentos, mas principalmente pela sua amizade, carinho e acolhimento.

Ao Bruno pelo carinho, amizade, ensinamentos e a grande paciência.

Ao grupo inesquecível do início do mestrado Fernanda Corrêa, Janaína Debon, Jamile Rampinelli, Andréia Pinho, Luiz Gustavo, Jéfferson Cavalcante, Thiago Colombo, Maurício Calheiros e Wagner Silva.

Aos amigos e colegas do laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos, em especial à Jaqueline Bona e à Amanda Dias que me acolheram como irmãs quando iniciei o trabalho no laboratório, e ao Cristian Romera pela ajuda com as análises.

Aos amigos de Rio Grande, Fátima Borges, Fernanda Ramos, Paula Pertuzatti, Michele Souza, Daiane Zdradek, Gabriel Silveira, Fernando Souza, Carlos Gómez, pela amizade e palavras de incentivo sempre que precisei.

À Capes pela concessão de bolsa e a oportunidade de estudo.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da UFSC pelos ensinamentos em aula. Em especial à professora do curso Alcilene, que sempre me recebeu com boa vontade e com carinho.

À banca examinadora.

A todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho, Obrigada!

*“Carrego nas costas meu mundo
E junto umas coisas que me fazem bem
Fazendo da minha janela
Imenso horizonte, como me convém*

*Daz vozes dos outros eu levo a palavra
Dos sonhos dos outros eu tiro a razão
Dos olhos dos outros eu vejo os meus erros
Das tantas saudades eu guardo a paixão*

*Sempre que eu quero, revejo meus dias
E as coisas que eu posso, eu mudo ou arrumo
Mas deixo bem quietas as boas lembranças
Vidinha que é minha, só pra o meu consumo...”*

(Gujo Teixeira e Luiz Marengo)

RESUMO

Os materiais obtidos de polímeros biodegradáveis podem ser uma alternativa para a redução do impacto ambiental provocado pelos polímeros derivados do petróleo. Amidos de diferentes origens têm sido considerados como uma matéria-prima com viabilidade técnica e econômica para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis. Além disso, trata-se de material de fonte renovável, que permite a aplicação de políticas ambientais de manejo do ciclo de carbono. Filmes a base de amido não resistem aos esforços mecânicos associados às manipulações realizadas com a maioria das embalagens comerciais e possuem alta permeabilidade ao vapor de água. A incorporação de nanoargilas e fibras de celulose têm sido apresentadas como alternativa de reforço e melhoria das propriedades desses filmes. O objetivo deste trabalho foi investigar a influência da incorporação de nanoargila hidrofílica e de fibras de celulose nas propriedades de filmes de amido e glicerol. O trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira estudaram-se diferentes formulações e processos de incorporação de nanoargilas em filmes de amido, e avaliação das propriedades mecânicas e da permeabilidade ao vapor de água dos mesmos. Na segunda etapa avaliou-se a influência da adição de fibras de celulose e nanoargilas aos filmes de amido. Assim, foram preparados filmes de amido, filmes-compósitos amido-nanoargila e filmes-compósitos amido-nanoargila-fibras. Foram obtidos filmes-compósitos amido-nanoargila com permeabilidade ao vapor de água 50% inferiores aos valores encontrados para filmes de amido. Além disso, esses filmes-compósitos foram cerca de 7 vezes mais rígidos que os filmes de amido. O valor característico da tensão de ruptura dos compósitos não diferiu do valor encontrado para os filmes de amido. A adição de fibras e nanoargila elevou a tensão de ruptura dos filmes em 8,5 vezes e o módulo de Young (rigidez) em 24 vezes, mas reduziu a capacidade de alongamento dos mesmos em 14 vezes. Os difratogramas dos compósitos indicaram que ocorreu intercalação das lamelas de argila na matriz polimérica. As propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes foram menores que os valores determinados para filmes de amido e aumentaram com umidade relativa do ar. Os resultados encontrados indicam que a adição de fibras e nanoargilas a filmes de amido é uma alternativa viável para reforçar mecanicamente esses filmes e reduzir a permeabilidade ao vapor de água através dos mesmos.

Palavras-chave: amido, filmes biodegradáveis, nanoargila, fibras de celulose.

ABSTRACT

Materials prepared from biodegradable polymers can be an alternative for reducing the environmental problems provoked by petroleum derived polymers used to produce packages. Starches from different sources have been considered as a technically viable raw material for producing biodegradable films at low cost. Moreover, starches are from renewable sources, which allow applying environmental politics for controlling the carbon cycle. Starch based films do not resist to the mechanical stress they are submitted when used in commercial packages, and have high water vapor permeability (WVP). Incorporation of nanoclay and cellulose fibers have been reported as a viable alternative for reinforcing these films. The objective of this work was to investigate the influence of the incorporation of nanoclay and cellulose fibers on the properties of starch based films. The work was performed in two steps. In the first step, films were prepared with different formulations and different processes of nanoclays incorporation their mechanical properties and WVP were determined. In the second step, the addition of nanoclay and cellulose fibers was investigated. For that, starch films, starch-nanoclay films and starch-nanoclay-cellulose fibers composites-films were prepared. The starch-nanoclay composites-films showed WVP one-fold lower than the values found for starch films. These composites were seven-fold more rigid than starch films, but with the same tensile strength of starch films, indicating that the added nanoclay did not reinforce the starch films. On the other hand, the incorporation of fibers and nanoclay increased the films tensile strength in 8.5 times and their rigidity (Young modulus) in 14 times. The composites diffractograms indicated intercalation between the clay lamellas and the starch chains. The WVP of composites-films were lower than the values found for starch films, and increased with the air relative humidity. The results reported in this work indicate that the incorporation of nanoclay and fibers to starch films is a viable alternative for reinforcing mechanically these films, and for reducing their WVP.

Keywords: starch, biodegradable films, nanoclay, cellulose fibers.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Filmes Biodegradáveis	3
2.2. Filmes à Base de Amido	4
2.2.1. Amido.....	4
2.2.1.1 Fécula de Mandioca.....	6
2.2.2. Propriedades de filmes à base de amido.....	7
2.3. Compósitos	7
2.3.1. Nanocompósitos	8
2.3.1.1 Argilas	8
2.3.1.2 Nanocompósitos polímero-argilas.....	12
2.3.1.3 Filmes amido-argila.....	14
2.3.2. Compósitos amido/fibras de celulose	16
2.3.2.1 Celulose	16
2.3.2.2 Filmes amido-fibras de celulose.....	16
2.4. Propriedades de Filmes	17
2.4.1. Propriedades Mecânicas de Filmes.....	17
2.4.2. Propriedades de Barreira de Filmes	18
2.4.3. Processos de Transferência de Massa em Filmes	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1. Matérias-Primas	22
3.2. Preparo dos Filmes	22
3.2.1. Grupos de ensaios	22
3.2.1.1 Grupo de Ensaios 1.....	23
3.2.1.2 Grupo de Ensaios 2.....	24
3.2.1.3 Grupo de Ensaios 3.....	25
3.2.1.4 Grupo de Ensaios 4.....	26
3.2.1.5 Grupo de Ensaios 5.....	28
3.3. Ensaio de Tração	30
3.4. Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	30

3.5. Teor de Umidade e Espessura dos filmes.....	32
3.6. Massa Específica	32
3.7. Isotermas de Sorção de Umidade.....	32
3.8. Coeficiente de Solubilidade da Água no Filme e Coeficiente de Difusão da Água através do Filme	33
3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
3.10. Difração de Raios-X.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Grupo de Ensaios 1 - Avaliação de diferentes períodos de dispersão da nanoargila e diferentes concentrações de plastificante.....	35
4.1.1. Ensaios de tração	35
4.1.2. Permeabilidade ao vapor de água.....	37
4.2. Grupo de Ensaios 2 –Argilas de diferentes origens geológicas	39
4.2.1. Difração de Raios-X.....	39
4.2.2. Ensaios de tração	40
4.3. Grupo de Ensaios 3 - Avaliação de filmes com diferentes concentrações de nanoargila e adição de glicerol em diferentes etapas do processo	42
4.3.1. Ensaios de tração	42
4.3.2. Permeabilidade ao vapor de água.....	43
4.4. Grupo de Ensaios 4 - Filmes com adição de plastificante após a gelatinização do amido	45
4.4.1. Ensaios de tração	45
4.4.2. Permeabilidade ao vapor de água.....	47
4.5. Grupo de Ensaios 5 - Filmes adicionados <u>de</u> nanoargila <u>e</u> fibras de celulose.....	48
4.5.1. Ensaios de tração	48
4.5.2. Permeabilidade ao vapor de água Δ Umidade Relativa (2 – 75%).....	49
4.5.3. Espessura, teor de umidade e massa específica.	50
4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
4.5.5. Cristalinidade	57

4.5.6. <i>Isotermas de sorção de umidade</i>	59
4.5.7. <i>Permeabilidade ao vapor de água em diferentes ΔUR, coeficiente de solubilidade da água no filme (β) e coeficiente de difusão efetivo (D^w)</i>	61
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Amilose: (a) Estrutura; (b) Conformação helicoidal (adaptado de BOBBIO e BOBBIO, 1985).....	4
Figura 2.2 Amilopectina: (a) Estrutura; (b) Formato de ramificações; (adaptado de BOBBIO e BOBBIO, 1985).....	5
Figura 2.3 MEV de um grânulo de amido, que possibilita observar as camadas sucessivas de amilopectina e amilose, (http://www.simbiotica.org/composicaoquimicacelula.htm)..	5
Figura 2.4 Estrutura Montmorilonita adaptado de COELHO et al, 2007.....	10
Figura 2.5 Morfologia do microcompósito ou nanocompósitos formados pelo polímero e a argila (BOURBIGOT et al., 2004).....	13
Figura 2.6 Esquema de passagem de vapor em filmes produzidos com e sem argilas lamelares (adaptado de AKBARI et al., 2007).....	14
Figura 2.7 Estrutura da cadeia de celulose (BOBBIO e BOBBIO, 1985).....	16
Figura 3.1 Preparo dos filmes do grupo de ensaios 1	23
Figura 3.2 Preparo dos filmes do grupo de ensaios 2	25
Figura 3.3 Preparo dos filmes do grupo de ensaios 4	27
Figura 3.4 Preparo dos filmes do grupo de ensaios 5 (a) Filmes de fécula de mandioca (b) Filmes de fécula de mandioca-nanoargila (c) Filmes de fécula de mandioca-nanoargila-fibras.	28
Figura 3.5 Materiais para teste de tração: (a) Corpo-de-prova; (b) Condicionamento dos corpos de prova em Umidade Relativa conhecida; (c) Texturômetro;	30
Figura 3.6 Materiais para PVA: (a) Amostra; (b) Esquema de cápsula UR interna conhecida; (c) Condicionamento das cápsulas com umidade relativa externa conhecida; (d) Balança analítica: aquisição do ganho de massa / tempo.....	31
Figura 3.7 Materiais - Isotermas de Sorção: (a) Desidratação das amostras em dessecador; (b) Adsorção em diferentes condições de umidade relativa e temperatura controlada; (c) Secagem das amostras em estufa.....	33
Figura 4.1 Difractogramas das argilas Corral® Na ⁺ (Bentonita) e Cloisite® Na ⁺ (Montmorilonita).....	39
Figura 4.2 Permeabilidade ao vapor de água em filmes de amido e nanoargila	43

Figura 4.3 Permeabilidade ao vapor de água para filmes com concentrações de 0; 0,01; 0,1 g de nanoargila / g fécula seca, e glicerol adicionado em diferentes etapas do processo	47
Figura 4.4 Dados experimentais de PVA no gradiente de Umidade Relativa 2 - 75 % para as amostras SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF.....	49
Figura 4.5 Micrografias de filmes de fécula (SN). (a) Superfície exposta ao ar aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.....	52
Figura 4.6 Micrografias dos filmes de fécula com 5% de nanoargila (5N) (a) Superfície exposta ao ar aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.	53
Figura 4.7 Micrografias dos filmes de fécula com 10% de nanoargila (10N) (a) Superfície exposta ao ar aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.	54
Figura 4.8 Micrografias de filmes com 5% de nanoargila e 30% de fibras de celulose (5NF). (a) Superfície exposta ao ar, aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.	55
Figura 4.9 Micrografias de filmes com 10% de nanoargila e 30% de fibras de celulose peso seco (10NF) (a) Superfície exposta ao ar, aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.	56
Figura 4.10 Difratoograma das amostras (SN, 5N, 5NF, 10N, 10NF e argila Corral), e ampliação da escala do pico principal dos compósitos e da argila e suas respectivas distâncias interplanares.....	58
Figura 4.11 Modelo de GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer) ajustado aos pontos experimentais – Isoterma de Sorção	60
Figura 4.12 Coeficientes de solubilidade (β) das amostras (SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF) em diferentes atividades de água.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes (Jarowenko, 1997, apud JACOB, 2006).....	6
Tabela 2.2 Distâncias interplanares (d_{001}) características de argilominerais (Albers et al., 2002)	9
Tabela 3.1 Codificações das amostras investigadas no grupo de ensaios 1.....	24
Tabela 3.2 Codificações das amostras do grupo de ensaios 3.....	26
Tabela 3.3 Codificações das amostras elaboradas no grupo de ensaios 4.....	28
Tabela 3.4 Codificações das amostras do grupo de ensaios 5.....	30
Tabela 3.5 Umidades relativas saturadas obtidas através de soluções salinas saturadas a 25 °C (AOAC, 1995):.....	33
Tabela 4.1 Resultados dos ensaios de tração de filmes sem e com adição de nanoargila, plastificados com 0,20 g de glicerol / g fécula seca e com períodos de agitação de 20, 40 e 60 min.....	35
Tabela 4.2 Resultados dos ensaios de tração de filmes sem e com adição de nanoargila, plastificados com 0,30 g de glicerol / g fécula seca e com períodos de agitação de 20, 40 e 60 min.....	36
Tabela 4.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes sem e com adição de nanoargila, plastificados com 0,20 e 0,30 g de glicerol / g fécula seca e com períodos de agitação de 20, 40 e 60 min.....	37
Tabela 4.4 Picos (2θ) e Distâncias interplanares (d_{001}) dos picos principais e dos picos secundários apresentados nos difratogramas das argilas Cloisite® Na ⁺ e Corral® Na ⁺	39
Tabela 4.5 Propriedades de tração de filmes elaborados com diferentes argilas (Cloisite®, Corral®) e com diferentes concentrações de argila (0,01 e 0,05 g de argila / g fécula seca) e com glicerol adicionado em diferentes processos de fabricação dos filmes (GS e GAA).....	40
Tabela 4.6 Propriedades de tração de filmes com diferentes concentrações de nanoargila e submetidos a diferentes processos de dispersão da argila.....	42
Tabela 4.7 Codificação, concentração de nanoargila e etapa de adição de glicerol das amostras avaliadas no grupo de ensaios 4.....	45

Tabela 4.8 Propriedades Mecânicas (T, Y, ϵ), para filmes sem adição de nanoargila, e filmes fécula-nanoargila com glicerol adicionado em diferentes etapas do processo e com 0,01 e 0,10 g de nanoargila / g fécula seca	46
Tabela 4.9 Propriedades mecânicas de teste de tração das amostras SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF.	48
Tabela 4.10 Medidas de espessura (mm), teor de umidade (%) e massa específica (g/cm^3) dos filmes (SN, 5N, 10N, 5NF, 10NF).....	50
Tabela 4.11 Pico (2θ), distância interlamelar (d_{001}) para argila Corral, 10NF, 10N, 5NF, 5N e SN	59
Tabela 4.12 Parâmetros de ajuste do modelo de GAB, (X_0 , k e C) e coeficiente de correlação (R^2), das amostras (SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF).....	61
Tabela 4.13 Massas específicas (ρ), Permeabilidades ao vapor de água (K), Coeficiente de solubilidade (β) e Coeficientes de difusão (D^w) em função do gradiente de Umidade relativa (ΔUR) para as amostras SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF.....	63

1. INTRODUÇÃO

O crescimento exponencial da população, principalmente urbana, juntamente com o desenvolvimento industrial e novos padrões de consumo tem ocasionado o aumento da geração de resíduos. No Brasil, a produção de plásticos derivados do petróleo é de milhões de toneladas por ano, e apenas uma pequena parcela desse plástico é reciclada, uma vez que 7% dos municípios possuem coleta seletiva e com isso apenas 14% da população é atendida. Os plásticos correspondem a 22% da composição da coleta seletiva (CEMPRE, 2008). Esses dados geram grandes preocupações ambientais, devido o acúmulo de lixo não degradável no ambiente. Além disso, o aumento dos custos do petróleo resultou em novas oportunidades para a produção industrial de materiais biodegradáveis com base em recursos naturais renováveis (KUNANOPPARAT et al., 2008).

A substituição dos plásticos convencionais por materiais biodegradáveis vem mobilizando cientistas e ambientalistas há algum tempo. Neste contexto, o interesse na utilização de produtos de fontes renováveis e a produção de materiais plásticos com caráter biodegradável têm se intensificado como política em diversos setores da sociedade (DA RÓZ, 2003). Assim, observa-se um crescente interesse a nível mundial em relação aos polímeros biodegradáveis provenientes de recursos naturais e renováveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de produtos que provoquem menor impacto ambiental (ROSA et al., 2001).

Entre os polímeros naturais, o amido tem sido considerado como um dos candidatos mais promissores, principalmente porque alia manejo do ciclo de carbono com disponibilidade, preço baixo e desempenho (WILHELM et al., 2003). Filmes biodegradáveis à base de amido apresentam baixa permeabilidade a gases (CO_2 e O_2), entretanto, sua limitação está nas propriedades mecânicas inferiores aos dos filmes convencionais e a alta permeabilidade ao vapor de água. Uma alternativa para viabilizar o uso deste biopolímero em embalagens consiste na incorporação de outros materiais que melhorem suas propriedades (YU et al., 2006).

Nanoargilas tem sido incorporadas em materiais à base de amido uma vez que, além de manter a biodegradabilidade, atuam como reforço mecânico e podem diminuir a permeabilidade ao vapor de água (PARK et al. 2003; YU et al. 2006; CYRAS et al, 2008). Dean et al. (2007) modificaram diversas variáveis na elaboração de nanocompósitos de amido-argila e observaram que a estrutura formada depende das concentrações de argila e de plastificante, do tipo de argila, das metodologias de dispersão e das condições de processamento.

O objetivo deste trabalho foi estudar a incorporação de nanoargila hidrofílica e a incorporação simultânea de nanoargila e fibras de celulose à mistura amido-água-glicerol, com o propósito de melhorar as propriedades de filmes à base de amido de mandioca.

O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, foram preparados filmes (compósitos) com diferentes formulações, com o objetivo de selecionar o melhor filme em termos de propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água. As formulações avaliadas diferiram quanto às concentrações de nanoargila e plastificante, e quanto à origem geológica das nanoargilas. Além disso, avaliou-se a influência do momento em que a incorporação do plastificante foi efetuada. Na segunda etapa, fibras de celulose foram adicionadas aos filmes que apresentaram reforço mecânico e redução da permeabilidade ao vapor de água.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Filmes Biodegradáveis

As embalagens produzidas com polímeros sintéticos convencionais são consideradas inertes ao ataque imediato de microrganismos. Essa propriedade implica tempos de degradação da ordem de 100 anos, ocasionando sérios problemas ambientais (ROSA et al., 2001). Com a intenção de substituir parcialmente esse tipo de material, estudos vêm sendo realizados com a intenção de encontrar materiais com durabilidade em uso, e degradabilidade após o descarte.

Devido às controvérsias em relação aos conceitos de polímeros biodegradáveis, nesse documento são apresentadas as definições de acordo com a ASTM 6400-04 (1993) "Especificação Padrão para Plásticos Compostáveis":

✓ Plástico Biodegradável: Plástico degradável no qual a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas;

✓ Plástico Compostável: Plástico que experimenta degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo CO₂, água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e que não deixa qualquer material visível, perceptível ou tóxico;

✓ Plástico Degradável: Plástico projetado para experimentar uma mudança significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando em uma perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos de teste padrão apropriados ao plástico e sua aplicação em período de tempo que determina a sua classificação (ASTM, 1993).

Quanto a sua origem, os polímeros biodegradáveis podem ser classificados, como não renováveis, oriundos do petróleo, como por exemplo, o poli (ε-caprolactona) (PCL) e os renováveis que são: a) os derivados de biomassa como o amido, celulose, quitosana, colágeno entre outros; b) os obtidos pela ação microbiana, como os polihidroxialcanoatos (GABOARDI, 2007).

Avérous e Boquillon (2004) dividiram os polímeros biodegradáveis em quatro grupos: Polímeros produzidos por via fermentativa sem outro processo de transformação (poli(hidroxi-alcanoatos)); Polímeros produzidos por via biotecnológica seguido de processo de síntese e ou polimerização (poli(lactídeos)); Polímeros derivados do petróleo (poli(caprolactonas), poli(ésteres amidas), co-poliésteres alifáticos e co-poliésteres aromáticos) e produtos de biomassa (polissacarídeos, proteínas de origem vegetal e animal e lipídeos).

A produção dos polímeros biodegradáveis ainda apresenta alto custo quando comparada à produção dos polímeros convencionais. No entanto, nos últimos anos desenvolveu-se uma maior conscientização ambiental e a busca por produtos

ecologicamente corretos. Polímeros de origem agrícola, como o amido, podem ser usados para formular embalagens biodegradáveis, mas seus filmes apresentam propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água inferiores as propriedades apresentadas pelos filmes produzidos a partir de polímeros convencionais.

2.2. Filmes à Base de Amido

2.2.1. Amido

O amido constitui o mais abundante carboidrato de reserva das plantas superiores, presentes nos tecidos sob forma de grânulos intracelulares. Pela legislação brasileira esses polissacarídeos são denominados de fécula ou amido, onde fécula refere-se à substância amilácea extraída das raízes, tubérculos e rizomas, e amidos as extraídas de grãos e cereais. As cinco principais espécies consideradas fontes de amido comercial são o milho, trigo, arroz, batata e mandioca. Suas propriedades funcionais dependem de sua fonte botânica, mas também são afetadas por outros fatores como modificações químicas, composição do sistema, pH e força iônica do meio (FAMÁ et al., 2005).

O grânulo de amido é uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, em diferentes proporções em função da origem botânica. A cadeia de amilose apresentada na Figura 2.1.a, é constituída de ligações α 1-4 D- glicose, e no espaço apresenta conformação helicoidal Figura 2.1.b. Enquanto, a amilopectina Figura 2.2.a, além de ligações α 1-4 D- glicose, possui em sua cadeia ligações do tipo α -1-6 D- glicose, que dão à molécula um aspecto de cadeia ramificada Figura 2.2.b.

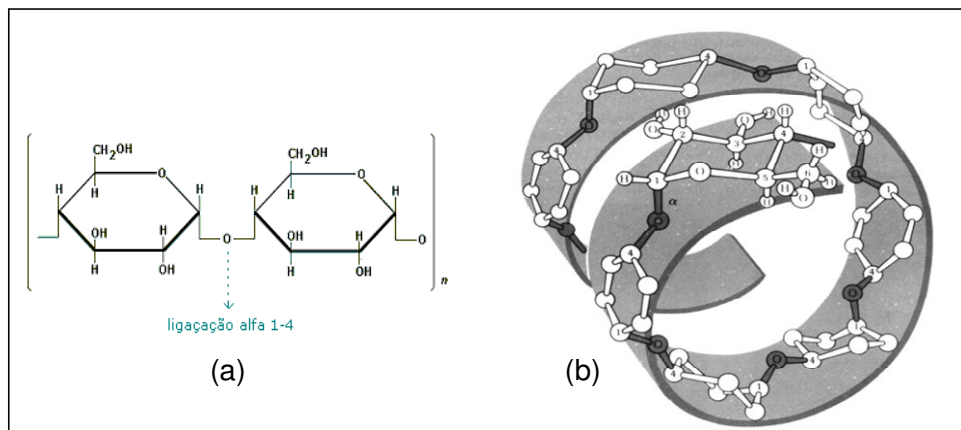


Figura 2.1 Amilose: (a) Estrutura; (b) Conformação helicoidal (adaptado de BOBBIO e BOBBIO, 1985)

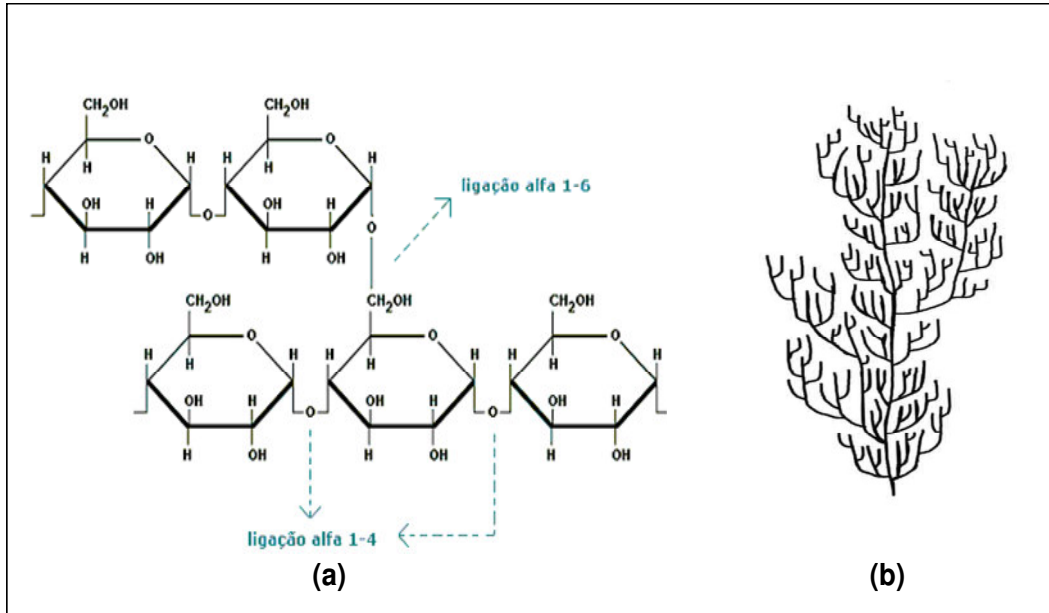


Figura 2.2 Amilopectina: (a) Estrutura; (b) Formato de ramificações; (adaptado de BOBBIO e BOBBIO, 1985)

Dentro do grânulo, a amilose e a amilopectina encontram-se em camadas sucessivas em torno de um núcleo (Figura 2.3) conferindo-lhe um caráter semicristalino (HULLEMAN et al., 1999, STADING et al., 2001). Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, devido à presença de regiões mais ordenadas (regiões cristalinas), formadas pelas partes lineares das moléculas de amilopectina, que possuem estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina. (SOUZA e ANDRADE, 2000).

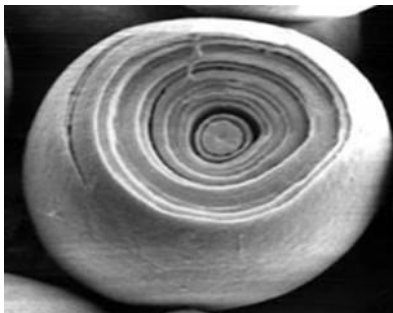


Figura 2.3 MEV de um grânulo de amido, que possibilita observar as camadas sucessivas de amilopectina e amilose, (<http://www.simbiotica.org/composicaoquimicacelula.htm>).

Muitas das propriedades funcionais do amido são exibidas somente após a ruptura da estrutura do grânulo, que ocorrem por aquecimento em meio aquoso (STEENEKEN e WOORTMAN, 2009). O aquecimento em meio aquoso provoca o inchamento dos grânulos

até rompimento desses, onde as ligações de hidrogênio da região amorfa são rompidas. Ocorre a lixiviação de moléculas de amilose e amilopectina para fora do grânulo, provocando destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades, como na cristalinidade (SOUZA e ANDRADE, 2000). A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização (SOUZA e ANDRADE, 2000), que depende da fonte do amido. Na Tabela 2.1 são encontradas as temperaturas de gelatinização de alguns amidos, onde a temperatura inferior refere-se ao início do intumescimento do grânulo, e a superior quando há total gelatinização dos grânulos (JAROWENKO, 1997, apud JACOB, 2006).

Tabela 2.1 Temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes (Jarowenko, 1997, apud JACOB, 2006)

Amido	Milho	Trigo	Arroz	Batata	Mandioca
T gelatinização (°C)	62-72	58-64	68-78	59-68	49-70

Após a gelatinização, as moléculas de amilose devido a sua linearidade tendem a se reorientar, resultando interações entre as cadeias através de ligações de hidrogênio com outros grupos hidroxilas provenientes de estruturas adjacentes, formando partículas insolúveis, aumentando a cristalinidade (KENNEDY et al., 1987, apud JACOB, 2006; VICENTINI, 2003).

2.2.1.1 Fécula de Mandioca

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de mandioca perdendo apenas para a Nigéria, o principal estado brasileiro produtor de fécula de mandioca é o Paraná, ainda que a sua representatividade na produção nacional tenha caído de 65% em 2006 para 56% em 2007 (306,1 mil toneladas). Para os demais estados, houve crescimento do volume produzido e da participação dos mesmos sobre o total nacional. Entre os principais estados produtores, a representatividade de São Paulo passou de 13% em 2006 para 15% em 2007 (79,4 mil toneladas). Mato Grosso do Sul ampliou sua participação de 18% em 2006 para 20% em 2007 (110,5 mil toneladas). Vale considerar ainda que as empresas de Goiás passaram a representar 4% da produção nacional (22,8 mil toneladas) (CEPEA, 2007). Do total de amido de mandioca comercializado em 2007, 61% foram de fécula nativa, geralmente destinada ao setor alimentício. O total de amido modificado caiu para 31% (em 2006, era 35%). O polvilho azedo e o polvilho doce representaram 5% e 3%, respectivamente (CEPEA, 2007).

2.2.2. Propriedades de filmes à base de amido

Filmes de amido têm sido investigados desde 1950 (COFFIN, 1950 apud JACOB, 2006). O amido é um dos polímeros mais utilizados para compor materiais biodegradáveis pelo seu baixo custo e disponibilidade. Os tipos de amidos utilizados para este fim podem ser os naturais, ou os modificados. (HENRIQUE et al., 2008).

A técnica de “casting” é um procedimento bastante difundido na formação de filmes. Este processo consiste na solubilização da macromolécula em um solvente, a aplicação desta solução filmogênica sobre um suporte e posterior evaporação do solvente. Para a formação do filme é necessário que a macromolécula possua a capacidade de formar uma matriz contínua e coesa (KROTCHA et al, 1994). O amido gelatinizado apresenta essa capacidade de formar filmes que está associada ao rompimento de sua estrutura semicristalina, permitindo desta forma a formação de uma matriz polimérica homogênea e amorfa (GENNADIOS e WELLER, 1990).

Filmes de amido apresentam flexibilidade limitada, quando comparados a filmes sintéticos, pois o amido gelatinizado apresenta fortes ligações polares que os tornam quebradiços. Este problema é parcialmente resolvido com a adição de um plastificante, que é uma substância com alto ponto de fusão e baixa volatilidade, que atua promovendo um enfraquecimento das forças intermoleculares entre as cadeias do polímero, permitindo que as mesmas aumentem sua mobilidade. Os plastificantes mais utilizados para a elaboração de filmes biodegradáveis são os polióis (glicerol, sorbitol, etc). Porém, o uso de muitos tipos de plastificantes, à diferentes concentrações, tem sido reportado na literatura (TANG et al., 2008; HUANG, et al., 2006). Apesar dos plastificantes tornarem os filmes menos quebradiços, sua adição modifica as propriedades mecânicas e aumenta as permeabilidades ao vapor de água e ao oxigênio (MALI et al., 2004).

Muitos pesquisadores têm investigado diferentes maneiras de melhorar as propriedades dos filmes obtidos a base de amido, com a finalidade de substituir os plásticos convencionais. Alguns autores relatam mudanças nas propriedades quando utilizam: diferentes tipos de amidos (DIAS, 2008; FARRO, 2008; SAKANAKA, 2007; MALI et al., 2005; LAROTONDA, 2002; AVÉROUS et al., 2001); amidos modificados (HENRIQUE et al., 2008); blendas de amido com outros polímeros formando compósitos (MÜLLER, 2007, BONA, 2007; COSTA, 2007; JACOB, 2006); ou nanocompósitos (CYRAS et al., 2008; HUANG et al., 2004; WILHELM et al., 2003).

2.3. Compósitos

O termo compósito refere-se a materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que pelo menos um dos componentes é descontínuo, oferecendo

geralmente a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e em que o outro componente é contínuo e representa o meio de transferência desse esforço (componente matricial ou matriz). Esses componentes não se dissolvem nem se descaracterizam completamente; apesar disso, atuam de forma sinérgica, isto é, as propriedades do conjunto podem ser superiores às de cada componente individual, para uma dada aplicação.

A fase matricial dos compósitos pode ser um material cerâmico, metálico ou polimérico. Os compósitos com matriz polimérica são utilizados em uma ampla gama de aplicações, devido à facilidade de fabricação, suas propriedades à temperatura ambiente, baixo peso e custo. Frequentemente, o material empregado como matriz determina a temperatura máxima de trabalho, uma vez que ela normalmente amolece ou se funde, ou ainda é degradada a uma temperatura menor que os materiais utilizados como reforço (BIZARRIA, 2007).

2.3.1. Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais híbridos, onde pelo menos um de seus componentes tem dimensões nanométricas (1 – 100 nm). Dependendo da geometria e natureza dos materiais, pode resultar em novas e/ou melhores propriedades funcionais (barreira a gases, estabilidade térmica, propriedades mecânicas, transparência e etc.). A principal razão para as diferenças no comportamento entre materiais compósitos e nanocompósitos está relacionada com a elevada área superficial destes últimos, resultando em intensa interação entre a matriz e as nanopartículas (CHIVRAC et al., 2008). Por esse motivo, os nanocompósitos podem apresentar propriedades semelhantes aos compósitos tradicionais utilizando menores concentrações de carga (5%) o que reduz o custo do material e podem diminuir a densidade, e aumentar a tenacidade do material (RAMOS FILHO et al., 2005).

Muitos tipos de nanopartículas podem ser utilizados em nanocompósitos, dependendo da aplicação. Dentre as mais frequentemente utilizadas encontram-se as nanoargilas, em particular a montmorilonita (AYRES e ORÉFICE, 2007, KAMPEERAPAPPUN et al., 2007; HUANG et al., 2004; PARK et al., 2003; PARK et al., 2002).

2.3.1.1 Argilas

Argilas são materiais muito versáteis, abundantes na natureza, que apresentam granulometria extremamente fina, sendo atóxicas e de baixo custo. Atualmente, milhões de toneladas de argila encontram aplicações, não apenas em cerâmica e em materiais de construção, lamas, moldes para fundição, produtos farmacêuticos, mas também como

adsorventes, catalisadores, suporte de catalisadores, trocadores de íons, entre outras, dependendo de suas propriedades específicas (VACCARI, 1999; ALBANEZ, 2008).

Os argilominerais são os constituintes predominantes da fração argilosa do solo. Os mais freqüentes são minerais dos grupos da caulinita, da montmorilonita e das illitas. Além destes, encontram-se também em razoável proporção, em certos solos, minerais de outros grupos: cloritas, vermiculitas e minerais de camada mista (SILVA, 2007).

As argilas podem ser identificadas através da técnica de raios-X. Segundo Albers et al. (2002), o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina e essa técnica possibilita a análise de materiais compostos por uma mistura de fases. Na Tabela 2.2 são apresentadas as distâncias interplanares dos picos principais de alguns argilominerais, bem como os picos secundários.

Tabela 2.2 Distâncias interplanares (d_{001}) características de argilominerais (Albers et al., 2002)

Argilomineral	d_{001} (Å) do pico principal	d_{001} (Å) dos picos secundários
Caulinita	7	3,58
Ilita	10	5,0 e 3,33
Clorita	14	7,0; 4,7 e 3,5
Clorita expansível	14	7,0; 4,7 e 3,5
Montmorillonita 12-14	12 ou 14	5,1 e 3,5
Vermiculita	14	-

Uma das argilas mais estudadas é a Bentonita, que é formada principalmente por argilominerais do grupo das montmorillonitas. A presença de outros argilominerais em sua estrutura pode modificar suas propriedades e as propriedades de um material compósito preparado com esta argila.

2.3.1.1.1 Argilomineral Montmorillonita

A montmorillonita é um dos minerais argilosos mais abundantes e investigados (SILVA, 2007). Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro. Essa argila pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1. Conforme mostrado na Figura 2.4, é composta por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, com formato de placas ou lâminas, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (PAIVA et al., 2006; SANTOS, 1989).

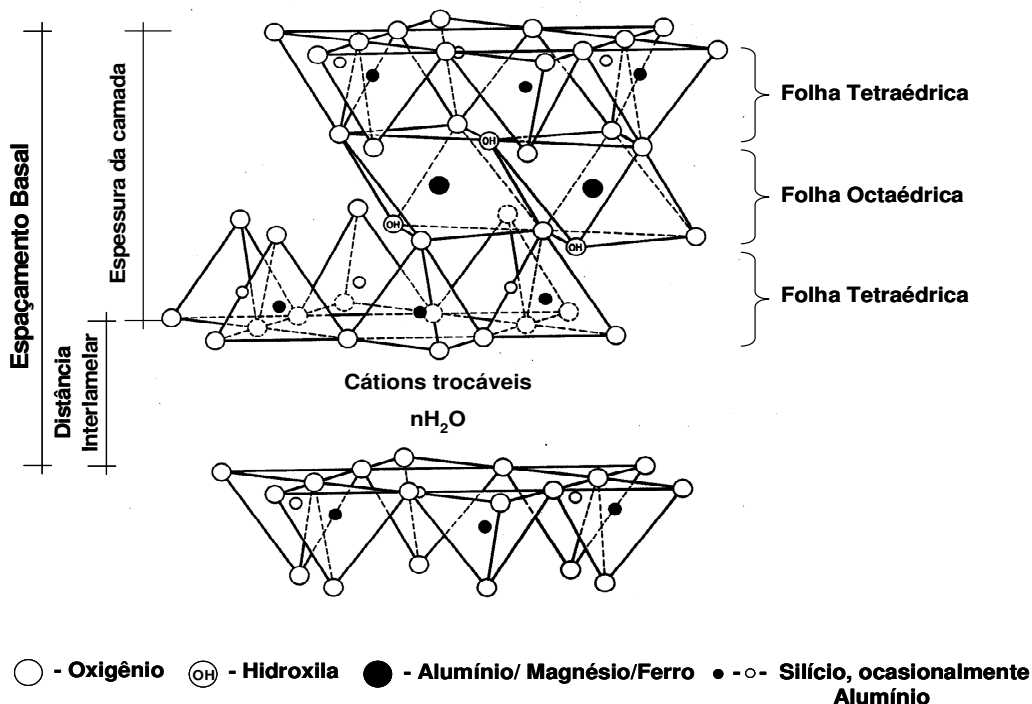


Figura 2.4 Estrutura Montmorilonita adaptado de COELHO et al, 2007.

A espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å e a sobreposição dessas camadas formam partículas chamadas de tactóides. A distância interplanar leva em consideração a espessura da camada, as dimensões dos cations trocáveis intercalados e as moléculas de água de hidratação dos mesmos, como apresentado na Figura 2.4 (COELHO et al., 2007).

Na estrutura da montmorilonita podem ocorrer substituições nas camadas tetraédricas de Si^{4+} por Al^{3+} e na camada octaédrica pode ser substituído Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{3+} . Essas substituições são conhecidas como isomórficas, pois não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares. Essas substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e/ou na octaédrica geram um desequilíbrio de cargas negativas nas camadas, que são neutralizadas com cations trocáveis, principalmente, por Ca^{2+} , Na^{1+} , Mg^{2+} (COELHO et al., 2007).

A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico (PAIVA et al., 2006; SANTOS, 1989). As placas desse argilomineral apresentam perfil irregular, são muito finas, possuem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com água (SILVA e FERREIRA, 2008).

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo

cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível (BRINDLEY, 1955 apud SILVA e FERREIRA, 2008). Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (LUMMUS e AZAR, 1986; apud SILVA e FERREIRA, 2008).

Quanto maior for a ionização da argila, maior será a carga negativa livre das partículas em suspensão e conseqüentemente maior será a repulsão entre elas. Essa repulsão evita a aproximação e aglomeração das partículas. Além das forças repulsivas, as partículas também estão sujeitas a forças atrativas (de van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas), que são mais intensas quando as partículas estão muito próximas umas das outras, como observado em suspensões muito concentradas (NEUMANN et al., 2000).

As principais razões da popularização deste argilomineral para a preparação de nanocompósitos está associada à sua origem natural, elevada relação de aspecto (comprimento x largura) e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila) (WEISS et al., 2006; GARCIA, 2003).

2.3.1.1.2 Bentonita

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por minerais do grupo montmorillonítico (55-70%). O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. (SILVA e FERREIRA, 2008; PORTO e ARANHA, 2002). Podem se apresentar na forma sódica, cálcica ou policatiônica, dependendo de qual cátion é predominante em sua constituição interplanar (AMORIM et al., 2006). Dependendo do cátion presente na região interlamelar, a montmorillonita apresenta cores diferentes. Se o cátion trocável for incolor, como Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , o cristal é incolor e a argila é branca. Por outro lado, se houver substituições isomórficas na camada 2:1 por cátions coloridos, tais como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , ou algum desses cátions for o cátion trocável, a bentonita é colorida. Outro fator que pode influenciar a cor da argila é a presença de matérias orgânicas e minerais associados presentes como impurezas (COELHO et al., 2007). A diferença no inchamento das bentonitas sódicas e cálcicas decorre da força de atração entre camadas, que é maior na presença de Ca^{+2} , reduzindo a quantidade de água adsorvida. A presença de Na^+ provoca menor força, permitindo maior quantidade de água adsorvida entre as camadas (SOUZA SANTOS, 1989; AMORIM, 2003).

2.3.1.2 Nanocompósitos polímero-argilas

A preparação de nanocompósitos com matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga e um elevado nível de desempenho, sem comprometer a processabilidade (COELHO et. al., 2007). O bom desempenho destes materiais é o resultado da sinergia entre os componentes que apresentam uma estrutura física que podem favorecer as propriedades, tais como: temperatura de degradação térmica elevada; elevada resistência mecânica; baixa inflamabilidade; alta resistência química e barreira contra a permeação de líquidos e gases, por exemplo, em embalagens (SANTOS, 2007).

Entre os materiais inorgânicos utilizados na síntese de nanocompósitos poliméricos estão as argilas montmorillonitas, que têm recebido atenção especial, devido às inúmeras vantagens sobre as propriedades do sistema em comparação com os compósitos tradicionais.

O melhoramento das propriedades dos nanocompósitos tem sido investigado, e os maiores problemas encontrados estão na preparação desses compósitos, na separação das lamelas de argila, pois elas são inicialmente aglomeradas (CYRAS et al., 2008). A eficiência de argilas na modificação das propriedades do polímero é determinada principalmente pelo grau de dispersão das mesmas na matriz polimérica (AYRES e ORÉFICE, 2007). Sendo assim, os compósitos de argila/polímeros são divididos em três categorias, que são fortemente dependentes das condições do processo, como ilustrado na Figura 2.7: microcompósito (a), nanocompósito esfoliado (b) e nanocompósito intercalado (c) (BOURBIGOT et al., 2004; CHIVRAC et al., 2008).

Na estrutura de microcompósitos o polímero não penetra nas lamelas da argila, não ocorrendo a delaminação das camadas. Na estrutura esfoliada ocorre a dispersão da argila no polímero, o que acarreta um aumento da área superficial da argila e a interação da mesma com o polímero. A morfologia intercalada ocorre quando há um distanciamento entre as camadas, porém a estrutura lamelar da argila é mantida (BOURBIGOT et al. 2004).

Estas estruturas podem ser caracterizadas por duas técnicas analíticas complementares: difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os difratogramas permitem determinar se ocorreu ou não intercalação das cadeias poliméricas através da determinação da distância interplanar. De acordo com a lei de Bragg, a intercalação deverá provocar uma mudança do pico de difração para um menor ângulo. No entanto, se o espaçamento entre as camadas se torna muito grande, esses picos desaparecem nos difratogramas, o que implica completa esfoliação das lamelas na matriz polimérica. Neste caso, a técnica de MET é utilizada para identificar as camadas de argila esfoliadas (RAY et al., 2006).

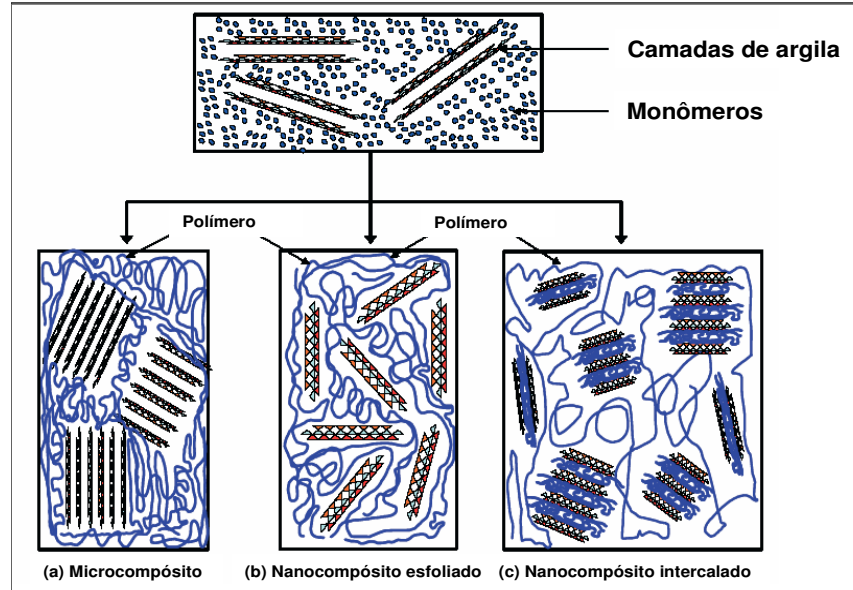


Figura 2.5 Morfologia do microcompósito ou nanocompósitos formados pelo polímero e a argila (BOURBIGOT et al., 2004)

Na literatura são relatados vários métodos de preparação de misturas polímero-montmorilonita, visando a obtenção de nanocompósitos. Esses métodos dependem da natureza da argila e do polímero empregados. Entre eles pode-se citar: polimerização “in situ”, intercalação de polímero fundido (“melt processing”), método sol-gel e dispersão aquosa. A dispersão aquosa consiste em um sistema bifásico, no qual a montmorilonita é dispersa na fase aquosa e posteriormente misturada ao polímero sob aquecimento (COELHO et al., 2007). Este último método tem sido descrito como método apropriado para a mistura amido/argila, devido às características hidrofílicas do sistema (CYRAS et al., 2008; WILHELM et al., 2003; KAMPEERAPPUN et al. 2007).

As características estruturais dos nanocompósitos influenciam as propriedades de barreira e mecânicas dos mesmos. Se as lamelas de argila forem bem distribuídas na matriz polimérica, elas podem criar caminhos tortuosos que dificultam a passagem de vapores e diminui significativamente a permeabilidade ao vapor de água dos filmes (WEISS et al., 2006). A redução da permeabilidade a gases pode ser obtida com a incorporação de quantidades relativamente pequenas de nanoargilas. Estudos revelam que tanto a quantidade de argila incorporada ao polímero, quanto a relação de aspecto da argila contribui para o desempenho global da barreira (AKBARI et al., 2007), como exemplificado na Figura 2.6.

A interação amido/argila é favorecida quando a estrutura é completamente esfoliada, pois aumenta significativamente a área superficial de contato da argila, resultando em melhores propriedades mecânicas (CHIOU et al., 2005).

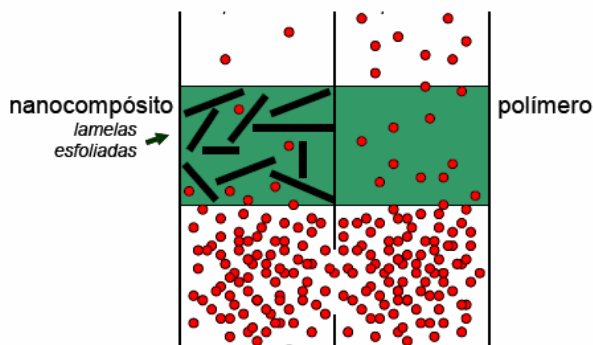


Figura 2.6 Esquema de passagem de vapor em filmes produzidos com e sem argilas lamelares (adaptado de AKBARI et al., 2007)

2.3.1.3 Filmes amido-argila

A incorporação de nanoargilas a filmes de amido tem sido proposta na literatura como uma alternativa de melhoria das propriedades mecânicas e de barreira desses filmes (KAMPEERAPPUN et al., 2007; HUANG et al., 2004; PARK et al., 2003; WILHELM et al., 2003; PARK et al., 2002).

Park et al. (2002) estudaram nanocompósitos amido-montmorilonita (naturais e modificadas) através das técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os autores observaram que a argila hidrofílica se encontrava intercalada ao polímero, enquanto a argila hidrofóbica se encontrava na forma de aglomerados (tactóides). Estes pesquisadores relatam uma maior rigidez dos filmes incorporados de argila hidrofílica quando comparados com os filmes em que utilizaram argilas hidrofóbicas.

Park et al. (2003) observaram um aumento significativo da tensão de ruptura e da capacidade de alongamento de compósitos de amido-nanoargilas com 5% de montmorilonita. Os autores também relataram uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água dos filmes compósitos. Comportamento similar foi observado por Chen e Evans (2005) em compósitos de amido de batata plastificados com glicerol, com adição de montmorilonita e hectorita em concentrações que variaram de 5 a 22%.

Wilhelm et al. (2003) investigaram as estruturas de nanocompósitos amido/argila utilizando hectorita Ca^{2+} elaborados por “casting”, variando a concentração de nanoargila de 0 a 30%, com e sem adição de glicerol. Nos filmes não plastificados, observaram estruturas esfoliadas, resultando em materiais que se mostraram quebradiços. Por outro lado, nos filmes com glicerol, observaram a presença de estruturas intercaladas, sugerindo que as moléculas do plastificante interagiram com as lamelas de argila. Este comportamento foi confirmado através de análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier (FTIR), que permitiu observar o deslocamento das bandas 2884 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} correspondentes ao glicerol puro.

Huang et al. (2004) também investigaram a formação de compósitos de amido de milho plastificados com glicerol reforçados com montmorilonita (0-30%) através da técnica de “melt-extrusion”. Na análise dos materiais, utilizando Microscopia eletrônica de varredura, observaram a formação de uma matriz homogênea e uma completa dispersão da nanoargila na mesma. Os autores observaram aumento da tensão de ruptura e do módulo de Young e diminuição do alongamento na ruptura com o incremento do teor de argila nos compósitos.

Kampeerappun et al. (2007) utilizaram a técnica de “casting” na elaboração de compósitos amido de mandioca-montmorilonita purificada e quitosana. Através de análise de difratometria de raios-X dos filmes, os autores observaram que, após o tratamento com quitosana o espaçamento interlamelar da montmorilonita aumentou ligeiramente, passando de 14.78 \AA para 15.80 \AA . Esse comportamento foi atribuído à intercalação da quitosana nas lamelas de argila.

Cyras et al. (2008) elaboraram filmes de amido de batata plastificados com glicerol e adicionados de montmorilonita Na^+ (0,2,3 e 5%), elaborados por “casting”. A dispersão de argila nos filmes foi avaliada através de difração de raios-X e verificaram que o pico de difração característico da montmorilonita teve um deslocamento para menores ângulos nos nanocompósitos, comportamento que foi associado à intercalação das camadas de nanoargila no amido. Os nanocompósitos condicionados a Umidade Relativa de 75% apresentaram redução da umidade de equilíbrio quando comparados ao amido termoplástico puro. Nos ensaios de tração observaram um aumento significativo no módulo de Young nos nanocompósitos com 5% de nanoargila quando comparados com os filmes de amido. Entretanto, na avaliação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos, não foi observada correlação com o aumento do teor de nanoargila. Por exemplo, a tensão de ruptura dos compósitos com 2% de nanoargila foi superior aos filmes com 3% e inferior a apresentada pelos filmes de amido puro.

Magalhães e Andrade (2009) elaboraram filmes de amido de milho plastificados com glicerol e adicionados de dois tipos de argilas, uma hidrofílica (Montmorillonita Na^+) e outra hidrofóbica Cloisite® 30B, pela técnica “melt-extrusion”. Estudaram o efeito do teor de argila e o conteúdo de glicerol sobre as propriedades funcionais dos compósitos durante o armazenamento em ambientes de alta umidade relativa (80%). Através da determinação do ângulo de contato e da análise de cristalinidade utilizando difração de raios-X, determinaram que o aumento do conteúdo de glicerol elevou a hidrofobicidade dos materiais, os quais apresentaram alta cristalinidade, do tipo B. Após 90 dias de armazenamento os filmes com adição de nanoargila apresentaram melhores propriedades mecânicas que os filmes de amido termoplástico puro. Os testes de biodegradabilidade revelaram que a biodegradação

foi acelerada nos materiais híbridos com Cloisite® 30B, em comparação com amido termoplástico puro.

2.3.2. Compósitos amido/fibras de celulose

2.3.2.1 Celulose

A celulose é um polímero natural, biodegradável, abundante e disponível industrialmente, possuindo uma cadeia linear de unidades de β -D-glicose com ligações β 1 – 4, sendo mais hidrofóbica que o amido (GÁSPAR et al., 2005; GIL e FERREIRA, 2006). Ligações de hidrogênio entre as longas cadeias que constituem a celulose formam estruturas rígidas nas paredes celulares das plantas, chamadas microfibrilas (RAVEN et al., 2001). A cadeia constituinte da estrutura de celulose está representada na Figura 2.7.

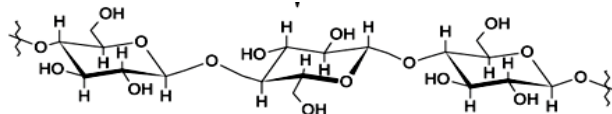


Figura 2.7 Estrutura da cadeia de celulose (BOBBIO e BOBBIO, 1985)

2.3.2.2 Filmes amido-fibras de celulose

O Brasil possui uma das maiores biomassas do mundo e possui um grande potencial territorial cultivável. Sendo assim, as fibras vegetais constituem uma matéria-prima importante para utilizar como reforço em biopolímeros, devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade e caráter renovável (YU et al., 2006; MATTOSO et al., 1996).

Vários tipos de fibras de celulose têm sido investigados na literatura para formação de compósitos com amido: microfibras de polpa de batata (DUFRESNE e VIGNON, 1998), fibras de madeira branqueadas (MÜLLER, 2007; FOLLAIN et al., 2006; AVÉROUS e BOQUILLON; 2004; AVÉROUS et al., 2001; FUNKE et al, 1998;), polpa branqueada de eucalipto (CURVELO et al., 2001), sisal (ALVAREZ e VASQUEZ, 2004), rami (WOLLERDORFER e BADER, 1998; LU et al., 2006), algodão (MA et al., 2005) e cânhamo (KUNANOPPARAT et al., 2008).

Estes estudos indicam uma grande compatibilidade entre a matriz polimérica de amido e as fibras, como resultado de interações intermoleculares entre os componentes, o que resulta em melhoria das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos compósitos. A maioria dos trabalhos aborda as propriedades mecânicas de compósitos através de ensaios de tração. Os trabalhos mostram aumentos da tensão de ruptura e do módulo de Young e redução do alongamento na ruptura, à medida que, o teor de fibras é incrementado nos materiais. Este comportamento foi atribuído ao caráter reforçador das fibras de celulose, dada a similaridade estrutural com o amido que permite uma forte adesão

entre a matriz polimérica e a fibra (MÜLLER, 2007; FOLLAIN et al., 2006; MA et al., 2005; ALVAREZ e VAZQUEZ, 2004; AVÉROUS et al., 2001; CURVELO et al., 2001; WOLLERDORFER e BADER, 1998).

Alguns autores evidenciam que a adição de pequenas quantidades de fibras de celulose em filmes de amido diminui a afinidade desses filmes com água (FUNKE et al., 1998; DUFRESNE e VIGNON, 1998; AVÉROUS et al., 2001; MÜLLER, 2007). Curvelo et al. (2001), Lu et al. (2006) e Dufresne e Vignon (1998) observaram uma diminuição da umidade de equilíbrio com o teor de fibras em compósitos de amido. Curvelo et al. (2001) atribuiu esse comportamento ao caráter mais hidrofílico do amido, quando comparado com as fibras.

2.4. Propriedades de Filmes

2.4.1. Propriedades Mecânicas de Filmes

As propriedades mecânicas de filmes flexíveis são importantes durante o processamento, pois estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais nos equipamentos de conversão, nas máquinas de acondicionamento e frente às inúmeras solicitações dos ambientes de estocagem e distribuição. Em filmes flexíveis monocamadas, as propriedades mecânicas dependem da espessura, das características inerentes dos materiais e do processo de fabricação (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Algumas propriedades mecânicas de filmes podem ser avaliadas por ensaios de tração que são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis, com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais. O ensaio de tração de um filme envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (SARANTÓPOULOS et al., 2002). As propriedades mecânicas avaliadas nos testes mecânicos de tensão/deformação são:

✓ Tensão de ruptura (T), que se refere a tensão máxima suportada pelo filme, sob as condições de ensaio que depende da velocidade de deformação aplicada.

✓ Alongamento na ruptura (ϵ), que informa sobre a capacidade de alongamento no filme. Seu resultado é geralmente expresso em porcentagem, sendo calculado pela equação 2.1

$$\epsilon = \left[\frac{L - L_0}{L_0} \right] 100 \quad [2.1]$$

onde, L_0 = comprimento inicial do corpo de prova (distância entre as garras em $t = 0$), L = comprimento final do corpo de prova na situação de ruptura do filme.

✓ Módulo de elasticidade (Y), cuja unidade é dada em unidades de tensão (Pa), e diz respeito a rigidez do filme, sendo calculada pelo coeficiente angular da porção linear da curva de tensão/deformação.

✓

2.4.2. Propriedades de Barreira de Filmes

Os filmes devem proteger o produto de danos físicos e da ação de gases, luzes, vapor de água e odores. Os filmes devem também constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Dentre as propriedades de barreira, a mais discutida na bibliografia é a permeabilidade ao vapor de água. Em filmes hidrofílicos, essa propriedade é influenciada pelas características intrínsecas do material, pelo teor do plastificante e pelas condições ambientais de umidade relativa e temperatura às quais se encontram expostos (MÜLLER, 2008). Por outro lado, a característica hidrofílica é responsável pela baixa permeabilidade a gases, quando estes filmes são acondicionados a baixas umidades relativas (VICENTINI, 2003). O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para se definir as possíveis aplicações dos filmes em embalagens. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo (SOBRAL e OCUNO, 2000).

2.4.3. Processos de Transferência de Massa em Filmes

O transporte de massa através de filmes é influenciado por propriedades da matriz polimérica. As mais importantes são as condições de processamento dos polímeros, a estrutura química, a massa molar do mesmo, o volume livre da matriz, a cristalinidade, a polaridade, a orientação das cadeias e a presença de ligações cruzadas ou de aditivos ou cargas (DONHOWE e FENNEMA, 1993).

Sobral e Roques (1992) apud Larotonda et al. (2005) descrevem o transporte de água através de filmes poliméricos em três etapas: adsorção do vapor de água na superfície do filme que está condicionada a maior umidade relativa, difusão do vapor de água através da matriz (da maior para a menor umidade relativa) e dessorção do vapor de água na superfície do filme que está condicionada a menor umidade relativa.

Assim, o processo de transferência de massa depende de propriedades do material que o filme foi composto, como a afinidade entre os materiais do filme e a água e da resistência apresentada pela matriz polimérica para o movimento das moléculas de água nesta matriz, expresso em termos de uma difusão efetiva. (Larotonda et al. 2005). A etapa de difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos

polímeros, ou através dos espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica (GARCIA et al., 1989).

A difusão do permeante através do filme pode ser descrita pela lei de Fick apresentada na equação 2.2 (LAROTONDA et al., 2005).

$$J = -\rho^s D^w \frac{\partial X}{\partial l} \quad [2.2]$$

onde, J é o fluxo de massa, ρ^s é a densidade dos sólidos desidratados (g sólidos/m³), D^w é o coeficiente de difusão do permeante no filme (m²/h), ∂X é o gradiente de concentração de umidade na direção de permeação.

No estado estacionário, a taxa de transferência de massa através de um filme de espessura L é dada pela equação 2.3:

$$J = \rho^s D^w \frac{X_1 - X_2}{L} \quad [2.3]$$

No equilíbrio, o valor de X de água sorvida pela matriz polimérica está relacionado com a atividade de água do meio e pode ser determinado pela isoterma de sorção do filme. Analisando a região quase-linear da isoterma de sorção, o valor de β^* pode ser determinado pela equação 2.4 (LAROTONDA et al., 2005):

$$\beta^* = \tan \theta = \frac{X}{aw} \quad [2.4]$$

O coeficiente de solubilidade (semelhante à constante de Henry e chamado de β^* neste trabalho) informa sobre a influência da umidade de equilíbrio do ar sobre a sorção da água no polímero e representa uma propriedade termodinâmica do sistema polímero-água (LAROTONDA et al., 2005). Dividindo pela pressão de saturação da água na temperatura que caracteriza a isoterma, tem-se o coeficiente de solubilidade da água (β) no filme, dado em (g água / g sólidos.Pa), conforme dado pela equação 2.5. Em outras palavras, β informa sobre a variação do teor de umidade do filme quando a pressão parcial de vapor de água varia em 1 Pa.

$$\beta = \frac{X}{p_s aw} \quad [2.5]$$

Substituindo a equação 2.5 na 2.3, temos:

$$J = (\rho^s D^w \beta) p_s \frac{aw_1 - aw_2}{L} \quad [2.6]$$

O termo entre parênteses na equação 2.6 é a permeabilidade do filme (K^w). A permeabilidade do filme (K^w), definida pela equação 2.7, incorpora propriedades cinéticas e termodinâmicas do sistema polímero-água:

$$K^w = \rho^s D^w \beta \quad [2.7]$$

A equação 2.8 pode ser usada para medida experimental da permeabilidade do filme:

$$K^w = \frac{W L}{A p_s (aw_1 - aw_2)} \quad [2.8]$$

onde, W é a taxa de transferência de água através do filme, L é a espessura do filme, A é a área de permeação, p_s é a pressão de saturação do vapor de água e a_{w1} , a_{w2} são as atividades de água nas condições externa e interna da célula, respectivamente.

Por outro lado, as isotermas de sorção de umidade de filmes de amido e proteínas têm sido representadas na literatura pela equação de GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer), equação 2.9.

$$X_{eq} = \frac{kCX_0 a_w}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} \quad [2.9]$$

onde, X_{eq} é a umidade de equilíbrio da amostra, a_w é a atividade de água a qual a amostra foi acondicionada, k é a constante de GAB relacionada à energia de interação das moléculas adsorvidas na multicamada, C é a constante relacionada à energia de interação das moléculas na monocamada, e X_0 a umidade na monocamada.

Diferenciando a equação 2.9 em relação à a_w e dividindo o resultado pela pressão de vapor da água na temperatura de referência, obtem-se o coeficiente de solubilidade da água no filme, β [g água/g sólido seco.Pa].

$$\beta = \frac{CX_0}{p_s} \left[\frac{1}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} - \frac{a_w}{[(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)]^2} [k(1 - ka_w + Cka_w) + (1 - ka_w)(-k + Ck)] \right] \quad [2.10]$$

O uso da equação 2.7 permite investigar quais os mecanismos que controlam o transporte de massa nos filmes, assim como as importâncias relativas dos mesmos para cada condição de UR e composição dos filmes.

Müller et al. (2008), trabalhando com filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e sorbitol, utilizaram a metodologia desenvolvida por Larotonda et al. (2005) para

estudar o transporte de vapor de água em filmes submetidos aos gradientes de umidade relativa 2%-33%, 33%-64% e 64%-90%. Os autores observaram que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes aumentou quando o gradiente de umidade relativa se deslocou para valores mais próximos da saturação. Este aumento da permeabilidade foi associado ao incremento do coeficiente de solubilidade do vapor de água com o aumento da umidade relativa, uma vez que, o coeficiente de difusão efetivo manteve-se praticamente constante.

Quando a metodologia de Larotonda et al. (2005) foi aplicada em filmes compósitos amido/fibras de celulose, Müller et al. (2009) observaram que a permeabilidade ao vapor de água também aumentou para maiores valores de umidade relativa usadas nas células de difusão. Entretanto, apesar de ocorrer um aumento no coeficiente de solubilidade com o aumento do gradiente de umidade relativa, no gradiente intermediário (33%-64%), o coeficiente de difusão efetivo (D^w) teve um incremento significativo, o que os autores atribuíram a mudanças nos mecanismos de transporte ocasionados pela presença das fibras de celulose.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matérias-Primas

A fécula de mandioca utilizada foi da marca Yoki Alimentos S.A., adquirida na rede local de supermercados (Florianópolis-SC). O plastificante utilizado foi o glicerol Nuclear (PA). A argila bentonita Corral[®], naturalmente sódica foi cedida pela empresa Buschle & Lepper S.A. (Argentina). A argila montmorillonita Cloisite[®] Na⁺ é proveniente da empresa Southern Clay, localizada em Gonzáles, Texas, Estados Unidos, e foi cedida pela empresa Buntech (São Paulo, Brasil). As fibras utilizadas foram fibras branqueadas de celulose, com 1,2 mm de comprimento (curtas), cedidas pela empresa Klabin S.A.

3.2. Preparo dos Filmes

Todos os filmes estudados neste trabalho foram elaborados pela técnica de “casting” com 3% de fécula de mandioca e utilizando-se glicerol como plastificante.

O trabalho foi realizado em duas etapas e em cinco grupos de ensaios. Nos grupos de ensaios 1, 2, 3 e 4, referentes à primeira etapa do trabalho, foram elaborados filmes de fécula de mandioca sem nanoargila e com nanoargila. Esses experimentos serviram para verificar como diferentes condições de processo e composições dos materiais afetaram as propriedades de tração e a permeabilidade ao vapor de água (gradiente de umidade relativa de 2%-75%) dos filmes.

No grupo de ensaios 5, referente à segunda etapa do trabalho, os filmes com as melhores respostas em termos de propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água obtidos nos grupos de ensaios de 1 a 4 foram adicionados de fibras de celulose, obtendo-se filmes compostos com fécula de mandioca-nanoargila-fibras. Para fins de comparação foram também elaborados filmes sem nanoargila e compósitos fécula-nanoargila com a mesma concentração de glicerol. As propriedades mecânicas, físico-químicas e de barreira ao vapor de água desses filmes foram avaliadas.

3.2.1. Grupos de ensaios

Para cada grupo de ensaios foram elaborados filmes que diferiram em termos de formulação e de processo de elaboração. A seguir especificam-se as formulações e forma de preparo dos filmes para cada grupo de ensaios.

3.2.1.1 Grupo de Ensaio 1

No grupo de ensaios 1 avaliaram-se a influência do tempo de dispersão da suspensão aquosa de nanoargila bentonita Corral Na⁺ e o efeito de diferentes concentrações de glicerol sobre a permeabilidade ao vapor de água e sobre as propriedades mecânicas dos compósitos. Além dos nanocompósitos, foram elaborados filmes plastificados com glicerol sem adição de nanoargila. Os procedimentos de elaboração dos nanocompósitos e dos filmes sem nanoargila estão representados na Figura 3.1.

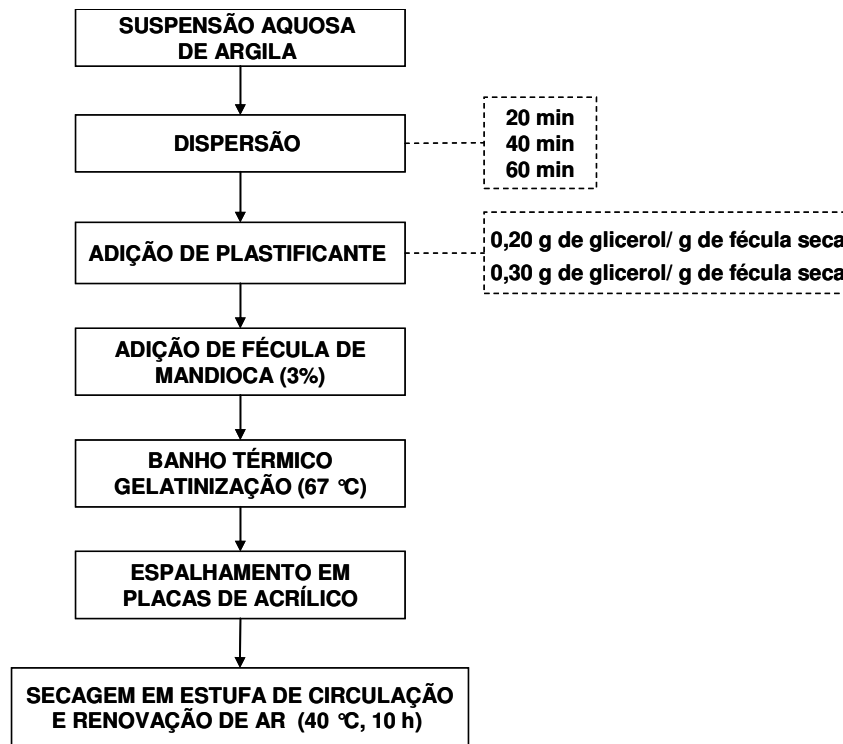


Figura 3.1 Preparo dos filmes do grupo de ensaios 1

No preparo dos filmes sem nanoargila, a primeira e a segunda etapas apresentadas na Figura 3.1 não foram aplicadas. Nestes materiais, o procedimento de elaboração consistiu na mistura da fécula, do plastificante e da água para formação da solução filmogênica e posterior aquecimento para gelatinização da fécula. Nestes filmes foram utilizadas duas concentrações de plastificante, 0,20 e 0,30 g de glicerol/g de fécula seca. As etapas de espalhamento e secagem dos filmes foram realizadas conforme descrito na Figura 3.1.

Os nanocompósitos foram elaborados a partir de uma suspensão aquosa de argila. A suspensão de argila foi composta por 0,01 g nanoargila/ g de fécula seca e 300 mL de água destilada e foi dispersa durante 20, 40 ou 60 min (Dispensor Tecnal TE147- Brasil) com a

finalidade de promover cisalhamento entre as partículas de nanoargila e incorporação de água entre as lamelas da mesma. Após o tempo de dispersão adicionou-se o glicerol em diferentes concentrações (0,2 ou 0,3 g/g fécula seca) e a fécula. Foi adicionada água à mistura para ajustar a massa total da mesma em 400 g e agitou-se continuamente de maneira manual e lenta, em béquer imerso em banho térmico (Tecnal, TE184, Brasil), com temperatura ambiente inicial e aumento de temperatura até gelatinização do amido (T = 67 °C).

Aproximadamente 50 g da mistura foram espalhadas em placas de acrílico de 14 cm de diâmetro (estabeleceu-se a massa de solução filmogênica usada para controle de espessura final dos filmes), e as amostras foram colocadas em estufa com circulação e renovação de ar a 40 °C, durante 10h, para secagem da solução filmogênica.

Foram atribuídas codificações às amostras conforme os parâmetros utilizados no processo de elaboração e as formulações. As codificações estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Codificações das amostras investigadas no grupo de ensaios 1.

*Codificação	Glicerol (g / g fécula seca)	Período de agitação (min)	Nanoargila (g / g fécula seca)
sn	0,20	-	0
cn20	0,20	20	0,01
cn40	0,20	40	0,01
cn60	0,20	60	0,01
SN	0,30	-	0
CN20	0,30	20	0,01
CN40	0,30	40	0,01
CN60	0,30	60	0,01

*Codificação: Letras minúsculas indicam filmes elaborados com 0,20 g de glicerol/ g de fécula seca; Letras maiúsculas indicam filmes elaborados com 0,30 g de glicerol/ g de fécula seca; sn = filmes elaborados sem nanoargila; cn = filmes elaborados com nanoargila; Numeração que segue o código cn = período de agitação da suspensão água-nanoargila em minutos.

3.2.1.2 Grupo de Ensaios 2

No grupo de ensaios 2 avaliou-se a influência do tipo (bentonita Corral[®] Na⁺ e Montmorillonita Cloisite[®] Na⁺) e concentrações de nanoargila e da adição de glicerol em diferentes etapas do processo de elaboração dos filmes sobre as propriedades mecânicas dos compósitos. Os filmes foram elaborados com fécula de mandioca plastificados com 0,30 g de glicerol/g de fécula seca, com 0,01 e 0,05 g nanoargila/g fécula seca. Os procedimentos de elaboração dos nanocompósitos estão representados na Figura 3.2.

As amostras foram preparadas a partir da suspensão aquosa de argila, nas concentrações e tipo de argila desejada, dispersas em 300 mL de água destilada e agitada durante 24 h em agitador magnético.

Nas amostras codificadas como GS o glicerol foi adicionado junto com a nanoargila na suspensão aquosa e agitou-se a mistura por 24h. Nas amostras GAA o glicerol foi adicionado após a agitação da mistura nanoargila-água.

Tanto nas amostras GS quanto nas GAA, realizou-se o ajuste da massa total da solução até 400 g após a incorporação da fécula. A mistura foi agitada continuamente e de maneira manual e lenta, em bquer imerso em banho térmico (Tecnal, TE184, Brasil), com temperatura inicial próxima da ambiente e aumento gradativo de temperatura até gelatinização do amido (T = 67 °C).

Aproximadamente 50 g da solução foram espalhadas em placas de acrílico de 14 cm de diâmetro (estabeleceu-se a massa de suspensão usada para controle de espessura final dos filmes), e as amostras foram colocadas em estufa com circulação e renovação de ar a 40 °C, durante 10h, para secagem da solução filmogênica.

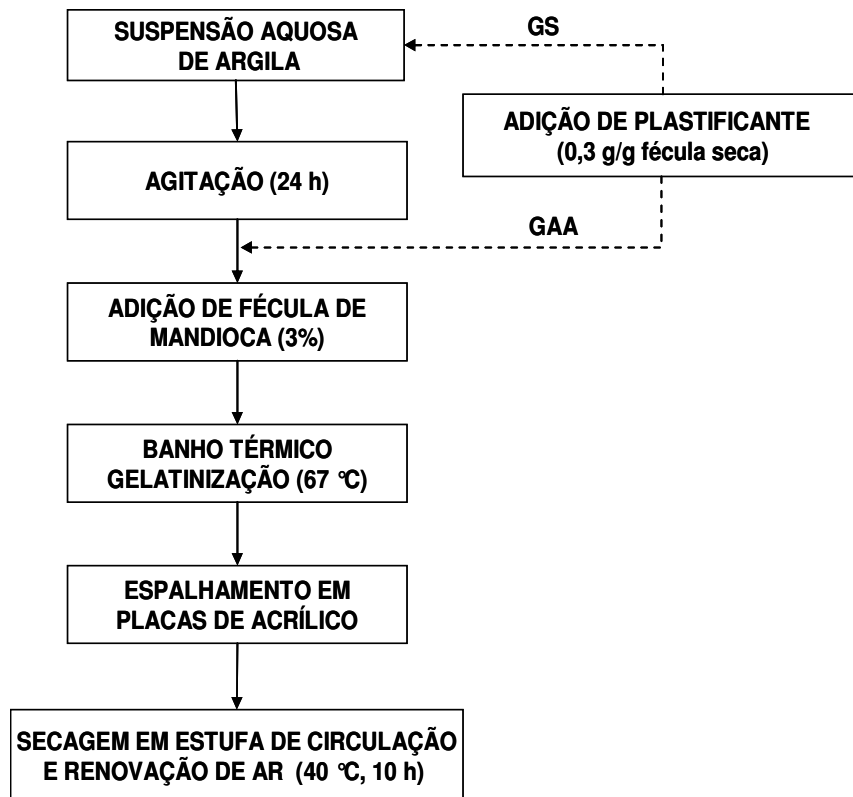


Figura 3.2 Preparo dos filmes do grupo de ensaios 2

3.2.1.3 Grupo de Ensaios 3

No grupo de ensaios 3 foram avaliadas as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao vapor de água de filmes com diferentes concentrações de nanoargila

bentonita Corral® Na⁺ (0,01, 0,03, 0,05 e 0,1 g /g fécula seca) e com 0,3 g de glicerol/ g de fécula seca adicionado junto à mistura nanoargila-água (GS) ou com adição de glicerol após o período de agitação da mistura nanoargila-água (GAA). O processo de fabricação dos filmes do grupo de ensaios 3 foi o mesmo que o do grupo de ensaios 2 e estão representados na Figura 3.2. Foram atribuídas codificações às amostras elaboradas, conforme os parâmetros utilizados no processo. As codificações estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Codificações das amostras do grupo de ensaios 3.

Código das amostras	Concentração de nanoargila (g / g fécula seca)	Processo de adição do glicerol
SN	0	-
1%GS	0,01	Glicerol na suspensão
1%GAA	0,01	Glicerol após a agitação
3%GS	0,03	Glicerol na suspensão
3%GAA	0,03	Glicerol após a agitação
5%GS	0,05	Glicerol na suspensão
5%GAA	0,05	Glicerol após a agitação
10%GS	0,10	Glicerol na suspensão
10%GAA	0,10	Glicerol após a agitação

3.2.1.4 Grupo de Ensaios 4

No grupo de ensaios 4 foram avaliadas as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao vapor de água de filmes elaborados com fécula de mandioca, plastificados com 0,3 g de glicerol /g de fécula seca e com diferentes concentrações de nanoargila bentonita Corral® Na⁺ (0,01 e 0,1 g /g fécula seca) em que o glicerol foi adicionado após a gelatinização da fécula. Os procedimentos de elaboração destes materiais estão representados na Figura 3.3.

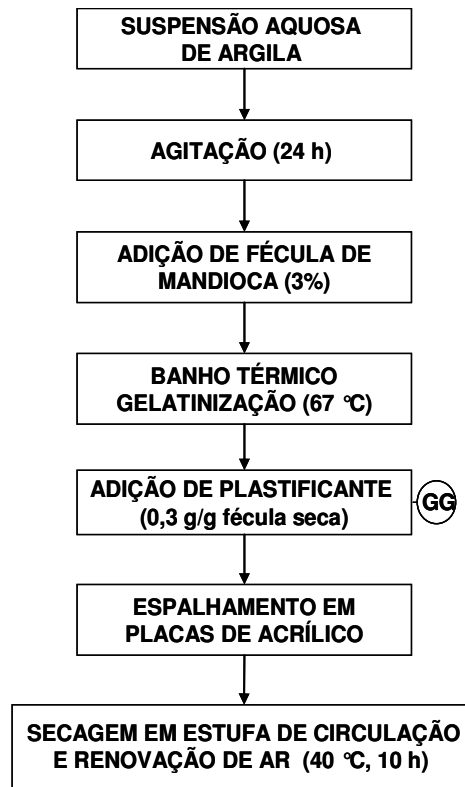


Figura 3.3 Preparo dos filmes do grupo de ensaios 4

Em uma primeira etapa, suspensões aquosas de argila foram preparadas de modo a se obter misturas com 0,01 e 0,1 g nanoargila/ g de fécula seca, usando-se para isso 300 mL de água destilada. As suspensões foram dispersas durante 24 h em agitador magnético. Em seguida, incorporou-se a fécula e efetuou-se o ajuste da massa total da mistura com água destilada até 400 g. A mistura foi agitada continuamente de maneira manual e lenta, em béquer imerso em banho térmico (Tecnal, TE184, Brasil), aquecendo-se a mesma lentamente, da temperatura ambiente inicial até a temperatura de gelatinização do amido ($T = 67\text{ °C}$). Para a formação da solução filmogênia final, o glicerol foi adicionado e misturado durante 3 min à mistura depois da gelatinização da fécula. Essas amostras foram representadas pela codificação GG.

Aproximadamente 50 g da solução foram espalhadas em placas de acrílico de 14 cm de diâmetro (estabeleceu-se a massa de mistura usada para controle de espessura final dos filmes), e as amostras foram colocadas em estufa com circulação e renovação de ar a 40 °C , durante 10h, para secagem da solução filmogênica. Foram atribuídas codificações, conforme as formulações das amostras elaboradas, conforme Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Codificações das amostras elaboradas no grupo de ensaios 4.

*Codificação	Concentração de nanoargila (g / g fécula seca)
1%GG	0,01
10%GG	0,10

* Codificação = O Número corresponde a porcentagem de nanoargila na formulação do filme; GG = Glicerol adicionado após a gelatinização da solução.

3.2.1.5 Grupo de Ensaios 5

No grupo de ensaios 5 avaliou-se a influência da adição de fibras de celulose aos filmes de fécula de mandioca-nanoargila plastificados com glicerol. Para tal, além dos compósitos fécula-nanoargila-fibras, foram elaborados filmes plastificados com glicerol sem adição de nanoargilas e filmes fécula-nanoargila. A avaliação dos filmes foi realizada através das propriedades físico-químicas, mecânicas e de transporte de massa. Os procedimentos de elaboração dos compósitos fécula-nanoargila-fibras, fécula-nanoargila e dos filmes de fécula estão representados na Figura 3.4.

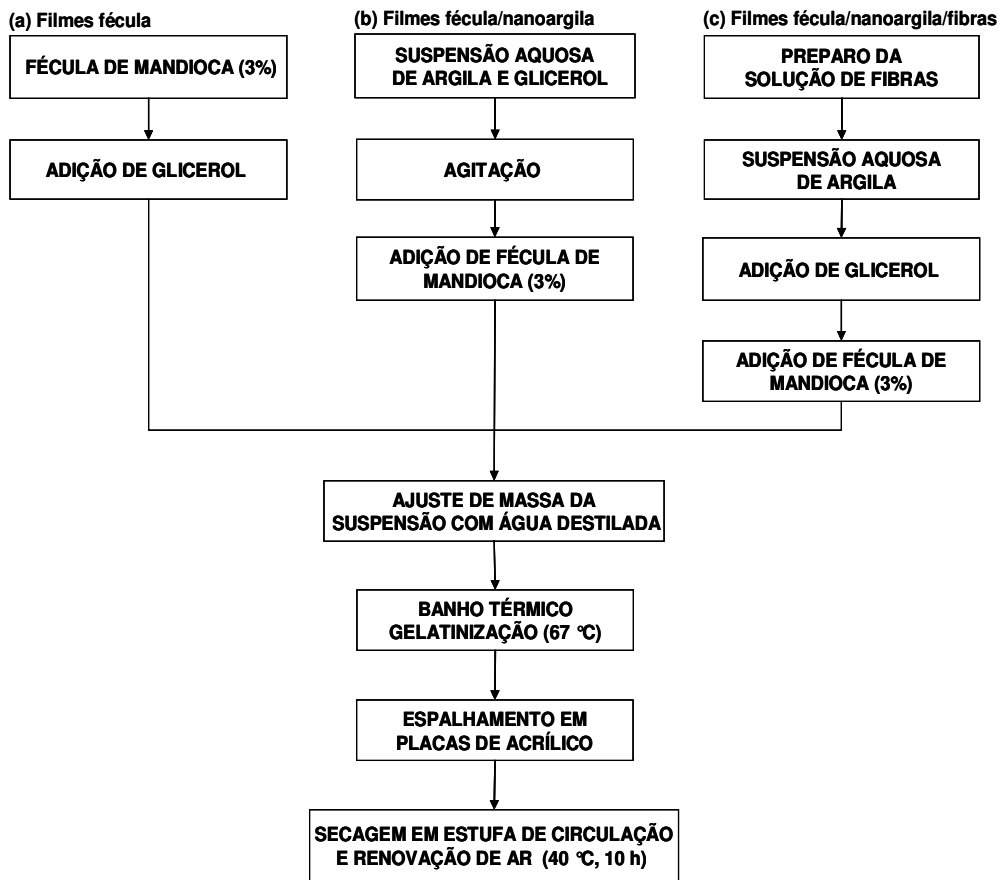


Figura 3.4 Preparo dos filmes do grupo de ensaios 5 (a) Filmes de fécula de mandioca (b) Filmes de fécula de mandioca-nanoargila (c) Filmes de fécula de mandioca-nanoargila-fibras.

No preparo dos filmes contendo somente fécula e glicerol, o procedimento de elaboração consistiu na mistura da fécula, do plastificante e da água, e posterior aquecimento para gelatinização da fécula. Foi utilizada a concentração de 0,30 g de glicerol/g de fécula seca e as etapas de espalhamento e secagem dos filmes foram realizadas conforme descrito no fluxograma (Figura 3.4.a).

Foram elaboradas duas formulações de nanocompósitos (fécula-nanoargila) com argila Bentonita Corral® Na⁺ nas concentrações de 0,05 e 0,1 g nanoargila/ g de fécula seca utilizando como plastificante o glicerol na concentração de 0,30 g de glicerol/g de fécula seca. Nestes materiais o procedimento de elaboração consistiu na agitação da suspensão aquosa de nanoargila junto com o plastificante durante 24h, posterior incorporação da fécula de mandioca e ajuste da massa final da mistura em 400 g. As etapas de gelatinização, espalhamento e secagem dos filmes foram realizadas conforme descrito no fluxograma (Figura 3.4.b).

Na elaboração dos compósitos fécula-nanoargila-fibras houve a necessidade de fazer uma prévia suspensão das fibras conforme apresentado na Figura 3.4.c e descrito a seguir.

As fibras de celulose foram recebidas em formato de folhas (aglomerados de fibras) e para viabilizar a incorporação das mesmas nos filmes foi feita uma suspensão aquosa. As folhas de fibras foram cortadas em pequenos pedaços e imersas em água na proporção água:fibras (30:1) e mantidas em repouso por 24h para desaglomeração e hidratação das fibras. A seguir a suspensão foi triturada em liquidificador (Arno, Brasil) até a homogeneidade por 5 min. Em seguida, a nanoargila foi adicionada à suspensão de fibras, de acordo com a concentração requerida em cada amostra (0,05 ou 0,1 g nanoargila/ g de fécula seca) e agitou-se por 24h. Finalmente, incorporou-se a fécula e o glicerol (0,30 g de glicerol/g de fécula seca) e se ajustou a massa total da solução em 400 g com água destilada. A mistura foi agitada continuamente, de maneira manual e lenta, em bquer imerso em banho térmico (Tecnal, TE184, Brasil), da temperatura ambiente até a temperatura de gelatinização do amido (T = 67 °C).

Aproximadamente 50 g da solução filmogênica foram espalhadas em placas de acrílico de 14 cm de diâmetro (estabeleceu-se a massa de suspensão usada para controle de espessura final dos filmes), e as amostras foram colocadas em estufa com circulação e renovação de ar a 40 °C, durante 10h, para secagem da solução. Foram atribuídas codificações, conforme as formulações das amostras elaboradas nesse grupo de ensaios, que estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Codificações das amostras do grupo de ensaios 5.

* Codificação	Concentração de nanoargila (%)	Agitação da suspensão aquosa de nanoargila
SN	-	-
5N	5	Com Glicerol
10N	10	Com Glicerol
5NF	5	Com Fibras
10NF	10	Com Fibras

* Codificação: SN = Sem Nanoargila; 5N = 5% de Nanoargila; 10N = 10% de Nanoargila; 5NF = 5% de Nanoargila + Fibras; 10NF = 10% de Nanoargila + Fibras

3.3. Ensaio de Tração

As amostras foram cortadas em corpos-de-prova com 25 mm de largura e 100 mm de comprimento (Figura 3.5.a) e então condicionadas durante 48 h em umidade relativa de 58% à temperatura de 25 °C (Figura 3.5.b). Para cada amostra cortou-se 12 corpos-de-prova. Após o condicionamento, os ensaios de tração foram realizados em Texturômetro Stable MicroSystem (TA-XT2i, Reino Unido, UK) e os resultados de tensão-deformação foram registrados pelo programa Texture Expert Exceed, versão 2.61 (Stable Micro Systems, Godalming, UK).

A tensão na ruptura, o alongamento na ruptura e o módulo de Young dos corpos-de-prova foram determinados com base no método D882-00 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1996), com distância inicial das garras de 50 mm e velocidade de tração de 0,8 mm/s. Os resultados foram tratados estatisticamente através de Análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança, através do programa *Statistica 6.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos).

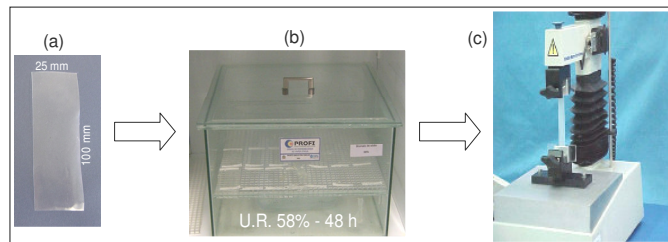


Figura 3.5 Materiais para teste de tração: (a) Corpo-de-prova; (b) Condicionamento dos corpos de prova em Umidade Relativa conhecida; (c) Texturômetro;

3.4. Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) das amostras foi determinada em triplicata pelo método gravimétrico da ASTM E96-00 descrito por Sarantópoulos et al. (2002). Os filmes foram cortados em corpos-de-prova de 10 cm de diâmetro (Figura 3.6.a) e dispostos

em cápsulas de alumínio com 0,005 m² de área de permeação e fixados à cápsula utilizando uma mistura de cera microcristalina e parafina (3:2)(Figura 3.6.b). Dentro das cápsulas colocou-se a solução salina de menor umidade relativa e as mesmas foram condicionadas em cubas fechadas contendo a solução saturada de maior umidade relativa a 25 °C.

Para primeira etapa do trabalho, (varredura de formulações de filmes) os ensaios de PVA foram realizados com gradiente de umidade relativa de 2-75%. Quando se obteve filmes com reforço de propriedades mecânicas e redução da permeabilidade ao vapor de água, tornou-se necessária uma avaliação mais detalhada da PVA, pois a PVA de filmes hidrofílicos é altamente dependente da umidade relativa (MÜLLER, 2007). Para esses filmes a PVA foi avaliada em três gradientes de UR (2-33%; 33-64%; 64-90%) à temperatura constante de 25 °C.

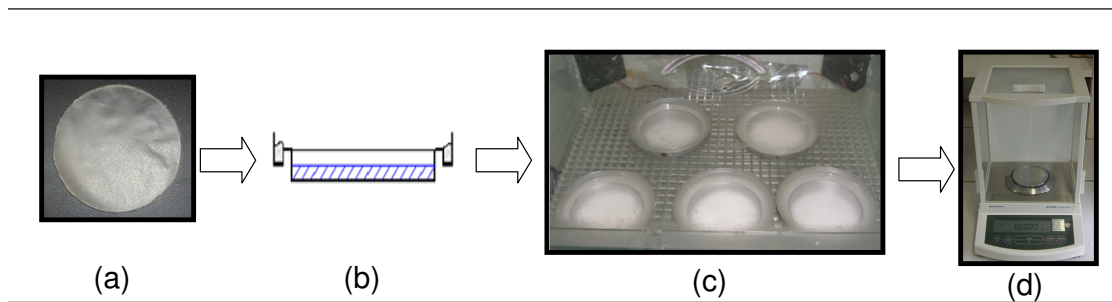


Figura 3.6 Materiais para PVA: (a) Amostra; (b) Esquema de cápsula UR interna conhecida; (c) Condicionamento das cápsulas com umidade relativa externa conhecida; (d) Balança analítica: aquisição do ganho de massa / tempo.

O ganho de massa por cada célula de difusão foi determinado através de pesagens sucessivas em balança analítica (Shimadzu AY 220, ±0,0001g) (Figura 3.6.d) em intervalos de tempo adequados. Como as variações temporais de massa foram lineares com o tempo (processo em regime estacionário), o coeficiente angular da reta foi determinado (W) e utilizado na equação 3.1.

$$K^w = \frac{W L}{A p_s (a_{w1} - a_{w2})} \quad [3.1]$$

onde, W é a taxa de ganho de massa (água) pela célula de difusão (g/h), L a espessura (m), A área (m²), p_s - pressão de saturação do vapor de água (Pa) e a_{w1} , a_{w2} são as atividades de água nas condições externa e interna da célula, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados a 25 °C. Os resultados foram tratados estatisticamente com o programa *Statistica 6.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos) através de análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

3.5. Teor de Umidade e Espessura dos filmes

Os teores de umidade dos filmes foram determinados por gravimetria a 105 °C até peso constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1976).

As espessuras dos filmes foram determinadas com micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão) em cinco pontos diferentes de cada amostra. Os resultados foram tratados estatisticamente com o programa *Statistica 6.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos) através de análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

3.6. Massa Específica

As massas específicas dos filmes foram determinadas apenas para as amostras finais, ou seja, aquelas com melhores propriedades mecânicas e menores permeabilidades ao vapor de água. Os filmes foram cortados em quadrados de 2 x 2 cm, acondicionados em dessecador com P₂O₅ durante 20 dias à temperatura ambiente. Após a desidratação, as amostras foram pesadas e mediu-se a espessura em cinco pontos de cada amostra. A massa específica foi calculada pela razão massa/volume e expressa como média de cinco amostras [g/cm³]. Os resultados foram tratados estatisticamente com o programa *Statistica 6.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos) através de análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

3.7. Isotermas de Sorção de Umidade

As isotermas de sorção de umidade dos filmes foram determinadas (em duplicata) pelo método gravimétrico estático (LABUZA e BALL, 2000). Os filmes foram desidratados em dessecador com sílica por 20 dias à temperatura de 25 °C. Após este período, amostras de 0,5g ± 0,1g foram pesadas em balança analítica (Shimadzu AY 220, ±0,0001g) e acondicionadas em recipientes contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 3.5) e estes em estufa a 25 °C. Após oito dias o equilíbrio foi alcançado e a umidade das amostras foi determinada em estufa a 105 °C após 24 h.

Tabela 3.5 Umidades relativas saturadas obtidas através de soluções salinas saturadas a 25 °C (AOAC, 1995):

Soluções salinas supersaturadas	UR a 25 °C (%)
LiCl	11
MgCl ₂	33
K ₂ CO ₃	43
Mg(NO ₃) ₂	53
NaNO ₂	64
NaCl	75
(NH ₃) ₂ SO ₄	81
KCl	84
BaCl ₂	90

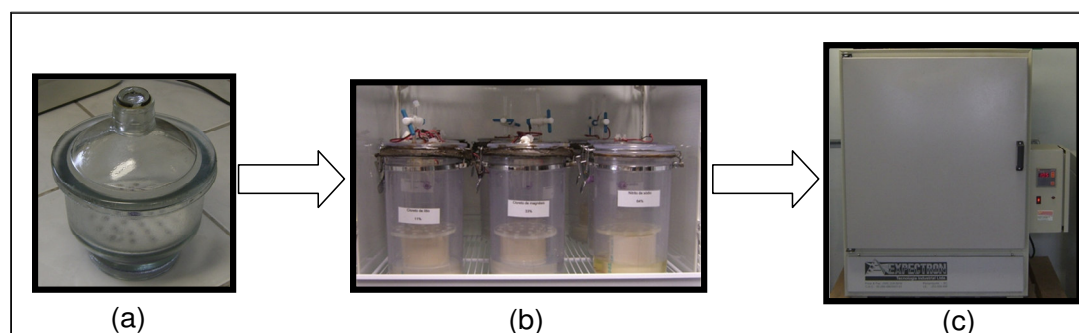


Figura 3.7 Materiais - Isotermas de Sorção: (a) Desidratação das amostras em dessecador; (b) Adsorção em diferentes condições de umidade relativa e temperatura controlada; (c) Secagem das amostras em estufa.

Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo matemático de GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer) apresentado na equação 2.9. Os parâmetros do modelo foram calculados por regressão não-linear utilizando o método Levenberg-Marquardt, através do programa *Statistica 6.0* (StatSoft, Tulsa, Estados Unidos).

3.8. Coeficiente de Solubilidade da Água no Filme e Coeficiente de Difusão da Água através do Filme

Utilizando a metodologia proposta por Larotonda et al. (2005) foi calculado o coeficiente de solubilidade (β) da água nos materiais, que é o resultado da primeira derivada em relação a atividade de água (a_w) da curva do modelo de GAB, dividido pela pressão de vapor de água na temperatura de realização das isotermas.

O coeficiente de difusão efetivo de cada amostra foi calculado com a equação 2.7. Este cálculo leva em consideração a massa específica (ρ^s), a permeabilidade ao vapor de água (K^w) e o coeficiente de solubilidade (β). Para o cálculo de coeficiente de difusão efetivo utilizaram-se os valores de β correspondente às medianas dos valores nos ΔUR de 2-33%; 33-64%; 64-90% utilizado na determinação das permeabilidades (Grupo de ensaios 5).

3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

MEV foi realizada logo após secagem dos filmes. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro utilizando um metalizador (Baltec SCD 0005) e um feixe de elétrons de 10 kV. O microscópio utilizado foi o de varredura (Philips XL-30) com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retro-espalhados. Foram realizadas microscopias da superfície exposta ao ar de secagem, da superfície de secagem em contato com a placa acrílica e da fratura dos materiais.

3.10. Difração de Raios-X

A cristalinidade das amostras foi analisada através de difração de raios-X. Foram realizados difratogramas das nanoargilas (Corral® Na⁺ e Cloisite® Na⁺) e dos filmes SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF. Os filmes foram previamente condicionados por 48h a umidade relativa de 58% a 25 °C. As condições de análises das nanoargilas e dos filmes foi a mesma. As análises de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro Philips X'Pert (Holanda) utilizando K α de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 40kV e 30mA. As análises foram realizadas entre $2\theta = 3^\circ$ e $2\theta = 60^\circ$. Os resultados foram avaliados pela Lei de Bragg (Equação 3.2), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [3.2]$$

onde, n é número inteiro; λ é comprimento de onda dos raios X incidentes; d é distância interplanar; θ é ângulo de difração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão apresentados na sequência de grupo de ensaios citados no item 3.2.

4.1. Grupo de Ensaios 1 - Avaliação de diferentes períodos de dispersão da nanoargila e diferentes concentrações de plastificante

No grupo de ensaios 1 foram avaliadas propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água de filmes sem nanoargila e filmes compósitos fécula-nanoargila, utilizando nanoargila bentonita Corral® (0,01 g nanoargila/ g fécula seca), diferentes concentrações de glicerol (0,20 e 0,30 g de glicerol/ g fécula seca) e diferentes períodos de dispersão da suspensão água-nanoargila (20, 40 e 60 min). As formulações de filmes realizadas neste grupo de ensaios foram codificadas conforme apresentado na Tabela 3.1.

4.1.1. Ensaios de tração

Os resultados de tensão na ruptura (T, MPa), módulo de Young (Y, MPa) e alongamento na ruptura (ϵ , %) são apresentados na Tabela 4.1. e Tabela 4.2, para os filmes adicionados de 0,20 e 0,30 g de glicerol / g fécula seca, respectivamente.

Tabela 4.1 Resultados dos ensaios de tração de filmes sem e com adição de nanoargila, plastificados com 0,20 g de glicerol / g fécula seca e com períodos de agitação de 20, 40 e 60 min.

*Código	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Sn	25,31 ± 1,3 ^a	1040,66 ± 93,5 ^a	3,71 ± 0,35 ^a
cn20	20,70 ± 1,9 ^b	936,59 ± 156,9 ^{ab}	3,49 ± 0,40 ^{ab}
cn40	21,06 ± 2,9 ^b	930,62 ± 79,6 ^{ab}	2,91 ± 0,80 ^b
cn60	16,08 ± 1,1 ^c	829,70 ± 141,4 ^b	3,01 ± 0,65 ^{ab}

*Código: filmes elaborados com 0,20 g de glicerol/ g de fécula seca; sn = filmes elaborados sem nanoargila; cn = filmes elaborados com nanoargila; Numeração que segue o código cn = período de agitação da suspensão água-nanoargila em minutos.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

Tabela 4.2 Resultados dos ensaios de tração de filmes sem e com adição de nanoargila, plastificados com 0,30 g de glicerol / g fécula seca e com períodos de agitação de 20, 40 e 60 min.

*Código	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
SN	2,26 ±0,44 ^{ab}	25,40 ± 7,1 ^a	135,06 ±17,34 ^{ab}
CN20	2,12 ±0,27 ^{ab}	27,29± 6,5 ^{ac}	110,48 ±29,51 ^b
CN40	2,56 ±0,32 ^a	45,28 ± 10,5 ^b	165,52 ±38,07 ^a
CN60	1,84 ±0,51 ^b	38,44 ± 9,9 ^{bc}	118,84 ±29,33 ^b

*Código: filmes elaborados com 0,30 g de glicerol/ g de fécula seca; SN = filmes elaborados sem nanoargila; CN = filmes elaborados com nanoargila; Numeração que segue o código CN = período de agitação da suspensão água-nanoargila em minutos.

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

Os filmes contendo 0,20 g de glicerol/g de fécula seca (sn, cn20, cn40 e cn60) apresentaram maiores tensões de ruptura, menores alongamentos de ruptura e foram significativamente mais rígidos quando comparado com os filmes com 0,30g de glicerol/g amido. Este comportamento já foi observado por outros autores que trabalharam com filmes hidrofílicos, comportamento que é atribuído à disponibilidade de grupos hidroxila do glicerol para interagir com as cadeias do polímero, o que modifica sensivelmente as propriedades mecânicas dos mesmos (MALI et al, 2005, GONTARD et al., 1993, MÜLLER, et al., 2008).

Os filmes com menor teor de plastificante, com ou sem adição de nanoargila, apresentaram-se quebradiços e de difícil manipulação. Wilhelm et al. (2003) trabalharam com filmes de amido-hectorita com e sem adição de plastificante e observaram que embora os filmes não plastificados apresentassem estruturas esfoliadas, os materiais apresentaram-se quebradiços. Por outro lado, nos filmes com glicerol, observaram a presença de estruturas intercaladas, sugerindo que as moléculas do plastificante interagiram com as lamelas de argila.

A adição de 1% de nanoargila não provocou melhoras significativas nas propriedades mecânicas dos filmes quando comparados com os filmes contendo somente amido. Cyras et al. (2008), trabalhando com nanocompósitos de amido contendo 2, 3 e 5% de montmorillonita Sódica, observaram aumento na tensão na ruptura dos filmes a partir de 5%. As amostras analisadas por Cyras et al. (2008) com 2% de nanoargila não apresentaram diferenças significativas nos parâmetros mecânicos (tensão na ruptura, Módulo de Young e alongamento na ruptura) quando comparadas com as amostras de amido plastificado.

Em geral, o aumento do período de agitação da mistura argila-água diminuiu a tensão de ruptura (T) e o módulo de Young (Y) e não afetou o alongamento na ruptura (ϵ). Este comportamento é mais evidente nos filmes com 0,20 g glicerol/g fécula seca, onde T variou de 25,31 ± 1,3 MPa (sn) a 16,08 ± 1,1 MPa (cn60) e o alongamento variou de 2,91 ±

0,80% (cn40) a $3,71 \pm 0,35\%$ (sn). Este comportamento pode estar relacionado com os períodos de agitação utilizados para dispersão da argila em água. Os períodos utilizados podem não ter sido suficientes para promover o inchamento das lamelas de argila, levando à formação de domínios na matriz do compósito. Alguns trabalhos citam melhorias nas propriedades mecânicas quando aumentam as concentrações de nanoargila nos filmes (CYRAS et al., 2008, WILHELM et al., 2003) e se utilizam maiores períodos de agitação (24 h) da suspensão aquosa de argila (WILHELM et al., 2003).

4.1.2. Permeabilidade ao vapor de água

Os resultados de permeabilidade ao vapor de água para as formulações realizadas no grupo de ensaios 1 estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes sem e com adição de nanoargila, plastificados com 0,20 e 0,30 g de glicerol / g fécula seca e com períodos de agitação de 20, 40 e 60 min.

0,20 g de glicerol / g fécula seca		0,30 g de glicerol / g fécula seca	
Amostra	PVA (g / m. Pa. h).10 ⁷	Amostra	PVA (g / m. Pa. h).10 ⁷
sn	$2.232 \pm 0,1^a$	SN	$2.673 \pm 0,1^a$
cn20	$3.142 \pm 0,5^b$	CN20	$3,657 \pm 0,1^b$
cn40	$1,662 \pm 0,2^a$	CN40	$2.941 \pm 0,1^a$
cn60	$2.355 \pm 0,2^a$	CN60	$2,777 \pm 0,2^a$

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

O aumento da concentração de plastificante ocasionou um acréscimo na permeabilidade ao vapor de água. Müller et al. (2008) encontrou esse mesmo comportamento, quando trabalhou com diferentes concentrações de glicerol em filmes de amido e relacionou esse comportamento com o incremento no valor do coeficiente de solubilidade da água na matriz polimérica, o que torna os filmes mais higroscópicos.

As amostras esfoliadas por 20 min apresentaram uma permeabilidade significativamente maior quando comparada com as outras amostras. Este comportamento pode ter sido ocasionado pelo pouco tempo de contato da nanoargila com a água, que não foi suficiente para delaminar as cadeias da argila, formando domínios em cuja interface há uma maior permeação (CYRAS et al., 2008).

Independentemente da concentração de plastificante, os períodos de agitação (40 e 60 min) da suspensão aquosa de argila não afetaram significativamente os valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes, quando comparados com os valores encontrados para os filmes sem nanoargila. Uma possível explicação para isso pode estar associada com os períodos de agitação das suspensões aquosas de nanoargila, que podem

não ter sido suficientes para promover mudanças significativas na estrutura lamelar da mesma. Paiva et al. (2007) relatam que a delaminação das camadas da nanoargila depende de um período suficiente para que ocorra a hidratação dos íons Na^+ e aumento do espaço interlamelar.

4.2. Grupo de Ensaios 2 –Argilas de diferentes origens geológicas

No grupo de ensaios 2 foi avaliado o efeito da forma de incorporação do glicerol em diferentes etapas de preparação dos filmes e o efeito da pureza da nanoargila sobre as propriedades mecânicas dos filmes.

4.2.1. Difração de Raios-X

As argilas Corral® Na⁺ e Cloisite® Na⁺ foram caracterizadas através de seus difratogramas, que estão apresentados na Figura 4.1. As distâncias interplanares dos picos característicos das argilas (principais e secundários) estão apresentadas na Tabela 4.4. Os picos diferentes entre as argilas estão mostrados com setas na Figura 4.1.

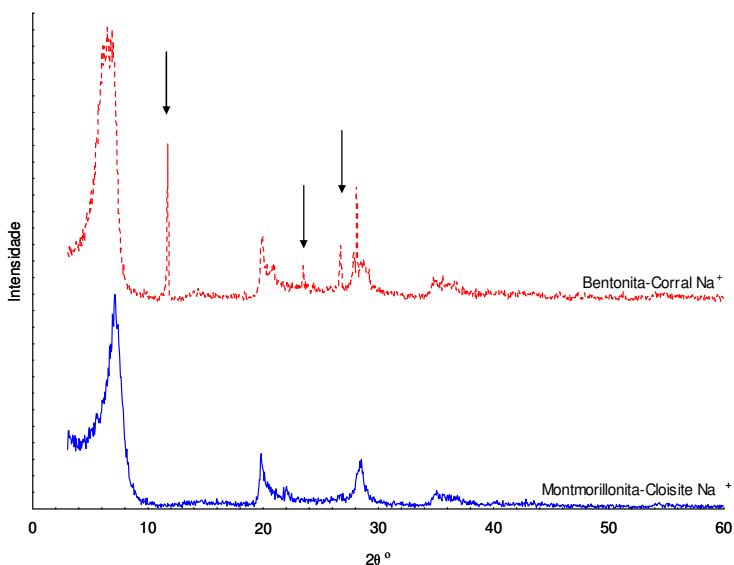


Figura 4.1 Difratogramas das argilas Corral® Na⁺ (Bentonita) e Cloisite® Na⁺ (Montmorillonita)

Tabela 4.4 Picos (2θ) e Distâncias interplanares (d₀₀₁) dos picos principais e dos picos secundários apresentados nos difratogramas das argilas Cloisite® Na⁺ e Corral® Na⁺

	Cloisite® Na ⁺		Corral® Na ⁺	
	2 θ °	d ₀₀₁ (Å)	2 θ °	d ₀₀₁ (Å)
Pico principal	7,12	12,4	6,47	13,64
Picos secundários	19,83	4,47	11,73	7,53
	28,53	3,12	19,88	4,46
			26,73	3,33
			28,13	3,17

A argila Corral® Na⁺ apresentou maior número de picos em seu difratograma quando comparada à argila Cloisite® Na⁺.

A argila Cloisite® Na⁺ apresentou três picos característicos, o pico principal em torno de $2\theta = 7^\circ$ e $d_{001} = 12 \text{ \AA}$, e dois picos secundários com d_{001} de 4,47 e 3,12 \AA . Esses picos são característicos do argilomineral Montmorillonita (ALBERS et al., 2002).

A argila Corral® Na⁺ apresentou cinco picos característicos. O pico principal dessa argila foi em torno de $2\theta = 6,5^\circ$ e $d_{001} = 13,6 \text{ \AA}$, o que pode caracterizar argilominerais do tipo Clorita, Clorita expansível, Montmorillonita – 12 ou 14 ou ainda Vermiculita. Os picos secundários apresentados por essa argila são característicos dos argilominerais Montmorillonita, Caulinita, Clorita e a Clorita expansível, ou seja, a argila Corral® Na⁺ pode ser constituída por uma mistura de argilominerais. Apenas a análise de difração de raios-X não é suficiente para identificar o argilomineral predominante na argila (ALBERS et al., 2002).

4.2.2. Ensaios de tração

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados dos Ensaios de tração realizados para as amostras com as duas argilas, nanoargila Cloisite® Na⁺ e Corral® Na⁺, nas concentrações de 0,01 e 0,05 g de argila / g fécula seca, e com adição do plastificante na suspensão nanoargila-água (GS) ou após a etapa de agitação da suspensão nanoargila-água (GAA).

Tabela 4.5 Propriedades de tração de filmes elaborados com diferentes argilas (Cloisite®, Corral®) e com diferentes concentrações de argila (0,01 e 0,05 g de argila / g fécula seca) e com glicerol adicionado em diferentes processos de fabricação dos filmes (GS e GAA).

Argila	Conc. de nanoargila (g / g fécula seca)	Etapa de adição de glicerol	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Cloisite® Na ⁺	0,01	GS	1,79±0,5 ^{ab}	42,15 ± 13,8 ^{ab}	82,63±23,1 ^{ab}
Cloisite® Na ⁺	0,01	GAA	1,69±0,4 ^a	35,04 ± 6,8 ^a	78,83±15,9 ^{ab}
Cloisite® Na ⁺	0,05	GS	1,89±0,3 ^{abc}	43,52 ± 8,8 ^{ab}	129,94±37,4 ^c
Cloisite® Na ⁺	0,05	GAA	1,73±0,4 ^a	38,37 ± 11,0 ^a	123,03±47,8 ^{bc}
Corral® Na ⁺	0,01	GS	3,08±0,1 ^e	90,67 ± 15,9 ^c	59,09±33,4 ^a
Corral® Na ⁺	0,01	GAA	2,47±0,5 ^{cde}	52,33±27,2 ^{ac}	89,11±40,5 ^{abc}
Corral® Na ⁺	0,05	GS	2,64±0,3 ^{ed}	61,42±12,1 ^b	113,37±11,2 ^{bc}
Corral® Na ⁺	0,05	GAA	2,32±0,5 ^{bcd}	86,21±14,2 ^c	101,27±27,3 ^{abc}

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

Os filmes elaborados com a argila Corral® Na⁺ apresentaram maiores tensões de ruptura e foram mais rígidos que os filmes elaborados com a argila Cloisite® Na⁺. Entretanto, o tipo de argila não influenciou significativamente ($p > 0,05$) o alongamento na ruptura. Por exemplo, quando se comparam os filmes elaborados com 0,01g de argila/ g de fécula seca, em que o glicerol foi adicionado à solução aquosa no início do processo de agitação (GS), verifica-se que os filmes com a argila Corral® apresentaram um valor de tensão de ruptura 41,8% maior que os elaborados com Cloisite®. No que se refere ao módulo de Young, comparando as mesmas formulações, observou-se que a formulação com argila Corral® apresentou um valor de 53,5% maior que os valores apresentados pelos filmes com Cloisite®. Este comportamento pode estar associado à natureza da argila Corral®, uma vez que a mesma apresenta outros argilominerais (Figura 4.1) o que pode influenciar as interações argila-glicerol-amido modificando, desta forma, as propriedades mecânicas dos filmes (COELHO et al., 2007).

Em geral, a concentração de nanoargila nos filmes não afetou significativamente as propriedades mecânicas dos filmes. Ou seja, os filmes com uma mesma argila, com um mesmo procedimento de adição de glicerol e 0,01 ou 0,05 g de argila / g fécula seca não tiveram suas propriedades mecânicas afetadas a nível de significância de 5%.

Nos filmes em que o glicerol foi adicionado à suspensão aquosa de nanoargila e agitado por 24h (GS), observou-se um aumento na tensão de ruptura, no módulo de Young e no alongamento, embora essas diferenças não tenham sido significativas ($p > 0,05$). Na literatura não foram encontrados trabalhos que abordem o efeito da adição do plastificante em diferentes etapas da elaboração dos filmes nanocompósitos sobre as propriedades mecânicas dos mesmos. Por outro lado, Wilhelm et al. (2003) reportam que ocorrem interações argila-glicerol que modificam sensivelmente a estrutura lamelar das argilas. A etapa em que o glicerol é adicionado à formulação pode alterar as interações descritas por Wilhelm et al (2003), o que poderia afetar as propriedades dos filmes.

4.3. Grupo de Ensaio 3 - Avaliação de filmes com diferentes concentrações de nanoargila e adição de glicerol em diferentes etapas do processo

No grupo de ensaios 3 foram avaliadas propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água de filmes sem nanoargila e filmes compósitos fécula-nanoargila com diferentes concentrações de nanoargila bentonita Corral® (0,01, 0,03, 0,05 e 0,1 g), e com adição de glicerol em diferentes etapas do processo (GS e GAA). Todos os filmes com a mesma concentração de glicerol (0,3 g/ g de fécula seca). Na Tabela 3.2 foram apresentadas as codificações das amostras, e os parâmetros aos quais as mesmas foram elaboradas.

4.3.1. Ensaio de tração

Na tabela 4.6 são apresentados os resultados de tensão na ruptura (T), módulo de Young (Y) e alongamento na ruptura (ϵ) dos filmes preparados.

Observou-se que a adição da nanoargila aos filmes elevou os valores de tensão de ruptura, tornou os filmes mais rígidos e diminuiu o alongamento na ruptura quando comparados à amostra sem nanoargila (SN). Por exemplo, a amostra 10%GS apresentou um aumento de 53,1% na T, 600,0% no Y e uma diminuição no ϵ de 75,3% quando comparada à amostra SN. Este comportamento mecânico das amostras adicionadas de nanoargila corrobora com os resultados de outros pesquisadores, que trabalharam com compósitos polímero-argila (PARK et al. 2003, CYRAS et al. 2008, WILHELM et al., 2003; HUANG, et al., 2004).

Tabela 4.6 Propriedades de tração de filmes com diferentes concentrações de nanoargila e submetidos a diferentes processos de dispersão da argila.

* Amostras	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
SN	2,26 ± 0,4 ^a	25,40 ± 7,1 ^a	135,06±17,3 ^a
1%GS	3,08 ± 0,1 ^{bcd}	90,67 ± 15,9 ^{cd}	59,09±33,5 ^{de}
1%GAA	2,47 ± 0,5 ^{ab}	52,33 ± 27,2 ^{ab}	89,11±40,6 ^{bcd}
3%GS	3,16 ± 0,4 ^{cd}	123,43 ± 22,8 ^d	77,71±31,5 ^{cd}
3%GAA	3,02 ± 0,4 ^{bcd}	68,99 ± 23,1 ^{bc}	80,52±10,0 ^{bcd}
5%GS	2,64 ± 0,3 ^{abc}	61,42 ± 12,1 ^{abc}	113,37±1,2 ^{abc}
5%GAA	2,32 ± 0,5 ^a	86,21 ± 14,2 ^{bc}	101,27±27,3 ^{abc}
10%GS	3,46 ± 0,3 ^d	176,77 ± 39,5 ^e	33,43±12,6 ^e
10%GAA	2,75 ± 0,4 ^{abc}	70,31 ± 23,3 ^{bc}	122,58±19,8 ^{ab}

*Amostras SN: Sem Nanoargila; Número: concentração em % de nanoargila na amostra; GS: Adição de Glicerol na Suspensão (argila-água-glicerol); GAA: Adição de Glicerol Após a Agitação da suspensão (argila-água).

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%.

Em geral, as amostras GS apresentaram maiores valores de T e de Y e menores valores de ϵ , quando comparados aos valores determinados para filmes GAA. Este desempenho pode estar associado a uma maior interação dos grupos hidroxila do glicerol com a nanoargila, devido ao maior tempo de contato entre argila-plastificante, diminuindo a disponibilidade do mesmo para ligar-se à fécula. Desta forma, os filmes GS apresentaram características mecânicas de filmes menos plastificados e mais rígidos.

Pode-se observar nas Figuras 4.2.a e 4.2.b que não há uma correlação entre T e Y com o aumento da concentração de nanoargila, resultado que corrobora comportamento descrito por outros autores (CYRAS et al. 2008, DEAN et al., 2008, DEAN et al., 2007). Analisando-se os resultados mecânicos das formulações GAA, observa-se que a formulação com 5% de nanoargila apresentou valores de tensão na ruptura inferiores aos valores das amostras com 3% de nanoargila, no entanto, as amostras 3%GAA apresentaram valores de T próximos aos da formulação 10%GAA.

Cyras et al. (2008) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos de amido de cará e montmorilonita Na^+ e relataram que o aumento na concentração de nanoargila nos filmes não alterou significativamente o alongamento na ruptura dos filmes, o que também foi observado nesse trabalho para as amostras GAA. Nas amostras GS não foram observadas diferenças significativas no alongamento das amostras com 1, 3 e 5 % de nanoargila. Entretanto, a amostra 10%GS apresentou uma redução significativa no alongamento na ruptura, o que pode estar associado à formação de domínios, esse comportamento pode ter ocorrido devido a uma maior interação argila-glicerol (maior tempo de contato).

4.3.2. Permeabilidade ao vapor de água

Os dados experimentais da permeabilidade ao vapor de água para as amostras SN, (0,01, 0,03, 0,05 e 0,1 g de nanoargila /g fécula seca) com o glicerol adicionado nas etapas GS e GAA são apresentados na Figura 4.2.

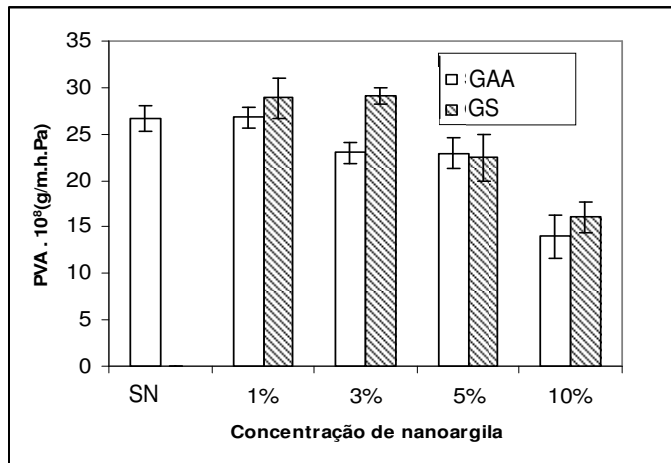


Figura 4.2 Permeabilidade ao vapor de água em filmes de amido e nanoargila

Na Figura 4.2 verifica-se que, com exceção da amostra com 0,03 g de nanoargila/ g fécula seca, o processo de dispersão (GS, GAA) não alterou significativamente a PVA. Por outro lado, a permeabilidade diminuiu com a incorporação de 0,03, 0,05 e 0,10 g nanoargila/ g fécula seca, tornando-se significativamente menor ($p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey) quando foram incorporados 0,05 e 0,10 g nanoargila/ g fécula seca. Foram observadas reduções de aproximadamente 50%, quando se comparam o filme SN e o filme com 0,10 g nanoargila/ g fécula seca. Kampeerappun et al. (2006), trabalhando com fécula de mandioca, encontraram a mesma redução de 50% na taxa de permeabilidade ao vapor de água quando se adicionou 0,10 g nanoargila/ g fécula seca. Esta redução da permeabilidade pode estar associada à diminuição do coeficiente de difusão aparente e à umidade de equilíbrio, conforme observado por Cyras et al. (2008).

4.4. Grupo de Ensaios 4 - Filmes com adição de plastificante após a gelatinização do amido

No grupo de ensaios 4 estudou-se a influência do procedimento de adição de glicerol nas propriedades mecânicas e na permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Os resultados encontrados para filmes com adição de glicerol após o processo de gelatinização do amido (GG) foram comparados aos dos filmes com as mesmas formulações, mas com diferentes procedimentos de adição de glicerol (GS e GAA).

Foram atribuídas codificações conforme as formulações das amostras discutidas nesse grupo de ensaios e estão apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Codificação, concentração de nanoargila e etapa de adição de glicerol das amostras avaliadas no grupo de ensaios 4.

* Código	Concentração de nanoargila (g / g fécula seca)	Processo de adição do glicerol
SN	0	-
1%GS	0,01	Glicerol na suspensão
1%GAA	0,01	Glicerol após agitação
1%GG	0,01	Glicerol após gelatinização
10%GS	0,10	Glicerol na suspensão
10%GAA	0,10	Glicerol após agitação
10%GG	0,10	Glicerol após gelatinização

* Código: SN = Sem Nanoargila; Número = Concentração em % de nanoargila na amostra; GS = Adição de Glicerol na Suspensão (argila-água-glicerol); GAA = Adição de Glicerol Após a Agitação da suspensão (argila-água); GG = Adição de Glicerol após a Gelatinização da solução.

4.4.1. Ensaios de tração

Os resultados dos Ensaios de tração são apresentados na Tabela 4.8 para as amostras preparadas juntamente com os resultados obtidos no item 4.3.1 para as amostras SN, 1%GS, 1%GAA, 10%GS, 10%GAA e para as amostras que foram adicionadas de glicerol após a gelatinização (1%GG e 10%GG). A comparação dessas amostras tem como propósito verificar a influência da adição de glicerol em diferentes etapas do processo de obtenção dos filmes e a interação deste com a quantidade de argila adicionada.

Os resultados dos testes mecânicos indicaram que os filmes GG apresentaram valores de tensões de ruptura e do módulo de Young inferiores aos valores encontrados para os filmes GAA e GS. Os filmes GG também apresentaram maiores valores de alongamento. Este comportamento pode estar associado ao reduzido tempo de contato do glicerol com a nanoargila e com a fécula. Em curtos períodos, o glicerol pode ter interagido

mais com a água do que com os demais componentes do filme, tornando este mais plastificado.

Tabela 4.8 Propriedades Mecânicas (T, Y, ε), para filmes sem adição de nanoargila, e filmes fécula-nanoargila com glicerol adicionado em diferentes etapas do processo e com 0,01 e 0,10 g de nanoargila / g fécula seca

Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
SN	2,26 ± 0,4 ^a	25,39 ± 7,1 ^a	135,06 ± 17,3 ^{ab}
1%GS	3,08 ± 0,1 ^{bc}	90,67 ± 15,9 ^c	59,10 ± 33,5 ^{de}
1%GAA	2,47 ± 0,5 ^a	52,33 ± 27,3 ^{ab}	89,11 ± 40,5 ^{cd}
1%GG	2,57 ± 0,4 ^{ab}	64,55 ± 12,7 ^{bc}	97,08 ± 22,4 ^{bcd}
10%GS	3,47 ± 0,3 ^c	176,77 ± 39,5 ^d	33,44 ± 12,6 ^e
10%GAA	2,75 ± 0,4 ^{ab}	70,31 ± 23,28 ^{bc}	122,58 ± 19,8 ^{abc}
10%GG	1,56 ± 0,4 ^d	23,05 ± 7,6 ^a	151,55 ± 44,4 ^a

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

Filmes GS apresentam maiores tensões na ruptura, foram mais rígidos e tiveram menores alongamentos na ruptura que os filmes GAA e GG ($p \leq 0,05$, teste de Tukey). Dean et al. (2007) afirmam que este comportamento ocorre porque as moléculas de plastificante envolvem as lamelas de nanoargila, diminuindo a disponibilidade destes para ligar-se ao polímero, formando aglomerados. Assim, os filmes tornam-se mais quebradiços, embora com maior rigidez e resistência a tração.

As amostras com 0,10 g de nanoargila/ g fécula seca alongaram mais que as amostras com 0,01 g de nanoargila / g fécula seca, com exceção das amostras GS, conforme apresentado na Figura 4.4.c. A argila, em maiores concentrações, dado seu caráter hidrofílico, pode promover a incorporação de água até a saturação dos espaços interlamelares. A incorporação de água torna os filmes mais plastificados, podendo diminuir seus valores de tensão de ruptura e de rigidez e aumentar o valor do alongamento na ruptura dos mesmos (KROTCHA et al., 1994). Este comportamento não foi observado nos filmes em que o glicerol foi adicionado junto com a nanoargila (10%GS), devido possivelmente às interações mais intensas do plastificante com a nanoargila (WILHELM et al., 2003, ALBERS et al., 2002).

Foi possível observar que quanto menor o tempo de contato entre a argila e o glicerol, maior é o alongamento de ruptura do filme, na sequência GG > GAA > GS. Nos filmes GS, o plastificante pode estar associando-se às lamelas de nanoargilas, não interagindo com o polímero, tornando os filmes mais rígidos e quebradiços. Wilhelm et al. (2003) demonstraram através da técnica de difração de raios-X, que há interação entre

glicerol e nanoargila, encontrando uma intercalação de moléculas do plastificante entre as lamelas de argila. Esta interação pode justificar os resultados aqui apresentados para diferentes processos de adição de plastificante.

4.4.2. Permeabilidade ao vapor de água

Na Figura 4.3 são apresentados os resultados de PVA para filmes com diferentes concentrações de nanoargila 0; 0,01; 0,1 g de nanoargila / g fécula seca e diferentes etapas de adição de glicerol nas formulações (GS, GAA e GG) seus respectivos desvios padrão.

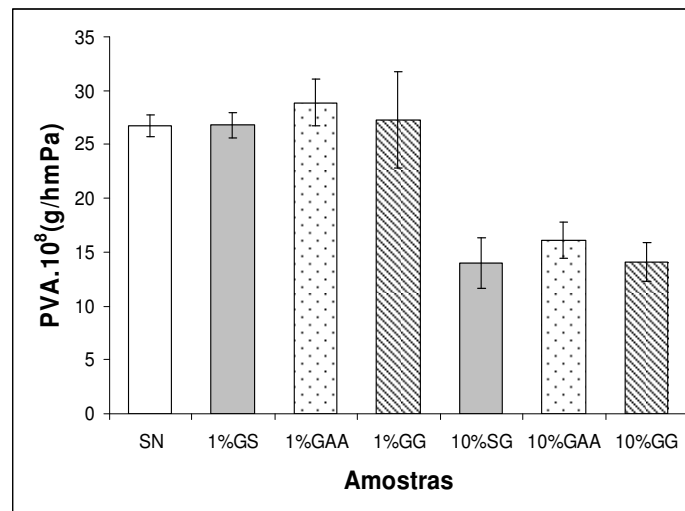


Figura 4.3 Permeabilidade ao vapor de água para filmes com concentrações de 0; 0,01; 0,1 g de nanoargila / g fécula seca, e glicerol adicionado em diferentes etapas do processo

A permeabilidade ao vapor de água não foi afetada pela adição de glicerol em diferentes etapas do processo de fabricação dos filmes (GS, GAA e GG). Porém, como foi verificado em ensaios anteriores, o aumento na concentração de nanoargila reduziu a permeabilidade ao vapor de água em aproximadamente 50%.

Os filmes sem adição de nanoargila (SN) e aqueles em que foi incorporado 1% de nanoargila (1%GS, 1%GAA e 1%GG) não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) em termos de permeabilidade ao vapor de água. O mesmo comportamento foi encontrado em relação ao grupo com adição de 10% de nanoargila (10%GS, 10%GAA e 10%GG), que também não apresentou diferenças significativas.

4.5. Grupo de Ensaios 5 - Filmes adicionados de nanoargila e fibras de celulose

O grupo de ensaios 5 refere-se à avaliação da adição de fibras aos nanocompósitos amido-argila que apresentaram reforço das propriedades mecânicas e redução da permeabilidade ao vapor de água nos grupos de ensaios anteriores. Serão avaliadas propriedades físico-químicas, mecânicas e de transferência de massa das formulações citadas na Tabela 3.4, onde é definida a codificação usada para as diferentes amostras.

4.5.1. Ensaios de tração

Na Tabela 4.9 estão apresentados os resultados dos Ensaios de tração realizados para as amostras avaliadas.

Tabela 4.9 Propriedades mecânicas de teste de tração das amostras SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF.

* Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
SN	2,26 ± 0,4 ^a	25,40 ± 7,1 ^a	135,06±17,3 ^a
5N	2,64 ± 0,3 ^a	61,42 ± 12,1 ^{ab}	113,37±1,2 ^b
10N	3,46 ± 0,3 ^a	176,77 ± 39,5 ^b	33,43±12,6 ^c
5NF	21,42 ± 1,8 ^b	546,49 ± 111,8 ^c	10,53±1,9 ^d
10NF	19,23 ± 2,7 ^c	617,15 ± 139,4 ^c	9,68±1,3 ^d

* Amostra: SN = Sem Nanoargila; 5N = 5% de Nanoargila; 10N = 10% de Nanoargila; 5NF = 5% de Nanoargila + Fibras; 10NF = 10% de Nanoargila + Fibras
Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%.

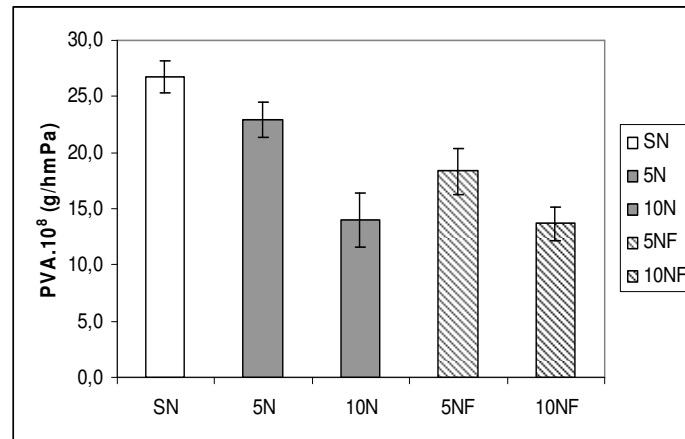
A adição tanto de nanoargila quanto de fibras aumenta a rigidez e diminui alongamento dos filmes. Entretanto, apenas a adição de fibras é suficiente para promover um aumento significativo ($p \leq 0,05$) da tensão na ruptura quando se compara com os valores encontrados para filmes de fécula plastificados com a mesma concentração de glicerol (SN). Comparando as formulações 10N e SN, observou-se que os filmes 10N não apresentaram mudança significativa ($p > 0,05$) na tensão de ruptura quando comparados aos filmes SN. No entanto, tiveram a rigidez aumentada em 6,9 vezes e a capacidade de alongamento reduzida em 4 vezes. Quando os filmes foram adicionados de fibras de celulose e de nanoargila (10NF) simultaneamente, ocorreu uma sinergia dos efeitos sobre as propriedades mecânicas. Quando comparados aos filmes SN, esses filmes apresentaram um aumento da tensão de ruptura em 8,5 vezes e do módulo de Young em 24,3 vezes, enquanto o alongamento na ruptura foi reduzido em 13,9 vezes.

Apesar de não serem relatados na literatura resultados de ensaios mecânicos de filmes compósitos de fécula-nanoargila-fibras, vários autores destacam o efeito reforçador das fibras em filmes de amido. Esse efeito é atribuído ao caráter reforçador das fibras de

celulose, dada a similaridade estrutural com o amido, permitindo uma forte adesão entre a matriz polimérica e a fibra (MÜLLER, 2007; FOLLAIN et al., 2006; MA et al., 2005; ALVAREZ e VAZQUEZ, 2004; AVÉROUS et al., 2001; CURVELO et al., 2001; WOLLERDORFER e BADER, 1998).

4.5.2. Permeabilidade ao vapor de água Δ Umidade Relativa (2 – 75%)

As permeabilidades ao vapor de água no gradiente de umidade relativa de 2 - 75% à temperatura de 25 °C estão apresentadas na Figura 4.4, para as amostras SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF.



SN = Sem Nanoargila; 5N = 5% de Nanoargila; 10N = 10% de Nanoargila; 5NF = 5% de Nanoargila + Fibras; 10NF = 10% de Nanoargila + Fibras

Figura 4.4 Dados experimentais de PVA no gradiente de Umidade Relativa 2 - 75 % para as amostras SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF.

Os filmes com nanoargila (5N e 10N) e com nanoargila e fibras (5NF e 10NF) apresentaram valores de permeabilidade ao vapor de água inferiores aos apresentados pelos filmes de fécula (SN), com a mesma concentração de glicerol.

A adição de 5% de nanoargila (5N) reduziu em 14% a PVA em relação às amostras SN, o que pode estar associado a uma diminuição do coeficiente de difusão efetivo que ocorre nas amostras com nanoargilas, conforme reportado por Cyras et al. (2008) e Park et al. (2003). Reduções na permeabilidade de 31% foram observadas para amostras adicionadas de nanoargila e fibras de celulose (amostras 5NF).

Os filmes com adição de 0,10 g de nanoargila/g de fécula seca (10N, 10NF) apresentaram uma redução de aproximadamente 50% na PVA, independentemente da adição de fibras. Embora não tenham sido encontrados na literatura trabalhos que investiguem o efeito combinado de fibras e nanoargila sobre as propriedades de filmes, trabalhos sobre compósitos com amido-nanoargila e amido-fibras apontam que ambos compósitos apresentam redução na permeabilidade ao vapor de água quando comparados a filmes de amido.

Park et al. (2003) e Chen e Evans (2005) relatam a redução da permeabilidade ao vapor de água em filmes compostos de amido-nanoargila quando comparados a filmes de amido e associam este efeito a uma redução do coeficiente de difusão efetivo, devido à presença da argila. Por outro lado, trabalhos com compósitos amido-fibras relatam a diminuição da permeabilidade ao vapor de água quando comparados a filmes de amido devido à menor higroscopicidade das fibras comparadas a do amido (MÜLLER et al., 2009; FOLLAIN et al., 2006; MA et al., 2005; ALVAREZ e VAZQUEZ, 2004; AVÉROUS et al., 2001; CURVELO et al., 2001; WOLLERDORFER e BADER, 1998).

4.5.3. Espessura, teor de umidade e massa específica.

As espessuras, os teores de umidade em base seca e as massas específicas dos filmes (SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF) estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Medidas de espessura (mm), teor de umidade (%) e massa específica (g/cm³) dos filmes (SN, 5N, 10N, 5NF, 10NF).

* Amostra	Espessura (mm)	Teor de umidade (%)	ρ (g/cm ³)
SN	0,095 ± 0,02 ^a	12,7 ± 0 ^a	1,347 ± 0,05 ^{ab}
5N	0,108 ± 0,02 ^a	13,3 ± 0,2 ^a	1,339 ± 0,04 ^{ab}
10N	0,096 ± 0,01 ^a	12,4 ± 0,6 ^a	1,424 ± 0,07 ^b
5NF	0,108 ± 0,01 ^a	8,8 ± 0,4 ^b	1,305 ± 0,04 ^a
10NF	0,107 ± 0,01 ^a	10,5 ± 0,3 ^c	1,344 ± 0,05 ^{ab}

* Amostra: SN = Sem Nanoargila; 5N = 5% de Nanoargila; 10N = 10% de Nanoargila; 5NF = 5% de Nanoargila + Fibras; 10NF = 10% de Nanoargila + Fibras
Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%

As amostras analisadas não apresentaram diferença significativa na espessura, variando de 0,095 a 0,108 mm, apontando que o controle da massa de solução filmogênica durante o processo de espalhamento foi efetivo para controlar a espessura.

Os filmes SN, 5N e 10N também não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) para o teor de umidade, o que pode estar associado ao caráter hidrofílico da nanoargila. Por outro lado, as fibras diminuíram significativamente a umidade dos compósitos quando comparados aos filmes SN, 5N e 10N. Este comportamento já foi observado por Curvelo et al. (2001) e Müller (2007) em filmes de amido-fibra, o que os autores atribuem a uma menor higroscopicidade das fibras em relação ao amido.

Os valores de massa específica dos filmes com incorporação de fibras (5NF e 10NF) são similares aos relatados por Muller et al. (2008) para filmes de amido/fibras e por Dias (2008) para filmes farinha de arroz-fibras.

Os filmes com nanoargila (5N e 10N) e os filmes com nanoargila e fibras (5NF e 10NF) não apresentaram diferenças significativas na massa específica quando comparados aos filmes de fécula (SN). Na literatura é relatada a diminuição da massa específica de compósitos de amido-fibras quando comparados a filmes contendo somente amido, o que é associado à baixa massa específica das fibras (DUFRESNE e VIGNON, 1998; WOLLERDORFER e BADER, 1998). Por outro lado, segundo Ramos Filho et al. (2005), a adição de nanoargila pode aumentar a massa específica dos compósitos. Este efeito antagônico das fibras e das nanoargilas pode explicar o comportamento observado neste trabalho para os compósitos 5NF e 10N, para os quais foram observadas diferenças significativas na massa específica.

4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 4.5.(a, b, c) apresentam as microscopias do filme de amido adicionado de glicerol, onde é possível verificar uma superfície homogênea, com ausência de rachaduras e bolhas. Na superfície exposta ao ar (Figura 4.5.a) observa-se um aspecto rugoso que não foi observado na superfície em contato com a placa (Figura 4.5.b).

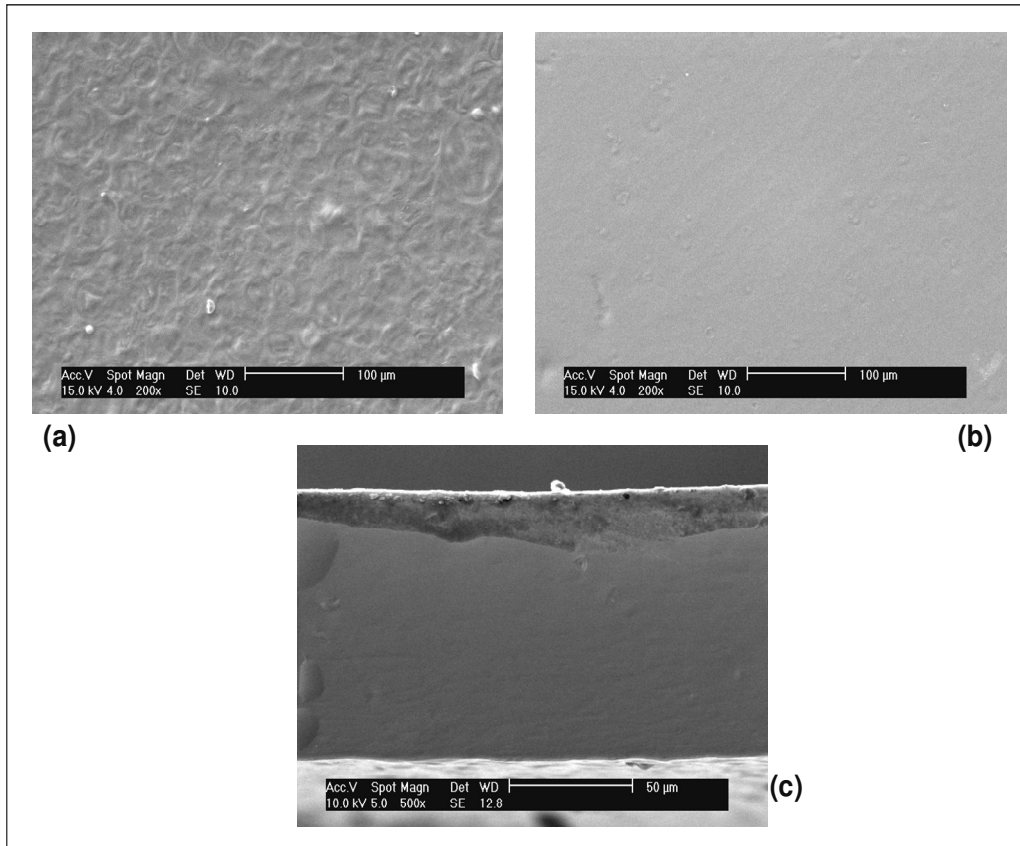


Figura 4.5 Micrografias de filmes de fécula (SN). (a) Superfície exposta ao ar aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu uma visualização geral da estrutura do filme, mas não nos permitiu uma análise das nanoestruturas. Nas Figuras 4.6.(a, b, c) são apresentadas as micrografias da amostra 5N. O aspecto de rugosidade observado na superfície exposta ao ar (Figura 4.6.a) também foi observado para esta amostra. Porém, filmes com nanoargila apresentaram diferenças nas micrografias de fratura (Figura 4.8.c) quando comparados a filmes SN. Na Figura 4.6.c pode-se observar aglomerados na superfície, gerando alguns defeitos.

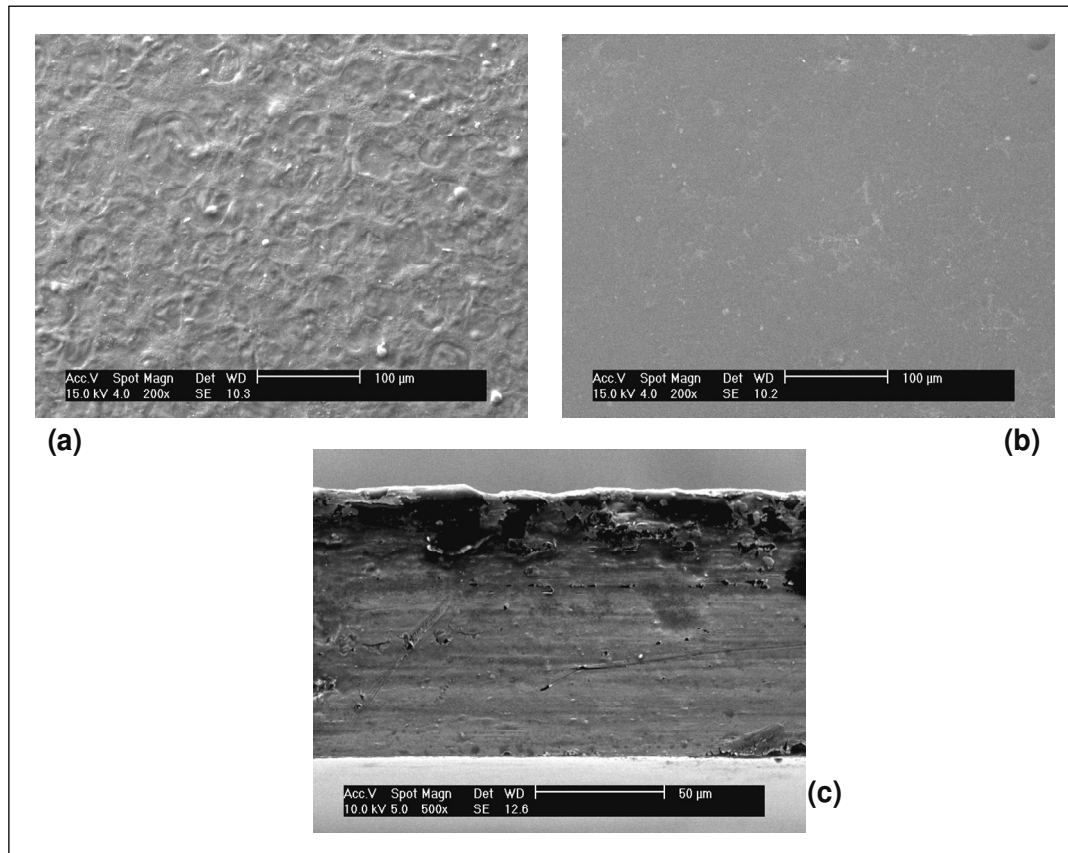


Figura 4.6 Micrografias dos filmes de fécula com 5% de nanoargila (5N) (a) Superfície exposta ao ar aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.

As pequenas espessuras dos filmes desenvolvidos neste trabalho (aproximadamente 100 μm) não permitiram obter aumentos elevados, pois os feixes de elétrons mais intensos provocavam queimaduras na superfície dos mesmos. Wilhelm et al. (2003), trabalhando com filmes amido-nanoargila, observaram através de MEV com aumento de 2000 vezes, que as estruturas nanométricas estavam orientadas em uma mesma direção e homoganeamente dispersas na matriz. A amostra 10N apresentou a mesma característica de rugosidade observada nas amostras SN e 5N. A superfície em contato com a placa (Figura 4.7.b) apresentou fissuras, o que pode ser explicado pelo excesso de argila. Quando a argila encontra-se em altas concentrações, parte da mesma pode não fazer ligações com o amido e com o plastificante, ficando sujeita a perda de água durante a secagem. Isso pode causar rompimentos (fissuras) na superfície.

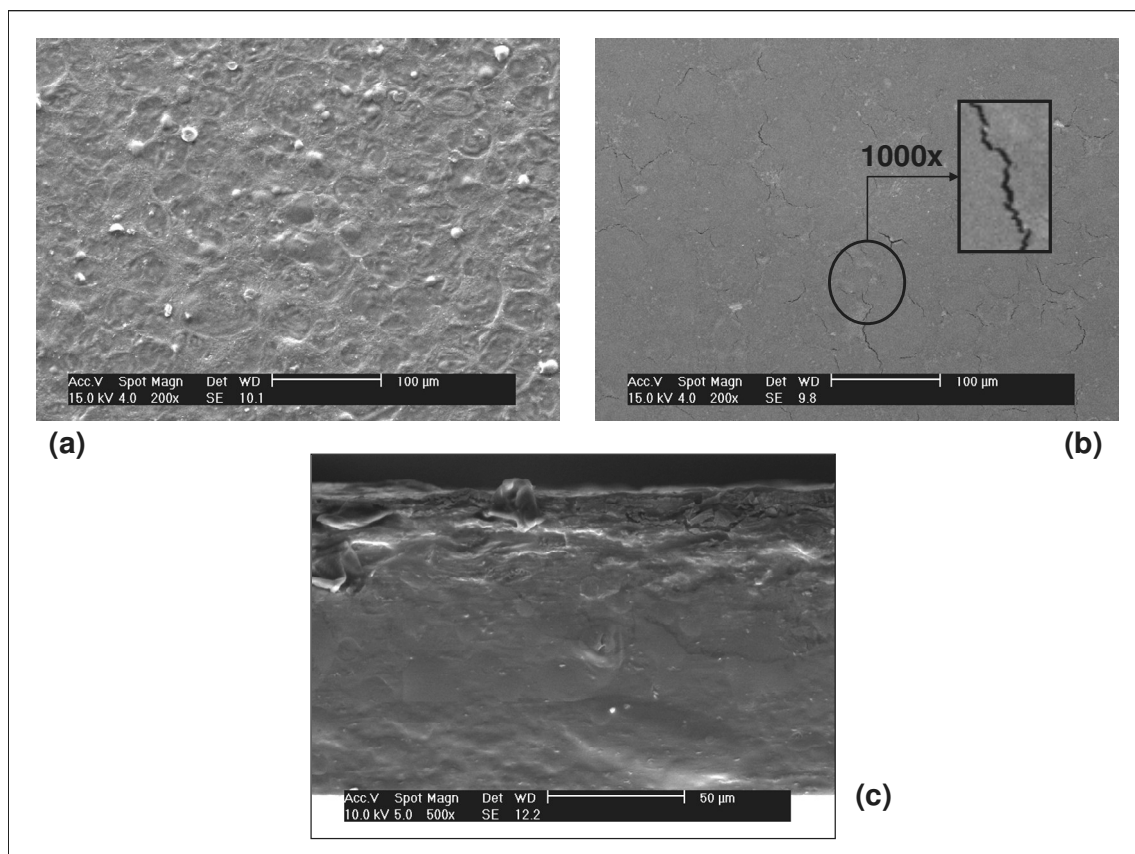


Figura 4.7 Micrografias dos filmes de fécula com 10% de nanoargila (10N) (a) Superfície exposta ao ar aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.

As micrografias das superfícies das amostras 5NF e 10NF (Figuras 4.8 e 4.9) apresentaram-se semelhantes. Nas micrografias das fraturas não foram observadas zonas de aglomerados, como observadas nas amostras 5N e 10N, o que pode estar associado ao efeito da distribuição das fibras na matriz.

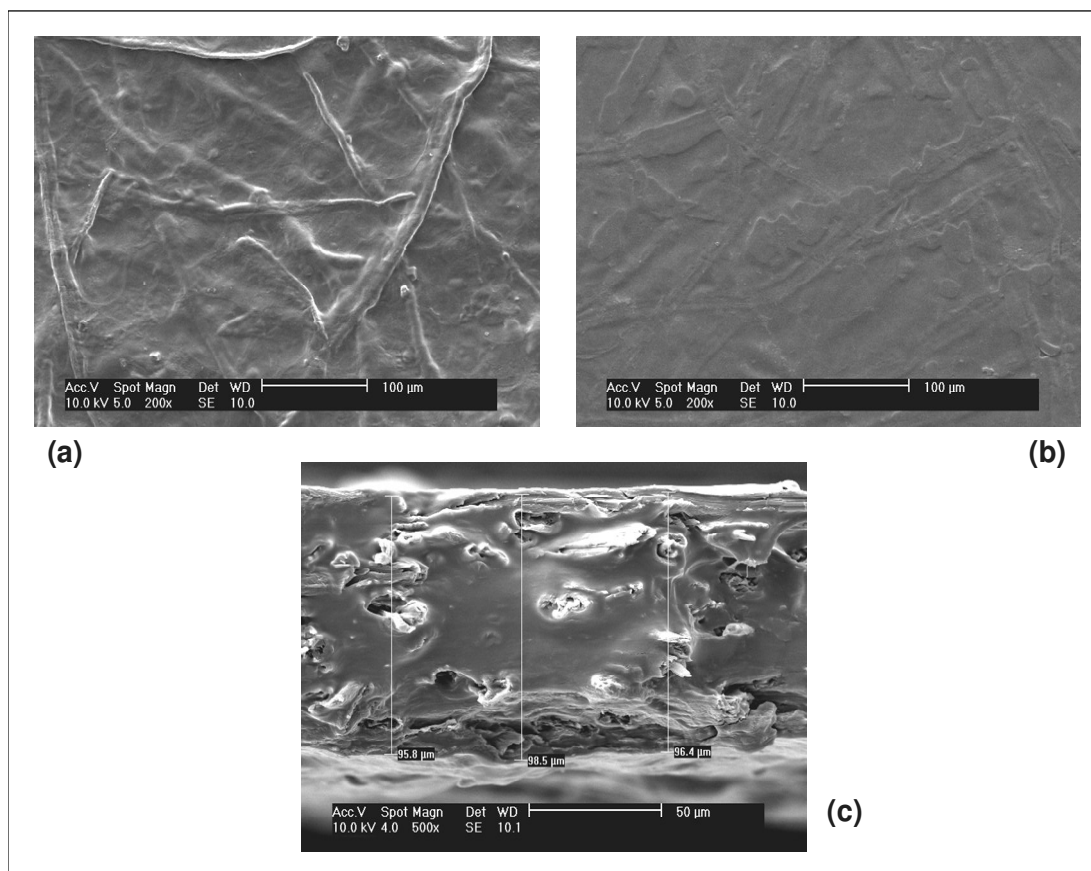


Figura 4.8 Micrografias de filmes com 5% de nanoargila e 30% de fibras de celulose (5NF). (a) Superfície exposta ao ar, aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.

As fibras apresentaram-se homoganeamente distribuídas em várias direções na matriz polimérica e as micrografias não apresentaram aglomerados de argila em escala micrométrica. O efeito de boa distribuição das fibras em filmes também foi verificado por Dias (2008), Müller (2007).

As micrografias dos filmes 10NF são apresentadas nas Figuras 4.11.(a,b e c).

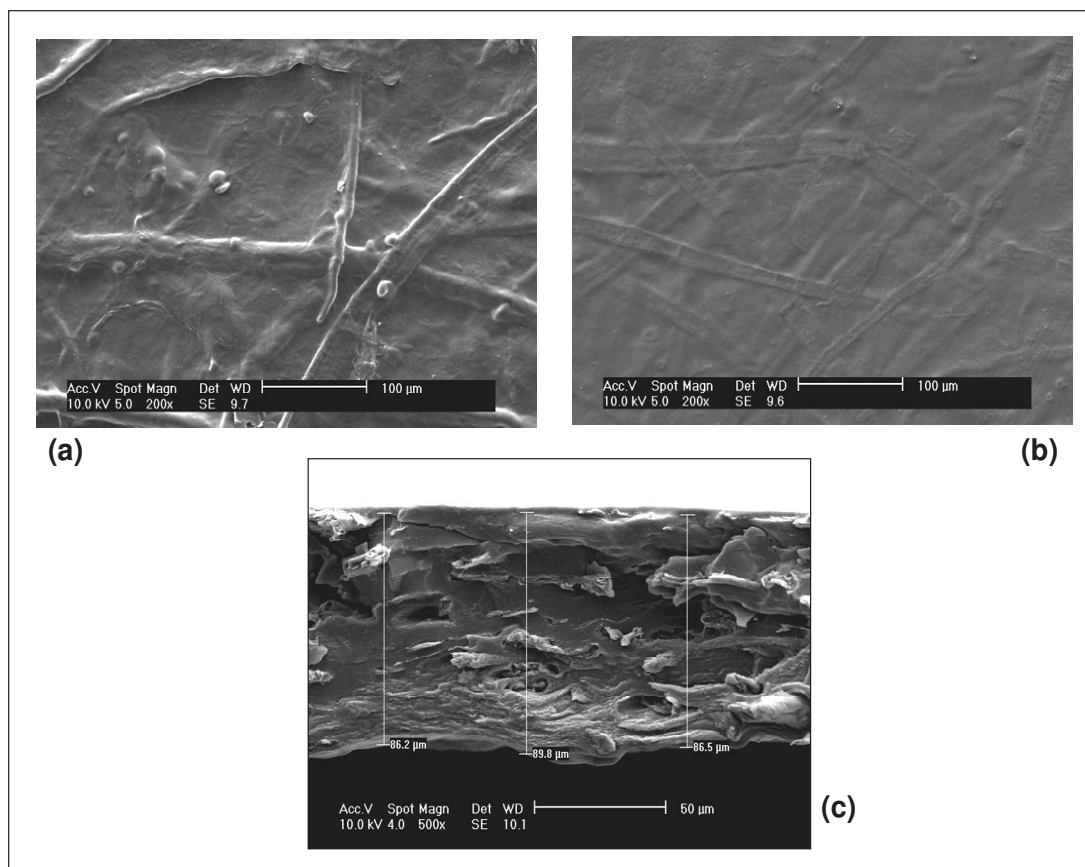


Figura 4.9 Micrografias de filmes com 10% de nanoargila e 30% de fibras de celulose peso seco (10NF) (a) Superfície exposta ao ar, aumento de 200x (b) Superfície em contato com a placa de acrílico aumento de 200x (c) Fratura aumento de 500x.

4.5.5. Cristalinidade

Os difratogramas das amostras SN, 5N, 10N, 5NF, 10NF e argila Corral estão apresentados na Figura 4.10. Os picos característicos das amostras e suas distâncias interlamelares estão na Tabela 4.11.

A argila Corral apresentou em seu difratograma um pico intenso de cristalinidade em $2\theta = 6,47^\circ$ e picos secundários, menos intensos, em $11,73^\circ$ e $19,8^\circ$. Por tratar-se de uma bentonita, o aparecimento destes picos secundários pode estar associado à presença de uma mistura de argilominerais. Cyras et al. (2007), trabalhando com Montmorilonita Sódica Natural (MMT Na⁺), relatam a presença de um pico intenso em $2\theta = 7,3^\circ$.

A amostra do filme constituído apenas com fécula e glicerol apresentou estrutura semicristalina com domínio da região amorfa, como reportado na literatura (MÜLLER et al., 2009; MALI, 2002; RINDLAV-WESTLING et al., 1998; VAN SOEST e VLIAGENTHART, 1997).

Quando a argila foi incorporada à matriz polimérica ocorreu um deslocamento dos picos para a esquerda, aumentando a distância interplanar das amostras. Esse comportamento está associado a uma intercalação da nanoargila à matriz polimérica. Cyras et al. (2007), Wilhelm et al. (2003) e Park et al. (2002) atribuíram esse deslocamento dos picos às fortes interações polares dos grupos hidroxilas presentes na nanoargila, no glicerol e no polímero.

O pico mais intenso da nanoargila e dos compósitos são apresentados em detalhe na Figura 4.12. Observou-se um deslocamento do pico característico da argila Corral® Na⁺ ($2\theta = 6,47^\circ$) e um aumento da distância interplanar, que passou de 13,6 Å para 18,7 Å na amostra 5NF, e para 17,9 Å na amostra 10NF. Wilhelm et al. (2003) relataram que quanto maior a distância interplanar, maior é a dispersão da argila na matriz polimérica, e que quanto maior a concentração de argila na matriz, menor é a intercalação. Este fenômeno também foi observado neste trabalho, uma vez que as amostras com 5% de argila apresentaram maiores distâncias interplanares que as amostras com 10% de argila.

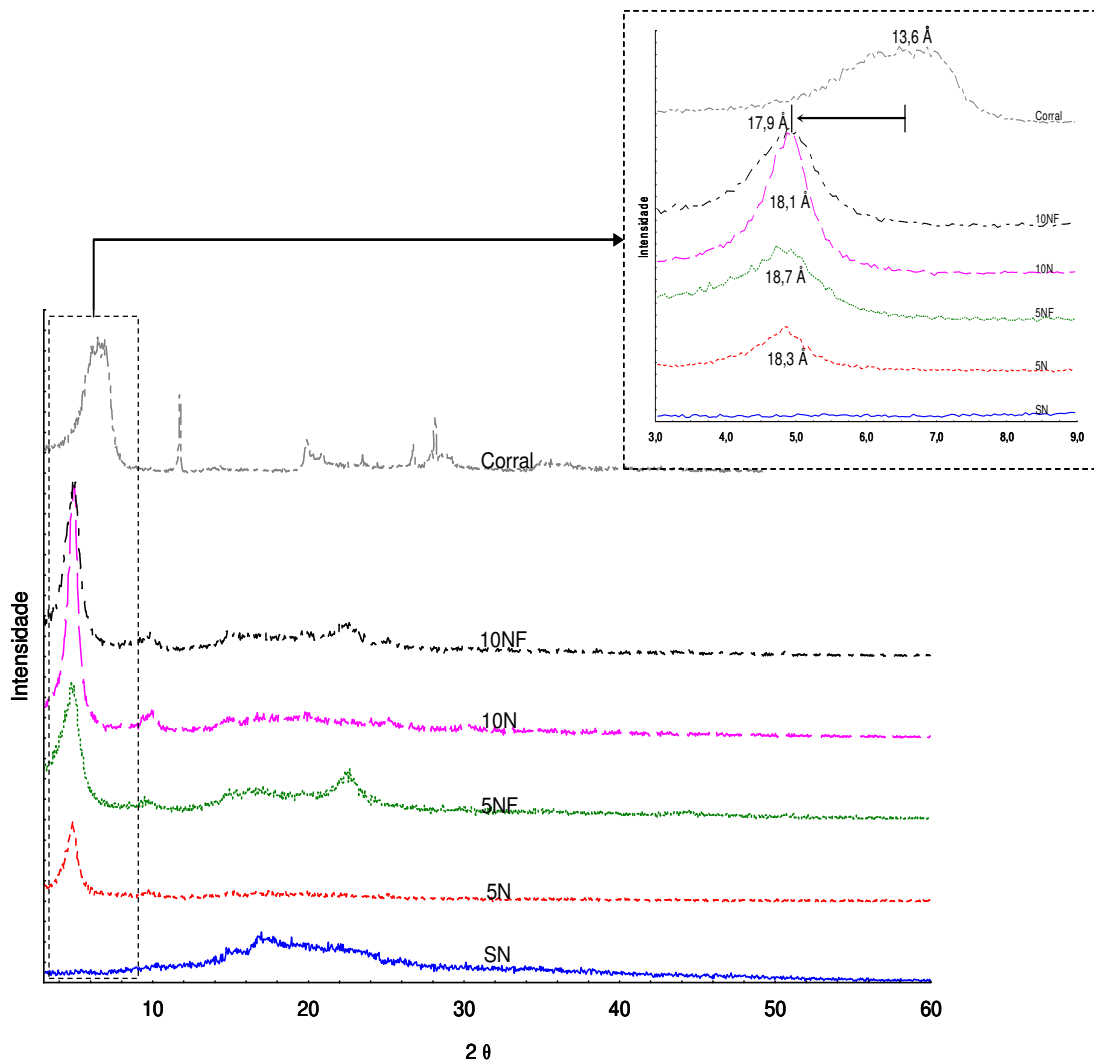


Figura 4.10 Difratoograma das amostras (SN, 5N, 5NF, 10N, 10NF e argila Corral), e ampliação da escala do pico principal dos compostos e da argila e suas respectivas distâncias interplanares.

Os picos secundários apresentados no difratograma da argila Corral® Na⁺ ($2\theta = 11,73^\circ$ e $19,80^\circ$), que podem estar associados à presença de outros tipos de argilominerais, praticamente desapareceram nos difratogramas dos filmes. Este comportamento pode estar associado à esfoliação de outros argilominerais presentes na nanoargila.

Não foram encontrados na literatura dados sobre filmes compostos de amido-fibras-nanoargilas. As amostras com fibras apresentaram picos em $2\theta = 22,6^\circ$ com distância interplanar de 3,9 Å, independente da quantidade de nanoargila adicionada. Ma et al. (2005), trabalhando com filmes de amido e fibras de celulose, encontraram esse mesmo pico e associaram a existência do mesmo à cristalinidade da celulose.

Tabela 4.11 Pico (2θ), distância interlamelar (d_{001}) para argila Corral, 10NF, 10N, 5NF, 5N e SN

* Amostra	Pico (2θ) °	Distância Interplanar (Å)
Argila Corral® Na ⁺	6,47	13,6
	11,73	7,5
	19,80	4,4
	26,73	3,3
	28,13	3,2
10NF	4,92	17,9
	9,83	8,9
	17,23	5,1
	22,63	3,9
10N	4,8	18,1
	9,93	8,9
	19,78	4,5
5NF	4,70	18,7
	10,18	8,6
	16,60	5,4
	22,68	3,9
5N	4,82	18,3
	9,73	9,1
	17,43	5,1
SN	16,98	5,2

* Amostra: SN = Sem Nanoargila; 5N = 5% de Nanoargila; 10N = 10% de Nanoargila; 5NF = 5% de Nanoargila + Fibras; 10NF = 10% de Nanoargila + Fibras

4.5.6. Isotermas de sorção de umidade

Os dados das isotermas de sorção de umidade das amostras (SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF) estão apresentados na Figura 4.11, juntamente com os ajustes do modelo de GAB (linhas). Os valores dos parâmetros ajustados e dos coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 4.12. O modelo de GAB, forneceu uma boa representação dos dados experimentais de sorção de umidade das amostras. Para valores de a_w inferiores a 0,3, o modelo apresentou os maiores desvios. Isso se deve à escassez de dados experimentais nessa zona (apenas um ponto em $a_w=0,11$).

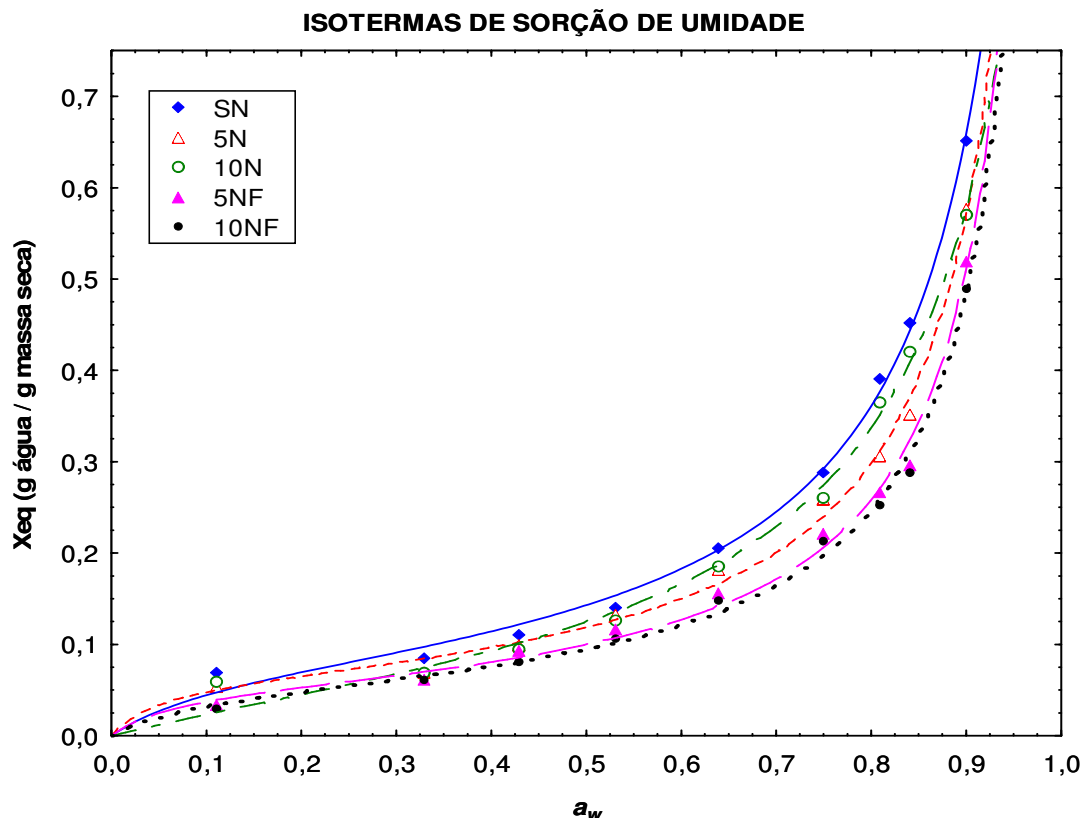


Figura 4.11 Modelo de GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer) ajustado aos pontos experimentais – Isoterma de Sorção

Os compósitos fécula-argilas-fibras (5NF e 10NF) apresentaram menores umidades de equilíbrio que as amostras de fécula (SN) e fécula-nanoargila (5N e 10N). A redução da umidade de equilíbrio de filmes de amido em que foram adicionadas fibras de celulose foi relatada por outros pesquisadores, que atribuíram esse comportamento às interações entre as fibras e os sítios hidrofílicos do amido, substituindo as ligações amido-água (AVÉROUS et al., 2001). Esta redução da umidade de equilíbrio também pode ser verificada pelos menores valores de X_0 nas amostras 5NF e 10NF, parâmetro associado ao teor de água na monocamada (Tabela 4.12).

Cyras et al. (2008) trabalhando com amostras de amido-nanoargilas condicionadas à umidade relativa de 75%, relatam uma redução da umidade de equilíbrio dos compósitos quando comparados ao amido termoplástico. Este comportamento foi observado neste trabalho nas amostras contendo 5% de nanoargila (5N). Entretanto, o elevado valor de X_0 na amostra 10N (quando se compara ao valor apresentado pela amostra SN) pode estar associado ao alto desvio que o modelo apresentou para as baixas atividades de água para essa amostra.

Tabela 4.12 Parâmetros de ajuste do modelo de GAB, (X_0 , k e C) e coeficiente de correlação (R^2), das amostras (SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF).

* Amostra	X_0	K	C	R^2
SN	0,082	0,975	8,862	
5N	0,063	0,989	19,383	
10N	0,091	0,946	2,872	> 0,99
5NF	0,053	0,995	15,046	
10NF	0,052	0,993	11,537	

* Amostra: SN = Sem Nanoargila; 5N = 5% de Nanoargila; 10N = 10% de Nanoargila; 5NF = 5% de Nanoargila + Fibras; 10NF = 10% de Nanoargila + Fibras

A constante C não apresentou correlação com as formulações dos filmes, comportamento já observado por Dias (2008), Mali et al. (2005) e por Müller et al. (2008) em filmes à base de amido. Estes resultados podem estar relacionados com as grandes variações que este parâmetro apresenta, uma vez que ele é responsável pela forma sigmóide da isoterma em baixas a_w , onde existem poucos dados experimentais.

Coupland et al. (2000) afirmam que o valor do parâmetro k do modelo de GAB é independente da formulação do filme, comportamento também observado nesse trabalho.

4.5.7. Permeabilidade ao vapor de água em diferentes ΔUR , coeficiente de solubilidade da água no filme (β) e coeficiente de difusão efetivo (D^w)

Os coeficientes de solubilidade da água no filmes, calculados através primeira derivada da curva do modelo de GAB em relação à atividade de água (a_w) (equação 2.10), estão apresentados na Figura 4.12, para as amostras (SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF).

Na Figura 4.12 observa-se que, para atividades de água até 0,6, o coeficiente de solubilidade (β) varia pouco. Para valores de a_w maiores que 0,6, ocorre um aumento drástico de β . Esta elevação do coeficiente de solubilidade foi observada em filmes de queratina (MARTELLI et al., 2006.b), de amido plastificado com glicerol ou com sorbitol (MÜLLER et al., 2008) e em filmes compósitos amido-fibras celulósicas (DIAS, 2008; MÜLLER et al., 2009).

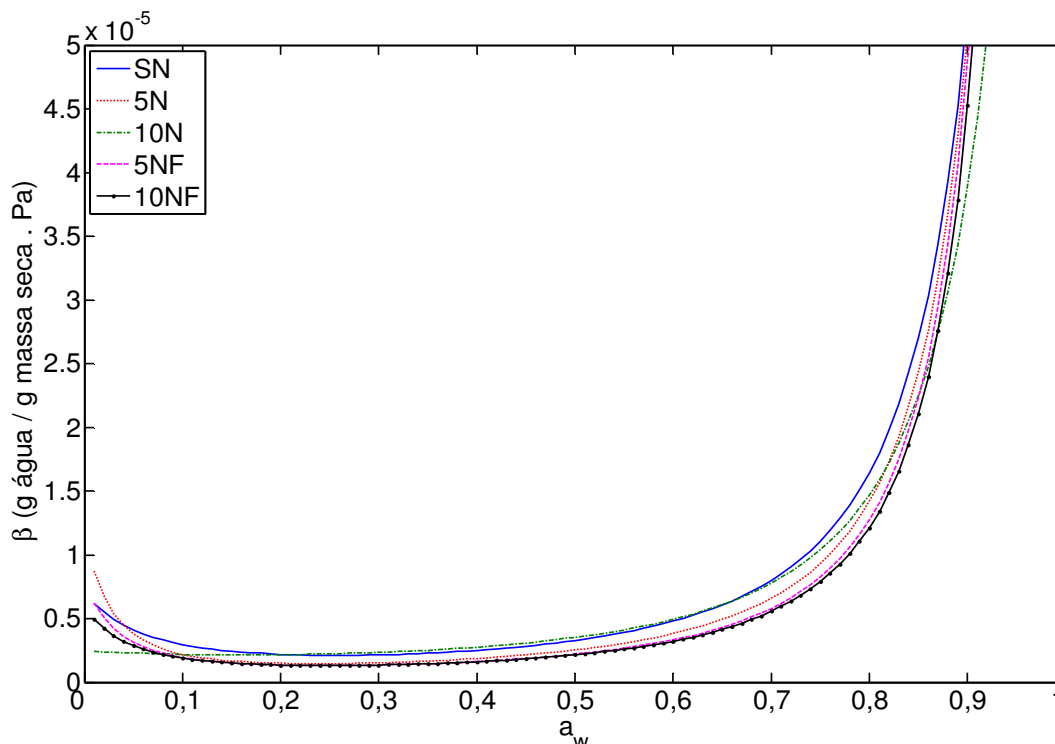


Figura 4.12 Coeficientes de solubilidade (β) das amostras (SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF) em diferentes atividades de água.

Na tabela 4.13 são apresentados os resultados de permeabilidade ao vapor de água (K), coeficiente de solubilidade (β) e coeficiente de difusão (D^w) dos filmes, em função dos gradientes de umidade relativa (ΔUR). Foram usadas diferentes umidades relativas para comporem os gradientes, onde $\square UR1$ refere-se à diferença de umidade relativa 2–33%, $\Delta UR2$ a 33 – 64%, e $\Delta UR3$ representa o gradiente 64 – 90%, todos apresentados na Tabela 4.13.

Todas as amostras apresentaram aumento na permeabilidade, à medida que, o gradiente de umidade se deslocou para valores próximos da saturação. Quando o gradiente de umidade relativa utilizado passou de $\Delta UR1$ (2-33%) para $\Delta UR2$ (33-64%), a permeabilidade da amostra 5N teve um incremento de 4,7 vezes. O aumento observado foi de 1,9 vezes quando o gradiente passou de $\Delta UR2$ para $\square UR3$ (64-90%). Este resultado corrobora os resultados obtidos por Müller et al. (2008) em filmes de amido plastificados com sorbitol e glicerol. Os resultados reportados por Müller et al. (2009), que investigou filmes compósitos de amido de mandioca e fibras de celulose também estão de acordo com os resultados encontrados neste trabalho.

Tabela 4.13 Massas específicas (ρ), Permeabilidades ao vapor de água (K), Coeficiente de solubilidade (β) e Coeficientes de difusão (D^w) em função do gradiente de Umidade relativa (ΔUR) para as amostras SN, 5N, 10N, 5NF e 10NF.

SN	ρ (g/cm ³)	$K \times 10^7$ (g./m.h.Pa)	$\beta \times 10^6$ (g/gsol.Pa)	$D^w \times 10^8$ (m ² /h)
$\Delta UR1$	1,347	1,35	2,28	4,41
$\Delta UR2$		3,51	3,12	8,34
$\Delta UR3$		12,1	12,84	6,99

5N	ρ (g/cm ³)	$K \times 10^7$ (g./m.h.Pa)	$\beta \times 10^6$ (g/gsol.Pa)	$D^w \times 10^8$ (m ² /h)
$\Delta UR1$	1,339	0,61	1,55	2,96
$\Delta UR2$		2,87	2,39	8,95
$\Delta UR3$		5,54	10,91	3,79

10N	ρ (g/cm ³)	$K \times 10^7$ (g./m.h.Pa)	$\beta \times 10^6$ (g/gsol.Pa)	$D^w \times 10^8$ (m ² /h)
$\Delta UR1$	1,424	1,15	2,15	3,75
$\Delta UR2$		2,39	3,37	4,98
$\Delta UR3$		5,14	11,85	3,05

5NF	ρ (g/m ³)	$K \times 10^7$ (g./m.h.Pa)	$\beta \times 10^6$ (g/gsol.Pa)	$D^w \times 10^8$ (m ² /h)
$\Delta UR1$	1,305	0,66	1,39	3,65
$\Delta UR2$		3,88	2,09	14,20
$\Delta UR3$		8,18	9,72	6,45

10NF	ρ (g/m ³)	$K \times 10^7$ (g./m.h.Pa)	$\beta \times 10^6$ (g/gsol.Pa)	$D^w \times 10^8$ (m ² /h)
$\Delta UR1$	1,332	0,42	1,42	2,22
$\Delta UR2$		2,79	2,04	10,30
$\Delta UR3$		7,25	9,27	5,87

SN = Sem Nanoargila; 5N = 5% de Nanoargila; 10N = 10% de Nanoargila; 5NF = 5% de Nanoargila + Fibras; 10NF = 10% de Nanoargila + Fibras

Neste grupo de ensaios, também foi observado que a permeabilidade ao vapor de água foi reduzida com a adição de nanoargilas. Esse comportamento foi verificado para todas as faixas de umidade relativa utilizadas nas células de difusão. Essa redução já havia sido verificada nos grupos de ensaios 3 e 4 (Figura 4.3 e 4.4), usando o gradiente de UR 2–75%. Os valores de K no $\Delta UR1$ para o $\Delta UR3$ para amostra SN variaram de $1,35 \cdot 10^{-7}$ a $12,1 \cdot 10^{-7}$ (g./m.h.Pa), enquanto para amostras adicionadas de 10% de nanoargila (10N) variaram de $1,15 \cdot 10^{-7}$ a $5,14 \cdot 10^{-7}$ (g./m.h.Pa) reduzindo a K em até 57% no gradiente 64-90%.

Os compósitos (10N) quando condicionados nos gradientes de umidade relativa de 33-64% e 64-90% ($\Delta UR2$ e $\Delta UR3$) apresentaram D^w inferiores às demais amostras, comportamento também encontrado por Cyras et al. (2008) quando trabalhou com adição de nanoargilas em filmes de amido. Esse comportamento está associado à dificuldade que as

moléculas de vapor de água têm em atravessar o filme, devido à dispersão espacial que as partículas de nanoargila apresentam no polímero.

O coeficiente de solubilidade (β) aumentou à medida que o gradiente ΔUR se deslocou para valores próximos da saturação. Este comportamento pode ser verificado quando se observa o coeficiente de solubilidade da amostra SN, que teve um aumento de 5,6 vezes quando o gradiente passou de $\Delta UR1$ para $\Delta UR3$, e na amostra 10N, teve um aumento de 5,5 vezes para os mesmos gradientes. Por outro lado, o coeficiente de solubilidade não foi afetado pela formulação do filme, isto é, para o mesmo gradiente os filmes apresentaram valores de β similares. No gradiente $\Delta UR1$ os valores do coeficiente de solubilidade variaram entre 1,39 a $2,28 \times 10^{-6}$ g./m.h.Pa para as diferentes formulações estudadas.

Em geral, os compósitos fécula-nanoargila apresentaram permeabilidades menores quando se compara (no mesmo gradiente de UR) com as amostras SN. Este comportamento foi causado pelo efeito do coeficiente de difusão efetivo sobre a permeabilidade, pois as amostras apresentaram coeficientes de solubilidade e massas específicas similares.

Nos compósitos fécula-nanoargila-fibras observa-se um aumento do coeficiente de difusão no gradiente de UR 33%-64%, enquanto os outros gradientes apresentam valores de D^w similares. Este comportamento do coeficiente de difusão pode estar associado com os mecanismos de transporte de umidade nas diferentes faixas de umidade relativa.

5. CONCLUSÕES

A adição de nanoargilas a filmes de amido plastificados com glicerol pode ser realizada para obter filmes homogêneos e com maior resistência à tração, mas o glicerol deve ser adicionado durante o processo de mistura da argila com água.

A adição de glicerol após a gelatinização leva à formação de filmes com baixa tensão de ruptura.

A adição simultânea de fibras celulósicas e argila é uma alternativa viável para a preparação de filmes com tensões de ruptura 9,5 vezes maior que filmes de amido com a mesma concentração de glicerol.

Podem-se usar as argilas bentonitas, que não são puras, para a preparação dos filmes, o que reduz os custos do material.

Trabalhos adicionais devem ser realizados para a compreensão do processo de dispersão da argila com a mistura água-glicerol. Processos de mistura com altas taxas de cisalhamento podem ser uma alternativa para promover a esfoliação das argilas, que por sua vez pode modificar as características dos filmes formados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKBARI, Z.; GHOMASHCHI, T.; MOGHADAM, S.; Improvement in Food Packaging Industry with Biobased Nanocomposites; **International Journal of Food Engineering**; vol. 3; n. 4; art. 3; 2007.
- ALBANEZ; N. E. F. K; **Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose**. 2008. 91f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo.
- ALBERS; A. P. F; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O.; Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v.48, n. 305; p 34-37; 2002.
- ALVAREZ, V. A. VÁZQUEZ, A.; Thermal degradation of cellulose derivates/starch blends and sisal fibre biocomposites.; **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 13-21, 2004.
- AMORIM, L. V.; **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. 2003. 290 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.
- AMORIM, L. V., VIANA, J. D., FARIAS, K. V., BARBOSA, M. I. R; FERREIRA, H.C., Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1; p 30-40; 2006.
- AOAC. (1995). Official Methods of Analysis of AOAC international, Arlington, In: Association of Official Analytical Chemistry. 16 th, ed. vol. 2 Washington (USA).
- ASTM (1993). Philadelphia. Standard Specification for Compostable Plastics: ASTM D 6400-04-99, In Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03.
- ASTM. (1996). Standard test method for tensile properties oh thin plastic sheeting, D-882-91. In Annual Book of ASTM; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- AYRES, E.; ORÉFICE, R. L.; Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 339-345, 2007.

- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. **Polymer**, v. 42; p. 6565-6572; 2001.
- AVÉROUS, L. BOQUILLON, N.; Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours.. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 111-122, 2004.
- BIZARRIA, M. T. M.; **Nanocompósitos de Poli (Tereftalato de Etileno) Grau Garrafa Reciclado e Montmorilonita Organofílica**. Campinas; 2007; 98 p. Dissertação (Engenharia Química) Universidade Estadual De Campinas Faculdade de Engenharia Química (UNICAMP).
- BOOBIO, F. O; BOBBIO, P. A.; Capítulo I: Carboidratos, In: Introdução à Química de Alimentos, Fundação Cargil, Ed. XV, 306 p., 1985.
- BONA; J. C.; **Preparação de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. Florianópolis; 2007; 92 p. Dissertação (Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).
- BOURBIGOT, S., VANDERHART, D. L., GILMAN, J. W., BELLAYER, S., STRETZ, H., PAUL, D. R.; Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite. **Polymer**; v. 45; p. 7627-7638; 2004.
- CEMPRE, 2008. Pesquisa Clicsoft. www.cempre.org.br/ciclossoft_2008.php, acessado em maio 2009.
- CEPEA, PRODUÇÃO DE FÉCULA DIMINUI EM 2007, MAS RECEITA AUMENTA www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Producao_fecula_2007.pdf acessado em out 2008
- CHEN; B.; EVANS; J. R. G.; Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. **Carbohydrate Polymers**; v. 61; n. 4; p. 455-463; 2005.
- CHIOU, B. S.; YEE, E.; GLENN, G. M.; ORTS, W. J.; Rheology of starch–clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 4, P. 467-475, 2005.
- CHIVRAC, F.; GUEGUEN, O.; POLLET, E.; AHZI, S.; MAKRADI, A.; AVEROUS, L.; Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starch-based nano-biocomposites. **Acta Biomaterialia**; v. 4; p. 1707–1714; 2008.

- COELHO; A. C. V.; SANTOS; P. S.; SANTOS; H. S.; Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. **Química Nova**; v. 30, n. 5; p. 1282-1294; 2007.
- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CÉLULA; www.simbiotica.org/composicaoquimicacelula.htm, acessado em setembro de 2008.
- COSTA, D. L. M. G.; **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co tereftalato) (PBAT)**. Londrina, 2007, 102 p.; Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina (UEL).
- COUPLAND, J. N. SHAW, N. B. MONAHAN, F. J. O'RIORDAN, E. D. O'SULLIVAN, M. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 25-30, 2000.
- CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M.; Thermoplastic starch-cellulosic fiber composites: Preliminary results. **Carbohydrate Polymer**, v.45, p. 183-188, 2001.
- CYRAS, V.P.; MANFREDI, L.B.; TON-THAT, M-T; VÁZQUEZ, A.; Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites films. **Carbohydrate Polymer**, v.73, p.55-63, 2008.
- DA RÓZ, A. L.; O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, p. 4-5, 2003.
- DEAN, K. M.; DO, M. D.; PETINAKIS, E.; YU, L.; Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite micro- and nanocomposites. **Composites Science and Technology**; v. 68; p. 1453–1462; 2008.
- DEAN, K.; YU, L.; WU, D. Y.; Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**; v. 67, p. 413–421, 2007.
- DIAS, A. B.; **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**; Florianópolis-SC; 2008; 103 p; Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

- DONHOWE, G.; FENNEMA, O.; The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films. **Journal of Food Processing Preservation**. v.17, p.247-257, 1993.
- DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R.; Improvment of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, v. 31, p. 2693 – 2696, 1998.
- FAMÁ L., ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L.; Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **LWT**; v 38; p 631–639; 2005.
- FARRO, P. C. A.; **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*) da variedade “Real”**; Campinas-SP; 2008; 303 p.; Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- FOLLIAN, N.; JOLY, C.; DOLE, P.; ROGE, B.; MATHLOUTHI, M. Quaternary starch based blends: Influence of fourth component addition to the starch/water/glycerol systems. **Carbohydrate Polymer**, v. 63, p. 400-407, 2006.
- FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M. G.; Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**. v. 59, p. 293-296, 1998.
- GABOARDI, F.; **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de phb e pebd com e sem aditivos pró-oxidantes**; Itatiba; 2007; 117 p.; Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais); Universidade São Francisco.
- GARCIA; E. E. C.; PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. Embalagens plásticas: propriedades de barreira. Campinas: ITAL, 44p. 1989.
- GARCIA; E. E. C.; Nanocompósitos: Novas Opções em Materiais de Embalagens. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**; ISSN 0104-3781; ITAL; v. 15; n. 1; 2003.
- GÁSPA, M.; BENKÓ, ZS.; DOGOSSY, G.; RÉCZEY, K.; CZIGÁNY, T.; Reducing water absorption in compostable starch-based plastics; **Polymer Degradation and Stability**; v. 90; p. 563-569; 2005.

- GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; Edible films and coating from wheat and corn proteins. **Food Technology**; v. 44, p. 63-69; 1990.
- GIL, M. H.; FERREIRA, P.; Polissacarídeos como biomateriais. **Boletim Sociedade Portuguesa de Química**; v. 100; p. 72-74; 2006.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L.; Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 206; 1993.
- HENRIQUE; C. M.; CEREDA; M. P.; SARMENTO; S.B. S.; Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**; v. 28; n. 1; p 231-240; 2008.
- HUANG, M.F.; YU, J.G.; MA, X.F.; Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer**; v. 45; n. 20, p. 7017–7023; 2004.
- HUANG, M.; YU, J; MA, X. High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocompósitos. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 393-399, 2006.
- HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H.; Vliegenthart, J.F. G.; Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 1999.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ; Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz – Métodos Químicos e Físicos para análise de alimentos; São Paulo-Brasil; Vol. 1; 1976.
- JACOB; R. F.; **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural**; São Carlos, 2006, 102 p; Tese (Doutorado em Ciências: Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos (IQSC).
- KAMPEERAPAPPUN, P., AHTONG, D., PENTRAKON, D., SRIKULKIT, K., Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p 155-163, 2007.

- KROTCHA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPERO-CARRIEDO, M. O.; In: Edible Coating and Films to Improve Food Quality. Ed. Technomic Publishing Company, Inc. USA., 10a. ed., 1994, 379p.
- KUNANOPPARAT; T.; MENUT; P.; MOREL; M.-H.; GUILBERT; S.; Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: From mechanical improvement to deplasticizing effect . **Composites: Part A**; v. 39; p 777–785; 2008.
- LABUZA, T. P.; BALL, L. N.; Moisture Sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use. 2nd ed. American Association of Cereal Chemists (AACC) Press. 2000. 123p.
- LAROTONDA, F. D. S.; Desenvolvimento de biofilmes a partir de fécula de mandioca. 2002. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis.
- LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J. B.; Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 4, p. 394-402, 2005.
- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X.; Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymer**. v. 63, p. 198-204, 2006.
- MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F.; Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastics starch composites. **Carbohydrates Polymer**, v. 62, p. 19-24; 2005.
- MAGALHÃES, N. F.; ANDRADE, C. T.; Thermoplastic corn starch/clay hybrids: Effect of clay type and content on physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 4, p. 712-718; 2009.
- MALI, S.; **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. Londrina; 2002; 150 p; Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos).Univesidade Estadual de Londrina (UEL)
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; Barrier, mechanical and optical proprieties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129-135, 2004.

- MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.
- MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; LAURINDO, J. B.; Mechanical properties, water vapour permeability and water affinity of feather keratin films plasticized with sorbitol. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 14, p. 215-222, 2006. a.
- MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; PAES, S. S.; GANDOLFO, C.; LAURINDO, J. B.; Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **Food Science and Technology**, v.39, p. 292-301, 2006. b.
- MATTOSO, L. H. C.; PEREIRA, N.; SOUZA, M. L.; AGNELLI, J. A. M.; utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos; **Boletim Embrapa**; ISSN 1413-8244; 4 p; 1996.
- MÜLLER, C.; **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. 168p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná.
- MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B.; Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymer**, v. 72, n. 1, p. 82-87. 2008.
- MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B.; Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328-1333, 2009.
- NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S.; Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23; p. 818-824 ;2000.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T.R.; Structural and optical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**; n. 447; 261-265; 2007.

- PAIVA; L. B.; MORALES; A. R.; GUIMARÃES; T. R.; Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16; n° 2; p. 136-140; 2006.
- PARK, H.M.; LI, X.; JIN, C.Z.; PARK, C.Y.; CHO, W.J.; HA, C.S.; Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids; **Macromol Mater Eng**; v. 287 n° 8, p. 553–558; 2002.
- PARK, H. W., LEE, W. K., PARK, C. Y., CHO, W. J., HA, C.-S; Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 909–915, 2003.
- PORTO; J.P.P.; ARANHA; I. B.; Caracterização Cristalográfica Preliminar de Bentonitas Brasileiras;
http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf; acessado em Nov 2008.
- RAMOS FILHO; F.G.; MÉLO; T. J. A.; RABELLO; M. S.; SILVA; S. M. L.; Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**; v. 89; p. 383-392; 2005.
- RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E.; Capítulo 2: Estruturas de Sustentação , In: *Biologia Vegetal*; 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 906p.
- RAY, S.; QUEK, S. Y.; EASTEAL, A.; CHEN, X. D.; The Potential Use of Polymer-Clay Nanocomposites in Food Packaging. **International Journal of Food Engineering**; v. 2, n 4; Article 5; 2006.
- ROSA, D.S., FRANCO, B.L.M., CALIL, M.R.; Biodegradabilidade e propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n°2; p.82-88; 2001.
- RINDLAV-WESTLING, A. STADING, M. GATENHOLM, P.; Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 84-91, 1998.

- SAKANAKA, L. T.; **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipado (PBSA)**. 2007. 109p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina (UEL), Paraná.
- SANTOS; K. S.; Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de **polipropileno com diferentes argilas organofílicas**; Porto Alegre; 2007; 94 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS);
- SANTOS; P. S.; “Ciência e Tecnologia de Argilas”. Ed. Edgard Blucher, São Paulo (1989).
- SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C.; Embalagens Plásticas Flexíveis - Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades. 1. Ed. Campinas: CETEA/ITAL; 2002; 267 p.
- SILVA; A. R. V.; FERREIRA; H. C.; Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**; v.3.2; p 26-35; 2008.
- SILVA; M. M. F; **Nanocompósitos Resultantes da Reação de Mineral Argiloso com Agentes Sililantes – Síntese, Caracterização e Aplicação**. 2007. 83p. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal da Paraíba-UFPB/ CCEN, Paraíba.
- SOBRAL, P. J. A.; OCUNO, D.; Permeabilidade ao Vapor de Água de Biofilmes à Base de Proteínas Miofibrilares de Carne. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 3 p.11-16, 2000.
- SOUZA; R. C. R.; ANDRADE C. T.; Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10; n. 1; p. 24-30; 2000.
- SOUZA SANTOS; P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**; 2 ed; São Paulo: Edgard Blücher; v. 1; 408p.;1989.
- STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, A., GATENHOLM P.; Humidity-induced structural transitions in amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**; v. 45, p.209-217, 2001.

STEENEKEN; P. A. M.; WOORTMAN; A. J. J.; Superheated starch: A novel approach towards spreadable particle gels. **Food Hydrocolloids** v. 23; p. 394–405; 2009.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD; T. J.; Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**; v. 74; p. 552–558; 2008.

VACCARI; A.; Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**; v. 14; p. 161–198; 1999.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G.; Crystallinity in Storch plastics: consequence for materials proprieties. **Trends in Biotechnology**, v.15, p. 208-213; 1997.

VICENTINI, N. I.; **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós colheita**; Botucatu; 2003; 198p.; Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L.; Polymer blends and composites from renewable resources. **Prog. Polym. Sci**; v.31; p. 576–602; 2006.

WILHELM, H.M.; SIERAKOWSKIA, M.R.; SOUZAB, G.P.; WYPYCHC, F.; Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 101–110, 2003.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; McCLEMENTS, D. J.; Functional Materials in Food Nanotechnology; **Journal of Food Science**; v. 71; n. 9; p. 107-116; 2006.

WOLLERDORFER, M. BADER, H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 105-112, 1998.