

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**ELTHON FERREIRA PASSOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE DE AMIDO E  
GLICEROL COM ADIÇÃO DE ARGILOMINERAIS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**  
**2015**

ELTHON FERREIRA PASSOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE DE AMIDO E  
GLICEROL COM ADIÇÃO DE ARGILOMINERAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco - como requisito parcial para a conclusão do Curso de Bacharelado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Zatta

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Patrícia Teixeira Marques

PATO BRANCO

2015

# TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES A BASE DE AMIDO E GLICEROL COM ADIÇÃO DE ARGILOMINERAIS** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora N° **1.2.2015-B** de 2015.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof. Dr. Leandro Zatta

Prof<sup>a</sup>. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz

Prof<sup>a</sup>. Dra. Elídia Aparecida Vetter Ferri

## AGRADECIMENTOS

Chegar ao final de uma etapa tão importante em minha carreira acadêmica, e por que não dizer, também profissional, gera uma satisfação que chega até a ser difícil de ser expressada. O caminho de quatro anos passou, e as dificuldades que surgiram puderam ser superadas e vencidas. Mas nem só de momentos difíceis esta etapa foi composta, e creio até que vale mais ressaltar justamente as situações inversas, as alegrias e tudo de bom que esta experiência me trouxe. Pessoas surgiram nesta caminhada que a tornaram muito mais possível de ser realizada, injetaram ânimo nos momentos difíceis, deram mais sentido aos momentos alegres, e, com certeza, contribuíram para superar a saudade da família e amigos “deixados para trás”.

Sobre quem realmente tornou tudo isso realidade, as pessoas que fizeram parte de tudo, seria impossível não citar por primeiro, a mulher da minha vida, e que me deu a vida, minha mãe Cleide Passos, que em sacrifícios incontáveis, até mesmo alguns sem meu conhecimento, nunca me deixou desanimar dando apoio emocional, me proporcionando a chance de estar aqui agora. Também meu pai, Jeferson de S. Passos, que igualmente sempre me apoiou e toda minha família, sou grato por tudo. E não poderia deixar de mencionar algumas pessoas que conheci neste processo, e que de alguma maneira (muito importante) contribuíram para minha formação. Agradeço a Eduarda e Paulo Sérgio do laboratório N002, e o pessoal da Central de Análises, na pessoa do Diego Henrique, que sempre me ajudaram, a Carlise Hannel Ferreira que esteve comigo durante grande parte da minha jornada neste curso e o Renato Vedana que contribuiu em muitas discussões referentes a este e outros projetos. Agradeço também aos professores, em especial aqueles que pude trabalhar junto, e o professor Dr. Leandro Zatta por me orientar neste projeto.

Por fim, agradeço a Michelli Mandelli que, desde que iniciei esta caminhada, esteve comigo (me aturando) nos mais diversos momentos (e foram muitos – seminários, trabalhos, provas, almoços etc.), uns bons e outros nem tanto, sendo sempre amiga, me ajudando quando foi preciso. Quatro anos se passaram e eu realmente agradeço a Deus por ter tido o prazer de passar este tempo contigo e poder dividir algumas experiências (mesmo que poucas).

Todos os dias agradeço a Deus por estas pessoas fazerem parte, não apenas desta jornada, mas da minha vida. Espero realmente que os laços criados permaneçam firmes nesta nova etapa que infelizmente nos separa. Vou levar para sempre as experiências que tive e tudo que aprendi com cada um de vocês. Obrigado por tudo.

*“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias”.*

*- Roberto Shinyashiki*

## RESUMO

PASSOS, Elthon Ferreira. Síntese e caracterização de filmes a base de amido e glicerol com adição de argilominerais. 2015. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

O estudo e desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis vem constantemente crescendo nas últimas décadas, em virtude do grande aumento da geração de resíduos sólidos. Dentre os biopolímeros mais utilizados encontram-se os biopolímeros a base de amido, entretanto, quando utilizados isoladamente, apresentam propriedades que limitam fortemente sua utilização. Neste sentido, aditivos são incorporados aos materiais com a finalidade de melhor e/ou modificar suas propriedades, ampliando a gama de aplicações para os mesmos. Dentre os aditivos mais utilizados pode-se citar os plastificantes, como o glicerol, e os argilominerais, onde o primeiro tem função de atribuir flexibilidade ao material, e o segundo é incorporado com a finalidade de melhorar a resistência térmica, de barreira e mecânica dos polímeros. No presente trabalho, foram sintetizados filmes a base amido e glicerol incorporados com diferentes argilominerais (padrões e in natura), a fim de se determinar se as cargas adicionadas influenciaram nas propriedades dos filmes produzidos. Os materiais foram caracterizados por técnicas de FTIR, MEV, EDS, TG, colorimetria, solubilidade em água e permeabilidade a vapor de água. Verificou-se após a realização das análises, que a adição dos argilominerais às matrizes poliméricas de fato alteraram as propriedades dos filmes. A análise de FTIR comprovou a existência do argilomineral diluído no polímero. A análise de MEV mostrou que os argilominerais se dispersaram homogêaneamente nos filmes, com destaque para a caulinita, e os testes de solubilidade e permeabilidade confirmaram que os filmes reforçados com as cargas em questão, apresentaram maior resistência quando comparados com o filme padrão sintetizado. Ainda, os ensaios colorimétrico e de EDS colaboraram para a verificação dos componentes elementares dos polímeros e sua influência das propriedades visuais dos mesmos, evidenciando que o argilomineral contendo ferro em sua estrutura conferiu maior alteração na coloração do material. Em relação a resistência térmica, a adição das argilas nas matrizes poliméricas resultou em diminuições da temperatura de degradação dos materiais, resultado contrário ao esperado e normalmente obtido em outros trabalhos. Os filmes produzidos neste trabalho apresentam propriedades importantes e de interesse para a síntese de materiais poliméricos biodegradáveis, sendo viável a continuação de pesquisas neste sentido, visando sua aplicação futura em diversos segmentos.

**Palavras-chave:** Biopolímeros, aditivos, resistência, materiais poliméricos

## ABSTRACT

PASSOS, Elthon Ferreira. Synthesis and characterization of films based on starch and glycerol with addition of clay. 2015. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

The study and development of biodegradable polymeric materials has been growing steadily in recent decades, due to the large increase in solid waste generation. Among the more biopolymers used are the biopolymers starch-based, however, when used alone, have properties which strongly limit their use. Accordingly, additives are incorporated to the material for the purpose of better and / or modify its properties, expanding the range of applications for them. Among the most used additives may be mentioned plasticizers such as glycerol, and clay minerals, where the first is due to assign flexibility to the material, the latter is incorporated in order to improve thermal resistance, barrier and mechanics polymers. In this work, we synthesized films based starch and glycerol incorporated with different clay minerals (standards and in kind) in order to determine whether the added charges influenced the properties of films produced. The materials were characterized by FTIR techniques, SEM, EDS, TG, colorimetry, water solubility and permeability to water vapor. It was found after the completion of the analysis, that the addition of clay to polymer matrices actually changed the film properties. The FTIR analysis confirmed the existence of the mineral clay diluted in the polymer. SEM analysis showed that the clay minerals dispersed homogeneously in the movies, especially kaolinite, and solubility and permeability tests confirmed that the films reinforced with the charges in question, showed greater resistance when compared to standard film synthesized. Still, colorimetric and EDS trials contributed to the verification of the basic components of polymers and their influence of the visual properties of the same, showing that the clay mineral containing iron in its structure has increased the change in color of the material. For heat resistance, the addition of clays in the polymer matrices resulted in decreases the degradation temperature of the material. The films produced in this work have important properties and interest for the synthesis of biodegradable polymer materials, which suggests the continued research in this direction, for their future application in various sectors.

**Keywords:** Biopolymers, additives, resistance, polymer materials

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Amilose (a) Estrutura Linear; (b) Conformação helicoidal .....	18
Figura 2: Amilopectina (a) Estrutura; (b) Ramificações .....	18
Figura 3: (a) Estrutura de folha tetraédrica; (b) Estrutura de folha octaédrica.....	22
Figura 4: Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita. ....	22
Figura 5: Interação polímero-argilomineral. ....	25
Figura 6: Interações polímero-argila. Argilomineral Laponite com estrutura 2:1. ....	25
Figura 7: Fluxograma para síntese dos filmes poliméricos. ....	30
Figura 8: Espectro de FTIR do filme incorporado com caulinita [AAG-c] – a: amido; b: caulinita; c: AG; d: AAG-c.....	36
Figura 9: Espectro de FTIR do filme incorporado com montmorilonita [AAG-m] - a: amido; b: montmorilonita; c: AG; d: AAG-m. ....	37
Figura 10: Espectro de FTIR do filme incorporado com argila SM3 [AAG-sm3] - a: amido; b: SM3; c: AG; d: AAG-sm3.....	38
Figura 11: Imagens de MEV dos filmes sintetizados – A: [AG]; B: [AAG-c]; C: [AAG-m]; D: [AAG-sm3].....	39
Figura 12: Imagens de MEV dos argilominerais – A: Caulinita; B: Montmorilonita; C: SM3. .....	39
Figura 13: Curvas TGA e DTA dos filmes sintetizados. A-[AG], B-[AAG-c], C-[AAG-m], D- [AAG-sm3].....	42
Figura 14: Imagem dos argilominerais incorporados aos filmes – A: caulinita, B: montmorilonita, C: SM3.....	45
Figura 15: Imagem dos filmes sintetizados – A: [AG], B: [AAG-c], C: [AAG-m], D: [AAG- sm3]. ....	45
Figura 16: Gráfico de Hue – Sistema CIELAB.....	47



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporção dos componentes para a síntese dos filmes.....	29
Tabela 2: Bandas características para os argilominerais e a matriz polimérica de amido:glicerol.....	35
Tabela 3: Porcentagem de elementos nos materiais (EDS).....	41
Tabela 4: Temperaturas dos eventos térmicos e porcentagem de resíduo final das amostras..	42
Tabela 5: Valores dos parâmetros colorimétricos – Sistema CIELAB .....	46
Tabela 6: Variação de tonalidade (cromaticidade) dos filmes .....	48
Tabela 7: Quantificação de material solubilizado em água (%MS) .....	49
Tabela 8: Valores de TVA, PVA e ganho percentual de massa (%).....	50
Tabela 9: Valores médios de espessura (mm) dos filmes sintetizados.....	51

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>14</b>
3.1 HISTÓRICO .....	14
3.2 SÍNTESE DE POLÍMEROS .....	14
3.2.1 Sistemas Simples .....	15
3.2.2 Sistemas Complexos.....	16
3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS .....	16
3.4 AMIDO .....	17
3.5 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS.....	19
3.6 ARGILOMINERAIS.....	20
3.6.1 Estrutura dos argilominerais.....	21
3.7 PLASTIFICANTES.....	23
3.8 FILMES AMIDO-ARGILOMINERAL .....	24
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS .....	27
4.2 PREPARO DOS FILMES .....	27
4.2.1 Teste prévio para síntese dos filmes.....	27
4.2.2 Síntese das amostras.....	28
4.3 CARACTERIZAÇÕES.....	31
4.3.1 Espessura.....	31
4.3.2 Espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	31
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	31
4.3.4 Análise química por energia dispersiva (EDS).....	32
4.3.5 Análise termogravimétrica .....	32
4.3.6 Colorimetria.....	32
4.3.7 Solubilidade em água .....	33
4.3.8 Permeabilidade a vapor de água .....	33
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	35

5.2 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS .....	48
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>52</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>53</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>54</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e produção de polímeros vem crescendo significativamente nos últimos anos, este é associado às diversas, e interessantes características atribuídas a estes materiais, assim como, a vasta área de aplicação que abrange os mais diversos setores industriais, como, por exemplo, a indústria de alimentos, farmacêutica, embalagens, agricultura entre outros.

No entanto, a crescente demanda por estes materiais gera preocupações relacionadas aos impactos ambientais. A partir disso, iniciou-se a busca por materiais que mantivessem as aplicações e propriedades dos plásticos já conhecidos, mas que fossem ambientalmente corretos e apresentassem a possibilidade de melhorias em algumas propriedades. Neste cenário, surgem os biopolímeros (FIORI, et. al., 2014). Estes materiais são assim nomeados, por serem degradados por microrganismos e enzimas quando descartados, servindo como fonte de nutrientes, e conseqüentemente, reduzem a quantidade de resíduos sólidos dispostos no meio ambiente (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Os polímeros biodegradáveis mais estudados atualmente, são aqueles de fontes naturais e renováveis, encontrados em abundância na natureza, como o amido, por exemplo, presente nos vegetais, caracterizado por constituir uma reserva energética dos mesmos. Por suas diferentes propriedades, o amido torna-se um potencial candidato à produção e desenvolvimento de materiais ambientalmente corretos. (LU; XIAO; XU, 2009).

Basicamente, o amido é constituído de uma mistura entre os polímeros amilose e amilopectina, que são formadas por unidades monoméricas de D-glicose ligadas entre si. A amilose é um polímero linear composta por ligações  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4, enquanto que a amilopectina tem em sua estrutura, ramificações compostas por ligações  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 6 (ELLIS et al., 1998 apud. SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; LU; XIAO; XU, 2009). O teor destes compostos pode variar de acordo com a fonte de amido.

O polímero obtido da utilização de amido puro (natural) apresenta características importantes, porém, sua aplicabilidade é restrita devido à sua baixa resistência mecânica (ORTIZ et. al. 2013), entre outros fatores. Assim, como forma de melhoramento deste plástico, surge a necessidade de incorporar em sua estrutura, agentes que aprimorem suas propriedades, tornando estes materiais ainda mais importantes do ponto de vista tecnológico, econômico e ambiental.

Os aditivos devem ser compatíveis com a matriz polimérica utilizada, e, entre os mais utilizados na produção de biopolímeros a base de amido, se destaca o glicerol (da família dos polióis), que atua como plastificante tornando o material final mais flexível e mais fácil de ser trabalhado (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007, p. 80; SOUZA et. al., 2012). Os argilominerais são amplamente empregados na indústria de polímeros, pois fornecem melhoras significativas das propriedades mecânicas entre outras. Os argilominerais mais utilizados são do grupo das esmectitas (FIORI, et. al., 2014).

A utilização destes componentes em conjunto (amido, glicerol e argilominerais), a fim de se obter um produto com diversas características de interesse tecnológico (como maior resistência mecânica, por exemplo), passa a ser um grande desafio para as indústrias e unidades de pesquisa em todo o mundo.

Diante deste contexto, a proposta do presente trabalho, é o desenvolvimento de biopolímeros a base de amido de mandioca, contendo o glicerol como aditivo plastificante, e incorporando argilominerais puros como a caulinita e montmorilonita padrões e um argilomineral oriundo da região Sudoeste do Paraná – Brasil, seguido de sua caracterização óptica, morfológica, estrutural e físico-química.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de filmes poliméricos, compostos por amido de mandioca, glicerol e argilominerais padrões e um oriundo da região Sudoeste do Paraná, adicionados em concentrações fixas pré-estabelecidas, variando-se apenas o tipo de argilomineral empregado nos materiais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos do presente trabalho, tem-se:

- Avaliação das propriedades óptica, morfológica, estrutural e físico-química dos filmes obtidos, com e sem adição de argilominerais como carga;
- Avaliação do efeito do tipo de argilomineral aplicado como carga (caulinita e montmorilonita puras e argilomineral extraído da região sudoeste do Paraná);
- Análise das estruturas dos polímeros e da carga incorporada pela técnica de FTIR;
- Análise das propriedades ópticas, pela técnica de Colorimetria;
- Análise morfológica e da miscibilidade das fases - MEV ;
- Análise da decomposição térmica – TG;
- Análise da composição elementar pela técnica de EDS;
- Análise das propriedades Físico-Químicas – Solubilidade e Permeabilidade;
- Identificação do argilomineral que conferiu melhores propriedades entre as analisadas;

## 3 REFERENCIAL TEÓRICO

### 3.1 HISTÓRICO

O homem vem, desde a antiguidade, progressivamente elaborando materiais cada vez complexos, a fim de que as suas necessidades sejam supridas. Esta escala de desenvolvimento iniciou-se com a manipulação da madeira, passando por outros materiais como, por exemplo, a pedra, os metais, cerâmica, vidro, chegando então aos polímeros. (MANO, 1990).

Os polímeros sempre estiveram presentes no cotidiano do homem, mas foi somente no século XX (1920) que sua existência foi de fato aceita, graças a um trabalho desenvolvido pelo cientista alemão Hermann Staudinger (1881-1965). Até então, estes compostos – formados por macromoléculas - eram denominados coloides. (MANO, 1990; MANO e MENDES, 1999; MANO e MENDES, 2000; CANEVALORO JR., 2006).

Após as décadas de 40 e 50, que marcaram o auge da síntese de polímeros, o interesse industrial e tecnológico migrou para a síntese de misturas poliméricas desenvolvendo novos produtos, conseqüentemente, surgiu a necessidade de se estudar as interações presentes nestes, e com materiais de outras naturezas. (MANO e MENDES, 2000).

Em decorrência destes avanços do setor de polímeros, segundo Mano (2000), entre os materiais empregados nas engenharias, estão inseridos plásticos, borrachas, fibras e adesivos, que são materiais poliméricos.

### 3.2 SÍNTESE DE POLÍMEROS

Um polímero pode ser, de maneira geral, definido como sendo uma macromolécula formada por uma extensa cadeia de moléculas menores, denominadas monômeros, ligadas entre si. As características destas unidades monoméricas, como, por exemplo, peso molecular, origem, e a própria unidade, dão suporte para a divisão dos diversos materiais existentes em três grandes grupos: Plásticos, Borrachas e Fibras. (CANEVALORO JR., 2006).

De acordo com Mano (2000), a síntese de polímeros pode ocorrer por três diferentes caminhos, sendo estes a polimerização por adição, por condensação e a modificação de um polímero já existente, sendo que a técnica utilizada no preparo (em massa, solução, suspensão,

etc.) dependerá de fatores como, por exemplo, a aplicação desejada.

A polimerização por adição ocorre nos casos em que nas unidades do polímero (monômeros) são encontradas insaturações reativas entre os átomos da molécula. O mecanismo neste processo envolve reações em cadeia, seguindo três diferentes estágios: a iniciação, a propagação e a terminação. (MANO, 2000; CANEVALORO JR., 2006). Um exemplo conhecido deste tipo de reação é o polietileno (PE). Nestes casos, o material formado possui um alto peso molecular e não ocorre a formação de subprodutos. (MANO, 2000).

Na polimerização por condensação, diferentemente da anterior, há a formação de um subproduto - como  $H_2O$  - (CANEVALORO JR., 2006) durante a reação, e o peso molecular do material obtido é menor. Pode-se tomar como exemplo deste tipo de reação, a formação do amido, onde a união de duas moléculas de glicose ocorre com a eliminação para o meio, de uma molécula de água. (MANO, 2000).

Por fim, ainda segundo Mano (2000) a modificação de polímeros já existentes é resultado de reações químicas sobre estes materiais, naturais ou sintéticos, tendo suas propriedades diferenciadas. Um exemplo de material deste tipo é a carboximetilcelulose (CMC).

Industrialmente, os materiais obtidos por meio destes processos podem ser empregados individualmente ou em conjunto, variando com a aplicação e características desejadas.

### 3.2.1 Sistemas Simples

Nestes sistemas, o material utilizado é um polímero individual, podendo este ser implementado com a adição de compostos que visem a melhora de determinadas propriedades, ou a adição de características desejadas. Estes aditivos podem ser plastificantes (glicerol, por exemplo), estabilizadores, agentes reticulantes (TMFS, por exemplo), entre outros compostos. (MANO, 2000).



### 3.2.2 Sistemas Complexos

Estes sistemas são constituídos por uma mistura de componentes, tendo suas proporções definidas de acordo com a aplicação e característica desejada. Estes materiais podem apresentar vantagens diversas, em relação aos sistemas simples, devido a possibilidade de obtenção de novas características. Estas misturas são divididas em dois grupos: Miscíveis e Imiscíveis, sendo que a primeira se dá quando os constituintes formam uma mistura homogênea, denominadas ligas poliméricas, e o segundo, de maneira oposta, ocorre quando a mistura é heterogênea, denominados compósitos. (MANO, 2000).

### 3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A crescente preocupação nas últimas décadas, em relação as condições ambientais do planeta, gerou um aumento significativo das pesquisas e buscas por materiais poliméricos que atendessem as exigências do mercado, mas gerassem um impacto ambiental menor, surgindo assim os biopolímeros (ROSA, 2001; PELLICANO *et al.* 2009; CAMPAGNER *et al.* 2014; FIORI *et al.* 2014). Estes novos materiais entram no cenário industrial mundial, com o objetivo de substituir os polímeros derivados do petróleo, sendo fabricados a um baixo custo e mantendo características similares (CYRAS, *et al.* 2008).

Esta classe de materiais é definida como sendo polímeros que tem suas cadeias fragmentadas por consequência de ações de agentes biológicos (PELLICANO *et al.* 2009).

De acordo com Durán *et al.* (2012), um polímero é considerado como sendo biodegradável, quando sua degradação se dá por meio de ação de agentes biológicos (organismos vivos), ou por ação da água e oxigênio.

Por consequência de suas importantes propriedades, e por ser um composto abundante, o amido tornou-se um componente amplamente utilizado na produção de biopolímeros, visto que sua degradação é completa, liberando CO<sub>2</sub> e servindo como nutriente para microrganismos (ROSA, 2001).

No entanto, polímeros puros, derivados de fontes naturais, tendem a ter suas aplicações restritas por não apresentarem boas propriedades mecânicas quando comparados com polímeros sintéticos. A fim de se melhorar estas propriedades, alguns recursos são

aplicados aos materiais sintetizados. Dentre os recursos utilizados, encontra-se a aplicação de nanopartículas (ou nanocargas) nas matrizes poliméricas, as quais, igualmente a matriz, devem originar-se de fontes renováveis e serem biodegradáveis. (Ó e ANDRADE, 2012; PEREIRA *et al.* 2014; CAMPAGNER, *et al.* 2014).

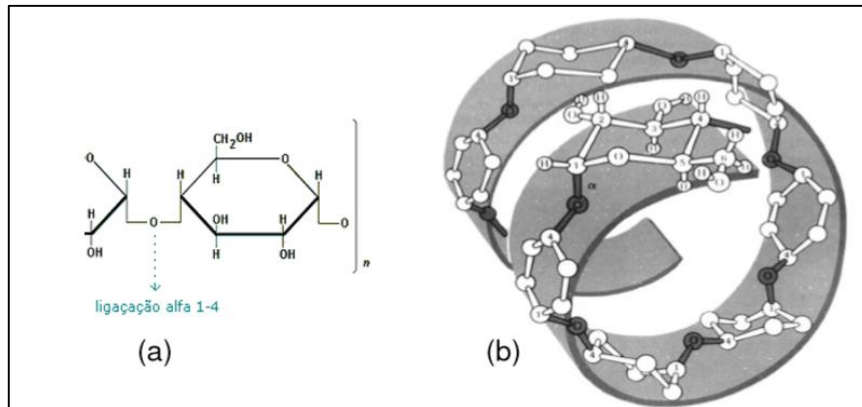
### 3.4 AMIDO

O amido é amplamente conhecido por constituir a maior reserva energética das plantas, e industrialmente, pode ser considerado uma das mais importantes matérias-primas na síntese de polímeros. (SOUZA e ANDRADE, 2000)

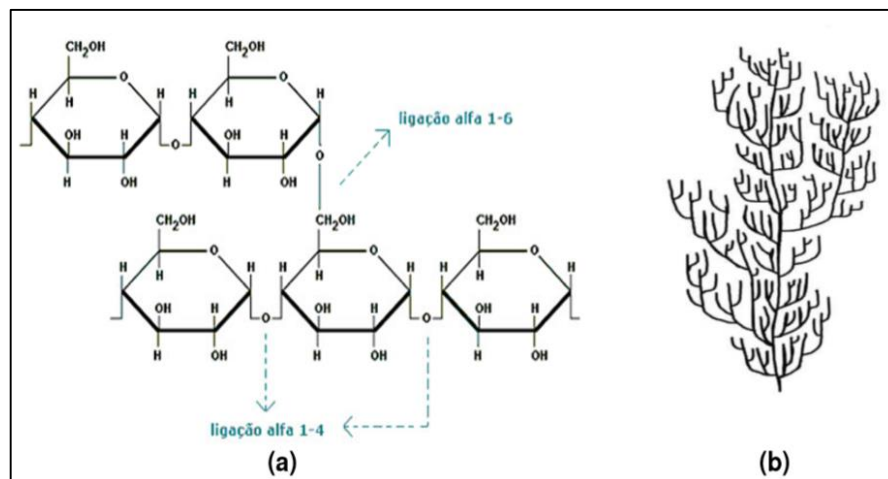
No Brasil, segundo a legislação, este composto pode ser denominado como sendo amido – quando obtido de grãos e cereais – ou fécula – quando obtido de raízes, tubérculos e rizomas. (ANVISA, 2005). Mundialmente o Brasil destaca-se por ser um dos maiores produtores de fécula de mandioca, sendo o estado do Paraná o maior representante da produção nacional. (CEPEA, 2013).

De acordo com Moraes (2009), o amido é constituído pela mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, tendo suas proporções variadas em função da origem botânica do material. Segundo Matta Jr. (2009) e Perotti, *et al.* (2014), estas proporções são, na maioria dos casos, de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina. De acordo com a proporção amilose/amilopectina, o amido pode ser classificado em diferentes grupos: Amidos cerosos (cerca de 1% de amilose), Amidos normais (17-24% de amilose) e Amidos de alta amilose (70% ou mais de amilose).

A amilose é um polímero linear formada por unidades monoméricas de D-glicose, interligadas por ligações  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4, que no espaço adquirem conformação helicoidal. Já a amilopectina tem em sua estrutura, além da região linear, ramificações compostas por ligações  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 6. (ELLIS *et al.* 1998 *apud.* SHIMAZU, MALI, GROSSMANN, 2007, p. 80; LU, XIAO, XU, 2009; CAMPAGNER *et al.* 2014). Suas estruturas são mostradas nas Figuras 1(a-b) e 2(a-b).



**Figura 1: Amilose (a) Estrutura Linear; (b) Conformação helicoidal**  
**Fonte: MORAES, 2009**



**Figura 2: Amilopectina (a) Estrutura; (b) Ramificações**  
**Fonte: MORAES, 2009.**

Estudos sobre a morfologia do amido sugerem que o mesmo seja formado por anéis de crescimento, ou seja, a amilose e a amilopectina são depositadas gradativamente formando camadas. A deposição destas camadas origina grânulos, onde estes crescem com o aumento da deposição dos componentes. A primeira camada formada é denominada “hilum” ou centro, a qual origina o grânulo (DENARDIN & SILVA, 2009). Ainda de acordo com Denardin e Silva (2009) estes grânulos são formados por regiões cristalinas e amorfas, fazendo com que esta estrutura seja designada como sendo semicristalina.

A ruptura da estrutura destes grânulos, que pode ocorrer por consequência do aquecimento em meio aquoso, onde ocorre o inchamento e, conseqüentemente, quebra das ligações no grânulo - ocasionando uma desordem molecular (CAMPAGNER *et al.* 2014). A

temperatura onde acontece este processo do amido, é denominada temperatura de gelatinização (SOUZA e ANDRADE, 2000), a qual é variável em decorrência da fonte de amido utilizada, por exemplo, no caso do amido de mandioca, esta temperatura abrange a faixa entre 49-70°C, onde, na primeira ocorre o início do inchamento (ou intumescimento), e a final é caracterizada pela completa gelatinização do composto. (JACOB, 2006).

### 3.5 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Callister Jr. (2008) define os compósitos como sendo uma mistura multifásica entre componentes, a qual apresenta, proporcionalmente e em equilíbrio, as características de todas as fases constituintes do material obtido. À esta característica, dá-se o nome de **princípio da ação combinada**.

Segundo Mano (1990), os compósitos são, de maneira simples, materiais heterogêneos, que apresentam mais de uma fase, podendo ser, ou não, poliméricos. Nestes compostos, um componente é responsável por atribuir resistência ao material, enquanto que o outro atua como meio de transferência deste reforço (matriz). A interação destes componentes pode atribuir propriedades melhores ao material final, em comparação com as características de cada componente individualmente.

Em contrapartida, quando num material híbrido, ao menos um dos compostos possui dimensões nanométricas, este é denominado como sendo um nanocompósito, que, em decorrência de sua origem, pode atribuir diferentes propriedades ou, ainda, melhorar as já existentes no material.

Quando comparados com os compósitos, estes materiais apresentam maior área superficial aumentando a interação com a matriz, o que, conseqüentemente, tornam estes compostos muito interessantes (MORAES *et al.*, 2014), visto que, com uma menor quantidade de componentes, pode-se obter um material com características semelhantes aos compósitos.

Ainda de acordo com Moraes *et al.* (2014), em função de sua matriz, os nanocompósitos são divididos em três grupos, sendo eles, os nanocompósitos de matriz metálica, nanocompósitos de matriz cerâmica e nanocompósitos de matriz polimérica – matriz polimérica reforçada com nanopartículas (Ó e ANDRADE, 2012), onde, neste último grupo, compostos lamelares utilizados como reforçadores são de grande interesse.

Segundo Ó e Andrade (2012) e Fiori *et. al.* 2014, a adição de carga às matrizes poliméricas altera diversas propriedades do material como, por exemplo, propriedades de barreira e resistência a chama, além do reforço mecânico, atribuído ao material devido ao fato que as nanopartículas dificultam a mobilidade da cadeia polimérica.

### 3.6 ARGILOMINERAIS

Extremamente abundantes, as argilas são compostos caracterizados por apresentarem uma baixa granulometria, atoxicidade, baixo custo, e possuem um elevado potencial de aplicação, variando entre os mais diversos segmentos de materiais.

Por suas diversas propriedades, como os exemplos citados anteriormente, e à necessidade de se desenvolver produtos que não agridam o meio ambiente quando descartados, as argilas vêm ganhando força e presença no desenvolvimento de produtos tecnológicos. (NETO e NETO, 2009).

Neto e Neto (2009) definem argila, simplificadamente, como sendo pequenas partículas (da ordem de micrometros) constituintes do solo, as quais são formadas por diferentes minerais como, silicatos lamelares de magnésio e alumínio, quartzo, feldspato, entre outros, incluindo também a matéria orgânica. Segundo Coelho *et al.* (2007), os argilominerais também são chamados de silicatos em camadas e filossilicatos, podendo atingir dimensões nanométricas.

Dentre os grupos de argilas existentes, aquelas que são empregadas mais comumente em aplicações tecnológicas, compõem o grupo das Argilas Industriais que inclui a Caulinita (caulim), Argila refratária, Bentonita, Vermiculita, Talco, Amianto, entre outras. (COELHO *et al.* 2007).

Em função de sua composição química e estrutura cristalina, os diferentes argilominerais – existem cerca de quarenta – são alocados em grupos. Quanto a sua estrutura, existem suas classificações para estes compostos sendo, os de estrutura 1:1 onde se encontram minerais dos grupos da caulinita, serpentinas e férricos, e os de estrutura 2:1 que inclui minerais dos grupos das micas, esmectitas, vermiculitas, cloritas, entre outros. (COELHO *et al.* 2007). Neto e Neto (2009) relatam que na estrutura 1:1 a caulinita é a argila mais abundante, e com estrutura 2:1 destaca-se a montmorilonita.

Dentre os grupos mencionados por Coelho *et al.* (2007), o grupo da caulinita (ou

caulim) é formado por quatro diferentes minerais: a Nacrita, a Diquita, a Caulinita e a Haloisita ou Metahaloisita, os quais possuem a mesma fórmula molecular ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), além da Haloisita (ou endelita) com fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , onde todos tem suas dimensões nanométricas, variando entre 0,7nm e 1,0nm. (GARDOLINSKI *et al.* 2003).

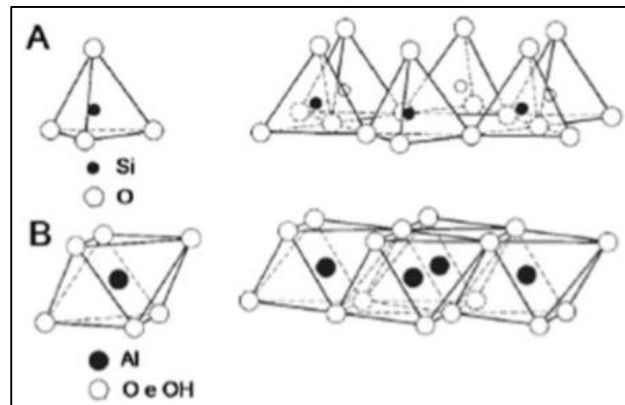
### 3.6.1 Estrutura dos argilominerais

Basicamente, os argilominerais são silicatos de metais hidratados (Al, Mg e Fe) os quais possuem suas estruturas formadas por folhas (ou camadas) de tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ) condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais. (COELHO e SANTOS, 2007).

A estrutura dos argilominerais é formada por lamelas (ou camadas) cristalinas, onde seu arranjo é semelhante a um bloco de folhas. Estas lamelas são formadas por folhas tetraédricas e octaédricas, onde a maneira como estas camadas (ou folhas) se arranjam – 1:1 (ligação entre uma folha tetraédrica e uma octaédrica) ou 2:1 (ligação entre uma folha octaédrica entre duas tetraédricas – define o grupo ao qual o argilomineral pertence. (NETO e NETO, 2009).

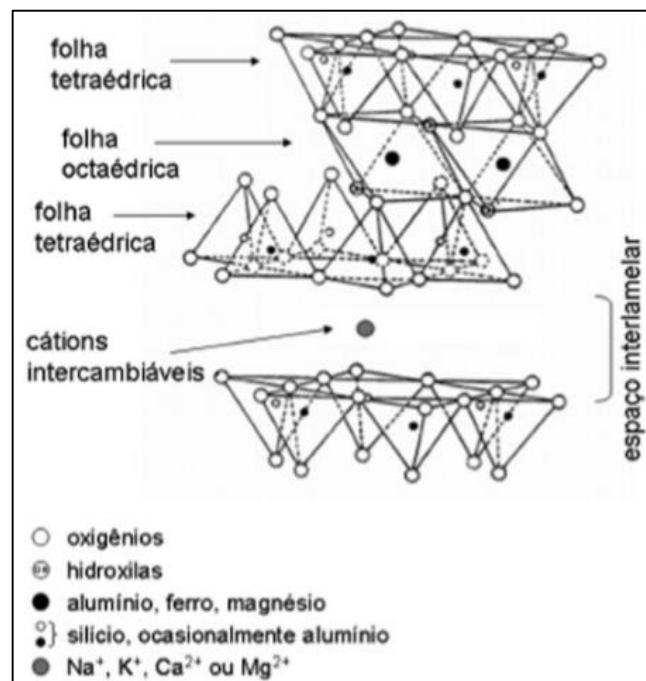
Ainda de acordo com Neto e Neto (2009), as folhas tetraédricas são compostas por óxido de silício ( $\text{SiO}$ ) que compartilha três arestas com outros três tetraedros vizinhos gerando uma fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ . Quanto as folhas octaédricas, o princípio de formação é o mesmo, sendo que, desta feita, as folhas são formadas por cátions de  $\text{Al}^{3+}$  ligados a ânions  $\text{O}_2^-$  e  $\text{OH}^-$ , gerando uma estrutura com fórmula  $\text{AlO}(\text{OH})_2$ .

A Figura 3 ilustra as estruturas das folhas octaédricas e tetraédricas mencionadas.



**Figura 3: (a) Estrutura de folha tetraédrica; (b) Estrutura de folha octaédrica**  
 Fonte: NETO e NETO, 2009.

As lamelas formadas pela junção das folhas tetraédricas e octaédricas, conforme já mencionado, surgem por consequência do compartilhamento de um oxigênio entre as camadas (tetraédrica e octaédrica), unindo-as por meio de ligações covalentes. Já as ligações que unem as lamelas são mais fracas, o que permite que, quando em solução ou sob ação mecânica, ocorra a dispersão do argilomineral, separando estas camadas (NETO e NETO, 2009). A formação das lamelas é ilustrada na Figura 4 a seguir, a qual mostra uma estrutura 2:1.



**Figura 4: Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.**  
 Fonte: NETO e NETO, 2009.

### 3.7 PLASTIFICANTES

Os filmes obtidos a partir de biomassa tendem a apresentar algumas restrições em relação as suas aplicações, sendo necessária a adição de agentes que viabilizem tal objetivo. Além da incorporação de cargas como reforçadores mecânicos, mencionadas anteriormente, há também a possibilidade de adição de compostos que possuem a função de atribuir flexibilidade ao material formado, melhorando sua trabalhabilidade, os plastificantes. Entre os compostos mais usados, encontra-se o glicerol.

Idealmente, o plastificante deve ter caráter compatível com o polímero ao qual será incorporado, pois as alterações provocadas no material dependeram desta compatibilidade, assim como, da concentração (dependendo da concentração o agente poderá gerar um efeito adverso – antiplastificante) e tipo de agente incorporado. Neste sentido, os compostos mais utilizados pertencem à família dos polióis – como o glicerol e sorbitol. (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; MALI, *et al.* 2010).

Normalmente líquidos, com baixas pressões de vapor e baixos pesos moleculares, os plastificantes agem aumentando a distância entre as cadeias poliméricas, pois ocupam lugares entre estas, e conseqüentemente, reduzem as interações intermoleculares – pois diminuem zonas quebradiças e descontínuas da cadeia - o que atribui maior flexibilidade ao polímero. (CALLISTER, 2007). Conseqüentemente a esta maior mobilidade, o material sintetizado possui uma menor temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), pois o plastificante facilita a transição entre o estado de maior rigidez do material e um estado mais flexível. (MALI, *et al.* 2010).

De acordo com Mali *et al.* (2010), alterações em propriedades mecânicas do material como, força de perfuração e a deformação associada, são atribuídas à esta queda da  $T_g$ .

Outras características dos biopolímeros também são influenciadas pela presença de um agente plastificante na matriz, podendo ocorrer um aumento na hidrofiliabilidade e permeabilidade a vapores de água. (MALI, *et al.* 2004, *apud* SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).



### 3.8 FILMES AMIDO-ARGILOMINERAL

O crescente avanço nos estudos e sínteses de polímeros, mostram que a incorporação de argilominerais a filmes de amido – formação de nanocompósitos polímero-argila - podem atribuir a estes materiais, melhoras significativas em suas propriedades.

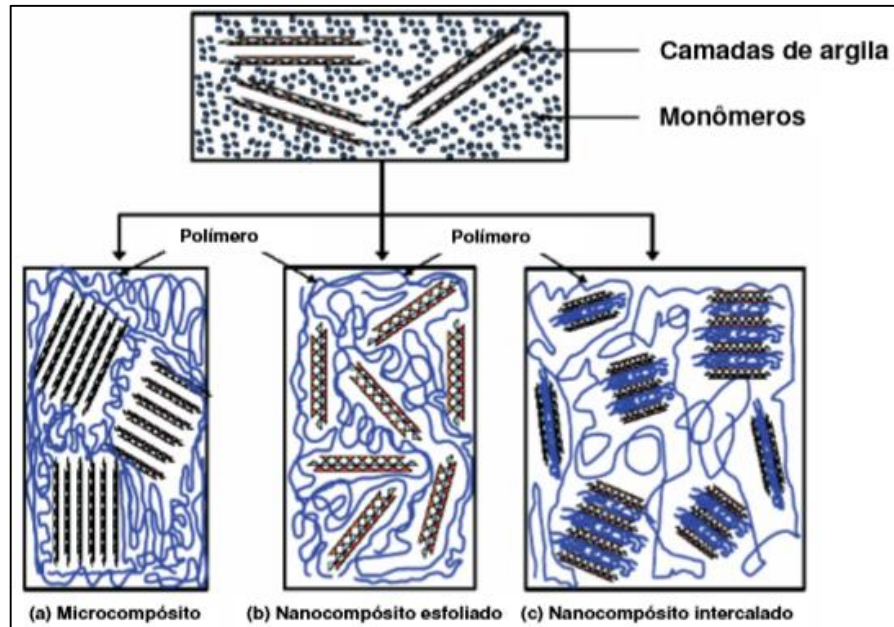
O desenvolvimento de nanocompósitos polímero-argila pode ser considerado como um passo revolucionário para a indústria, pois, os polímeros obtidos por meio de adições de pequenas quantidades de argilomineral demonstraram melhoras em algumas propriedades do material, como propriedades de barreira (permeabilidade) e térmica, por exemplo. (CYRAS, *et al.* 2008; BARZEGAR, *et al.* 2014).

Esta característica é atribuída ao fato de que a interação entre estes compostos ocorre de maneira sinérgica, havendo a possibilidade de obtenção de novas propriedades (PEROTTI, *et al.* 2014), ou permitindo que propriedades como barreira a permeação de líquidos e gases, resistência mecânica, inflamabilidade entre outras, sejam alteradas. (MORAES, 2009).

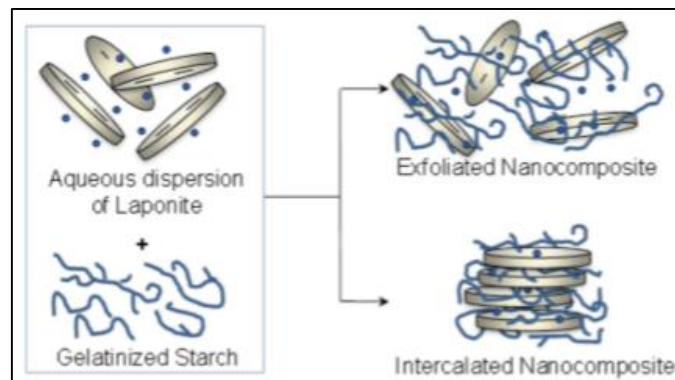
De acordo com Perotti *et al.* (2014), estes novos materiais são denominados nanocompósitos verdes e representam uma nova geração de polímeros, tendo como uma de suas principais vantagens a incorporação de poucas quantidades de argila (3-8% em peso), e obtendo um material de ótima qualidade a um baixo custo de produção, em relação aos polímeros convencionais.

Diversos métodos são utilizados no preparo dos nanocompósitos de argila-polímero: (a) esfoliação-adsorção, (b) polimerização *in situ* intercalante, (c) de intercalação por fusão, (d), a síntese de molde. Em função da natureza dos componentes e suas interações, e do método de preparação aplicado, três grupos de compósitos polímero-argila podem ser obtidos: (a) microcompósitos, (b) nanocompósitos esfoliados e (c) nanocompósitos intercalados. (PEROTTI, *et al.* 2014).

As Figuras 5 e 6 a seguir ilustram as interações polímero-argilomineral mencionadas.



**Figura 5: Interação polímero-argilomineral.**  
 Fonte: BOURBIGOT *et al.* 2004 *apud* MORAES, 2009.



**Figura 6: Interações polímero-argila. Argilomineral Laponite com estrutura 2:1.**  
 Fonte: PEROTTI, *et al.* 2014.

Observa-se que nos microcompósitos (Figura 5a), não ocorre penetração do polímero na estrutura do argilomineral. Nos nanocompósitos esfoliados (Figuras 5b e 6), o argilomineral é disperso no polímero, aumentando sua área superficial e, conseqüentemente, sua interação com a matriz polimérica. Por fim, nos nanocompósitos intercalados (figuras 5-c e 6), o polímero penetra mais efetivamente na estrutura do argilomineral, aumentando a distância entre as lamelas (BOURBIGOT *et al.* 2004 *apud* MORAES, 2009).

Dentre as técnicas de preparo de nanocompósitos destacadas por Perotti *et al.* (2014), Moraes *et al.* (2014) relatam que a polimerização *in situ* intercalante tem se mostrado interessante, visto que esta técnica possibilita uma melhor dispersão do argilomineral na

matriz.

Quanto maior for a dispersão da argila no meio, maior será sua área superficial e, conseqüentemente, a interação entre os componentes será mais efetiva, atribuindo melhores propriedades ao material final (CHIOU *et al.*, 2005 *apud* MORAES, 2009).

Segundo Neto e Neto (2009), a incorporação de baixas quantidades de argila (0,2-10%) nas matrizes poliméricas altera propriedades mecânicas, térmicas e de barreira a gases do material, resultando em um material com boas propriedades e aplicabilidade. Relatam ainda, que processos sobre o argilomineral a ser incorporado – como a organofilização – podem gerar uma melhor compatibilidade entre as fases polímero-argila.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

A fécula de mandioca utilizada na elaboração dos filmes foi da marca Pinduca, obtida em comércio local da cidade de Pato Branco-PR. O glicerol incorporado como plastificante no material, foi de grau analítico da marca Alphatec. Quanto aos argilominerais, a Caulinita foi extraída da bacia do rio Capim – PA e fornecida pela empresa Petrobras, a Montmorilonita foi fornecida pela American Clay Society (Montmorilonita – SWy2) e a amostra SM3 se refere ao argilomineral extraído no município de Dois Vizinhos – PR, o qual é utilizado por olarias do município.

### 4.2 PREPARO DOS FILMES

#### 4.2.1 Teste Prévio para Síntese dos Filmes

Foram realizados ensaios testes prévios para o preparo dos filmes, com o objetivo de definir uma metodologia em relação a proporção glicerol:amido e o modo de secagem do filme obtido.

Foram preparados nesta etapa filmes com diferentes concentrações de glicerol (10, 20, 30, 40%), e os mesmos foram secos em placas de Petri (de teflon e vidro) para avaliação da melhor opção de preparo.

Inicialmente os filmes produzidos com diferentes teores de glicerol foram secos em placas de Teflon, onde, após a secagem, os materiais com 10% e 20% de glicerol se mostraram muito rígidos. Quando adicionado 40% de glicerol o material se mostrou difícil de se trabalhar por conta do excesso do plastificante, assim, o teor de 30% foi determinado como a melhor proporção a ser utilizada, visto que o filme se apresentou com flexibilidade satisfatória, sem também, apresentar regiões com alta aderência à placa, como observado nos

materiais com 40% de plastificante.

Entretanto, embora definido o teor ideal de plastificante a ser adicionado nos filmes, a secagem em placas de Teflon se mostrou pouco eficaz em relação as propriedades visuais dos materiais, sendo que em todos os casos, os filmes se apresentaram com muitas bolhas de ar oriundas do processo de secagem, problema que foi identificado como diretamente ligado ao tipo de placa utilizada para o procedimento.

Em virtude do problema observado, os mesmos materiais foram novamente preparados (com 30% de plastificante), sendo então, secos em placas de Petri de vidro. Desta maneira, após secos, os filmes se mostraram visualmente satisfatórios, não apresentando bolhas ou fases distintas, entretanto, o processo de secagem promoveu uma interação do material com a placa, fazendo com que os filmes aderissem fortemente nas mesmas, dificultando sua retirada.

Para corrigir este problema, os filmes foram inseridos em dessecadores contendo grande quantidade de água, para que se obtivesse uma alta umidade no interior do recipiente (o teor de umidade não foi medido), e deixados em repouso por 3 a 5 dias, pois a umidade contribui para que o filme se solte das placas.

Neste teste, verificou-se que o período de 3 dias não foi suficiente, visto que os filmes deixados durante este período se romperam no processo de retirada das placas. No entanto, os filmes umedecidos por 5 dias foram mais facilmente retirados das placas, apresentando também, propriedades visuais satisfatórias.

Por fim, após os testes realizados, determinou-se que a metodologia mais adequada para a síntese das amostras, seria com a adição de 30 % de plastificante, realizando a secagem dos filmes em placas de Petri de vidro, sendo umedecidos por um período de cinco dias para posterior retirada dos filmes das placas. O modo de preparo das amostras é melhor descrito no item a seguir.

#### 4.2.2 Síntese das Amostras

A metodologia utilizada para a síntese dos filmes estudados, foi uma adaptação do método aplicado por Moraes (2009), sendo que, todos os filmes sintetizados foram obtidos a partir de uma mesma concentração de amido de mandioca (3%) e de argilomineral (5% - 0,05g.g<sup>-1</sup> de amido), incorporando o glicerol como agente plastificante (30% em relação a

massa de amido).

A síntese das amostras se deu por meio de método de “*casting*”, que se resume em gelatinização do amido com auxílio de aquecimento, seguido da mistura dos demais componentes à solução filmogênica. Após, a solução é espalhada em placas planas e secas em estufa.

A Tabela 1 a seguir, indica mais claramente as proporções utilizadas para a síntese das amostras.

**Tabela 1:** Proporção dos componentes para a síntese dos filmes.

Componentes	Porcentagem	Massa (g)
<b>Amido</b>	3%	9,0
<b>Argilomineral</b>	5%	0,05g.g <sup>-1</sup> de amido
<b>Glicerol</b>	30%	0,30g.g <sup>-1</sup> de amido

Inicialmente, pesou-se as quantidades determinadas de glicerol (2,7 g – 30%) e do argilomineral (5% - 0,45 g). Após, adicionou-se 300 mL de água de destilada e o conjunto foi levado à banho de ultrassom por um período de 60 minutos. Este procedimento tem por finalidade a dispersão da argila na solução, deixando-a melhor distribuída e conferindo um material mais homogêneo ao término do processo.

A seguir, adicionou-se ao conjunto o amido (3% - 9 g) e fez-se o ajuste da massa total da solução para 400 g por meio da adição de água.

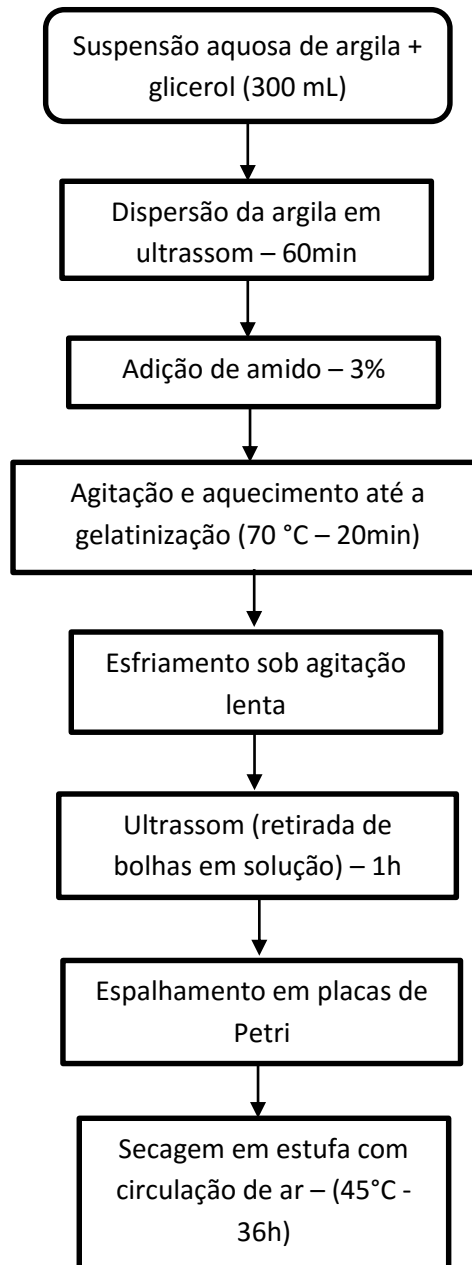
Após a incorporação dos componentes efetuou-se a gelatinização da solução, levando-a ao aquecimento gradativo (sob agitação mecânica constante) até que a temperatura de 70 °C fosse atingida. A solução permaneceu nesta temperatura por vinte minutos, sendo o aquecimento retirado e o conjunto deixado sob agitação lenta para seu resfriamento.

O conjunto foi levado novamente para o banho de ultrassom, afim de que se retirasse as bolhas existentes na solução filmogênica. Nesta etapa, igualmente a anterior, o conjunto foi deixado por 60 minutos.

Por fim, a solução obtida foi espalhada em placas de Petri de vidro, sendo em cada placa, depositada uma massa de 65 g da solução. As placas foram secas em estufa equipada com circulação de ar, por um período de 36 horas a uma temperatura de 45 °C.

Ao término do tempo de secagem, levou-se as placas para um dessecador contendo um litro de água, e as mesmas foram deixadas em repouso por 5 dias. Nesta etapa, a umidade

em excesso contribui para que os filmes se desprendam das placas. Os filmes retirados das placas foram armazenados e o processo de caracterização foi iniciado. A Figura 7 a seguir, ilustra o procedimento acima descrito.



**Figura 7: Fluxograma para síntese dos filmes poliméricos.**  
**Fonte: Própria.**

Para uma melhor discussão dos resultados obtidos, as amostras foram nomeadas conforme o argilomineral incorporado, assim, a amostra contendo Caulinita foi denominada como AAG-c, Montmorilonita - AAG-m e SM3 - AAG-sm3. O termo AAG refere-se aos

componentes Amido, Argila e Glicerol, respectivamente. O filme considerado como branco foi então, denominado como AG – amido/glicerol.

## 4.3 CARACTERIZAÇÕES

### 4.3.1 Espessura

A espessura dos filmes sintetizados foi medida com auxílio de micrômetro digital modelo Insize (1-25mm) com precisão de 0,001mm. Foram realizadas 6 medições em cada amostra, sendo o valor mais distante descartado. Os valores restantes foram tratados estatisticamente, calculando-se a média e desvio padrão.

### 4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho - FTIR

A análise em infravermelho foi realizada em equipamento modelo Perkim-Elmer com acessório universal de reflectância difusa (UATR) e cristal de diamante. As leituras foram realizadas na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , com intervalo de dados de 1,0  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A análise de microscopia eletrônica de varredura dos filmes sintetizados foi realizada em equipamento modelo Hitachi TM3000, utilizando-se uma ampliação de duas mil vezes (2K). As análises foram realizadas no CIMPE/UNICENTRO. A realização da microscopia dos argilominerais se deu em equipamento e condições iguais de análises dos filmes, não sendo realizado qualquer tratamento prévio das amostras. As análises de MEV dos argilominerais foram realizadas na Central de Análises da UTFPR Campus Pato Branco. As



análises em ambos os aparelhos foram realizadas sob operação a 15kV e fonte de filamento de tungstênio.

#### 4.3.4 Análise Química por Energia Dispersiva (EDS)

Análise química quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi TM3000 com detector (EDS) SwiftED3000, operando a 15kV e fonte de filamento de tungstênio com magnificação de 1000 vezes. Os resultados são expressados em porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras. As análises foram realizadas no CIMPE/UNICENTRO.

#### 4.3.5 Análise Termogravimétrica

Os testes para determinação da decomposição térmica dos materiais sintetizados foram realizados em equipamento T.A Instruments, modelo SDT Q-600, sendo utilizados cadinhos de alumina e faixa de leitura de 30-850°C, com rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo constante de 30 mL.min<sup>-1</sup>. Foram empregadas 5,0 mg dos materiais para a realização das análises.

#### 4.3.6 Análise Colorimétrica

A análise colorimétrica dos filmes foi realizada com auxílio de colorímetro portátil modelo Konica Minolta CR-400, equipado com câmara escura para evitar possíveis interferências nas leituras. O Sistema CIELAB foi adotado para a realização do teste e posteriores discussões.

#### 4.3.7 Solubilidade em Água

A solubilidade em água dos filmes foi determinada por meio de procedimento adaptado, a partir das metodologias descritas por Gontard *et al.* (1994) e Turhan e Sahbaz (2004).

Uma pequena quantidade dos filmes (tiras de 4 cm<sup>2</sup>) foram recortados e secas em estufa a 45 °C por 30 minutos. Após, a massa dos filmes foi medida em balança analítica e os mesmo foram depositados em placas de Petri devidamente taradas. Adicionou-se às placas 30 mL de água destilada e o conjunto foi deixado em repouso por 24 horas. Após, a água foi retirada com auxílio de micropipeta e o conjunto foi levado para secagem em estufa equipada com circulação de ar (105 °C – 24 horas). Transcorrida a secagem, o conjunto foi novamente pesado e a porcentagem de material solubilizado foi obtida por meio da Equação 1. O procedimento foi realizado em triplicata.

$$\%MS = \frac{\Delta m}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que, %MS é a porcentagem de material solubilizado,  $\Delta m$  é a variação de massa do filme ( $m_i - m_f$ ),  $m_i$  é a massa inicial do filme.

#### 4.3.8 Permeabilidade a Vapor de Água

A permeabilidade dos filmes foi determinada por meio de adaptação do procedimento descrito por Turhan e Sahbaz (2004) e Barzegar *et al.* (2014). O teste foi realizado em dessecador e células adaptadas contendo sílica-gel em seu interior e mantendo o ambiente externo com umidade relativa fixada em 50%. Uma solução saturada de nitrato de magnésio foi adicionada ao dessecador para conferir a umidade desejada.

Uma área de 4 cm<sup>2</sup> dos filmes foi cortada (2 cm x 2 cm), e as amostras foram introduzidas nas células. A permeação dos vapores de água (PVA) foi acompanhada pela variação de massa das células. As leituras foram realizadas por um período de 24 horas, sendo a permeação a vapor de água nos filmes determinada por meio da Equação 2 a seguir.

Também se calculou a taxa de permeação dos vapores de água através dos filmes, conforme a Equação 3.

$$PVA = \frac{TVA \cdot x}{\Delta p} \quad \text{Equação 2}$$

Em que, PVA é permeação de vapores de água através do filme ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ), TVA é taxa de permeação obtida por meio da equação 3 ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), x é a espessura em metros do filme (m) e  $\Delta p$  é a diferença de pressão de vapor nos ambientes (dentro e fora da célula em Pascal [Pa]).

$$TVA = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \quad \text{Equação 3}$$

Em que, TVA é taxa de permeação dos vapores de água ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\Delta m$  é a variação de massa da célula (g), A é a área exposta do filme ao vapor de água (m) e  $\Delta t$  é o tempo (s).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

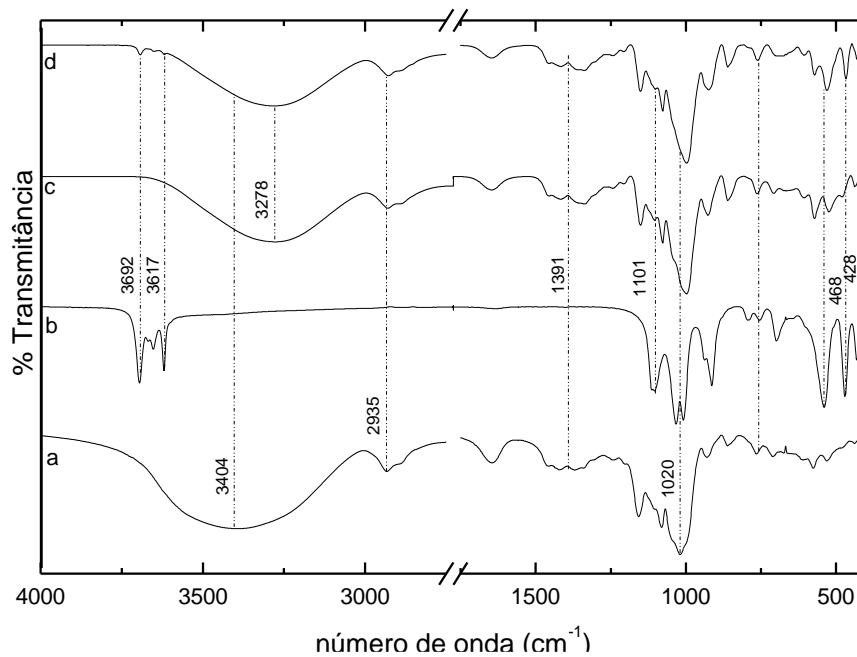
A análise de infravermelho fornece dados importantes referentes a estrutura molecular dos compostos, em virtude das bandas características das diferentes vibrações que ocorrem nas ligações entre os átomos. Esta análise é frequentemente utilizada, em muitos casos de forma conjunta com outras técnicas instrumentais, na caracterização de materiais poliméricos (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Os espectros de infravermelho referentes aos filmes sintetizados são mostrados nas Figuras 8, 9 e 10, e os valores de número de onda característicos dos argilominerais e da matriz polimérica com suas respectivas atribuições são mostrados na Tabela 2.

No presente trabalho buscou-se determinar, por meio de comparação entre os espectros obtidos, a presença dos argilominerais nas amostras, assim como, eventuais modificações nas bandas observadas, ocasionadas por interações entre os componentes da matriz polimérica.

**Tabela 2:** Bandas características para os argilominerais e a matriz polimérica de amido:glicerol

Regiões de número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
<b>Argilominerais</b>	
3692, 3617 e 3634	-OH, estiramento de hidroxila estrutural
1101	Si-O, estiramento
527, 536	Si-O-Al, flexão
432	Si-O-Fe
464, 468	Si-O-Si, flexão
<b>Matriz polimérica (amido:glicerol)</b>	
2935	C-H, estiramento
3416, 3404 e 3278	O-H, estiramento
1644	Água ligada a estrutura
1391	CCOO e OOC
região em torno 1000	Morfologia do amido

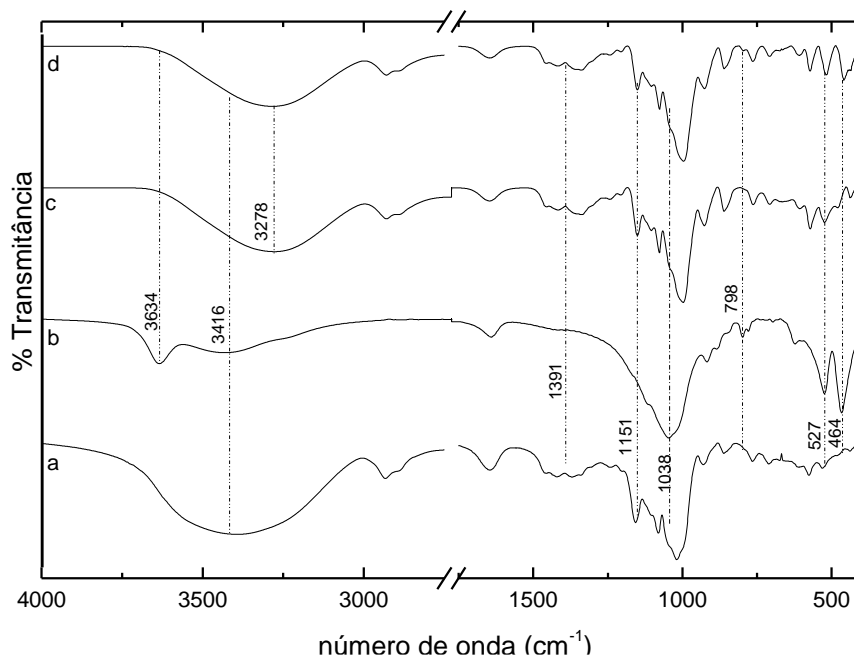


**Figura 8:** Espectro de FTIR do filme incorporado com caulinita [AAG-c] – a: amido; b: caulinita; c: AG; d: AAG-c.  
**Fonte:** Própria.

Observa-se na Figura 8, que há um deslocamento da banda referente ao estiramento da hidroxila do amido (a) quando o glicerol é incorporado (c), se deslocando de  $3404\text{ cm}^{-1}$  para  $3278\text{ cm}^{-1}$ . Também, quando incorporado o argilomineral, observa-se que as bandas referentes as hidroxilas superficiais e internas do mesmo (visualizada em  $3692$  e  $3617\text{ cm}^{-1}$  respectivamente) diminuem de intensidade, fato que pode ser atribuído a diluição da carga na matriz polimérica (GARDOLINSKI, FILHO E WYPYCH, 2003).

A região entre  $1250\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  evidencia no filme sintetizado a forte presença do amido na matriz, visto que não há alterações nesta região mesmo após a adição de glicerol (c) ou de argilomineral (d). Este fenômeno é identificado em todas as amostras sintetizadas.

Assim, pode-se dizer com base nos dados obtidos, que o argilomineral de fato foi incorporado a matriz polimérica, apresentando bandas mais fracas em virtude da diluição sofrida.

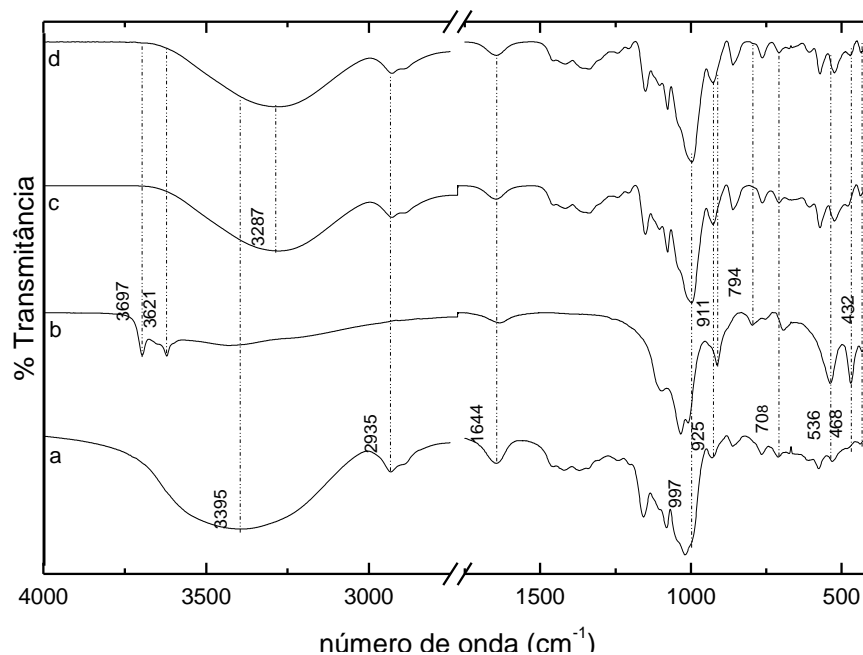


**Figura 9:** Espectro de FTIR do filme incorporado com montmorilonita [AAG-m] - a: amido; b: montmorilonita; c: AG; d: AAG-m.

Fonte: Própria.

Semelhantemente, quando analisados os filmes incorporados com montmorilonita (Figura 9), observa-se que a banda referente ao estiramento da hidroxila no amido é deslocada, entretanto, banda característica da hidroxila do argilomineral ( $3634\text{ cm}^{-1}$ ) não é mais vista após a adição deste na matriz polimérica.

É possível notar, por meio de algumas bandas características provenientes da estrutura do mineral, que o mesmo também se encontra diluído na matriz polimérica. De acordo com o espectro (b) mostrado na figura, observa-se a presença de uma forte banda em  $464\text{ cm}^{-1}$  proveniente da vibração de flexão entre Si-O-Si. Também, em  $527\text{ cm}^{-1}$  nota-se a presença de uma banda referente a vibração da ligação entre Si-O-Al (octaedral) (TEMUJIN *et al.*, 2004). Na região de  $798\text{ cm}^{-1}$  tem-se a presença de uma banda referente a sílica amorfa (observada no espectro do argilomineral puro), entretanto, quando incorporado a matriz polimérica, esta banda não é mais observada (TEMUJIN *et al.*, 2004).



**Figura 10:** Espectro de FTIR do filme incorporado com argila SM3 [AAG-sm3] - a: amido; b: SM3; c: AG; d: AAG-sm3.

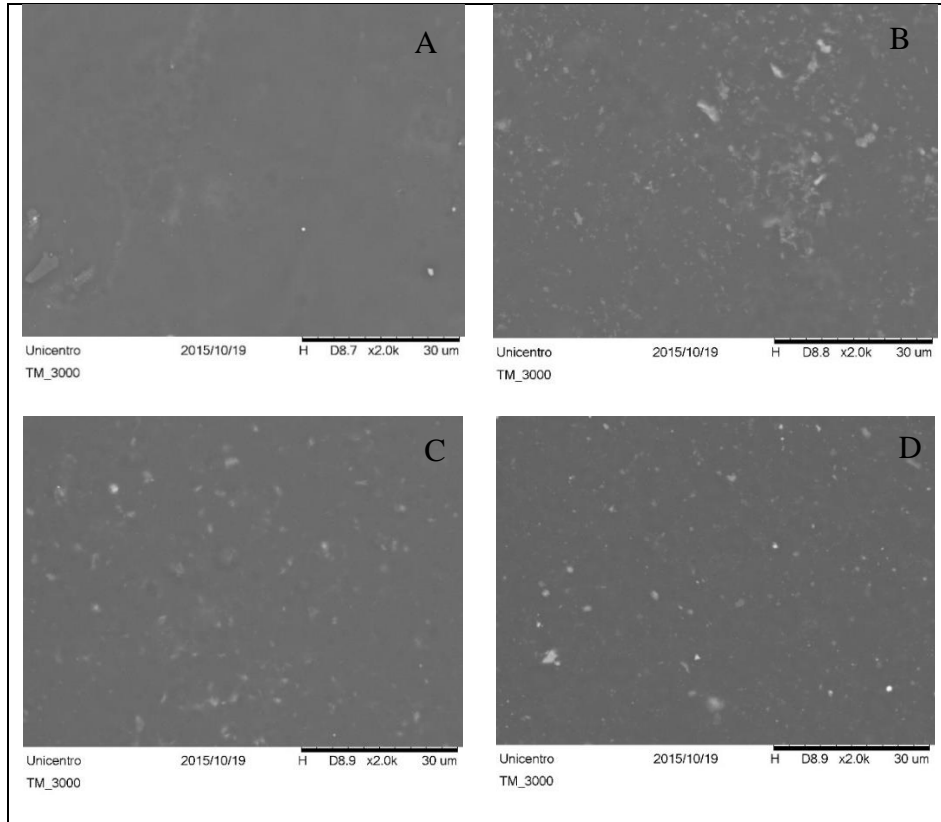
Fonte: Própria.

O filme incorporado com argilomineral SM3, apresentou propriedades estruturais bastante semelhantes aos materiais anteriormente testados. Em relação as hidroxilas do argilomineral, quando o mesmo é incorporado à matriz polimérica, estas bandas (observadas em 3697 e 3621  $\text{cm}^{-1}$ ) não são mais vistas.

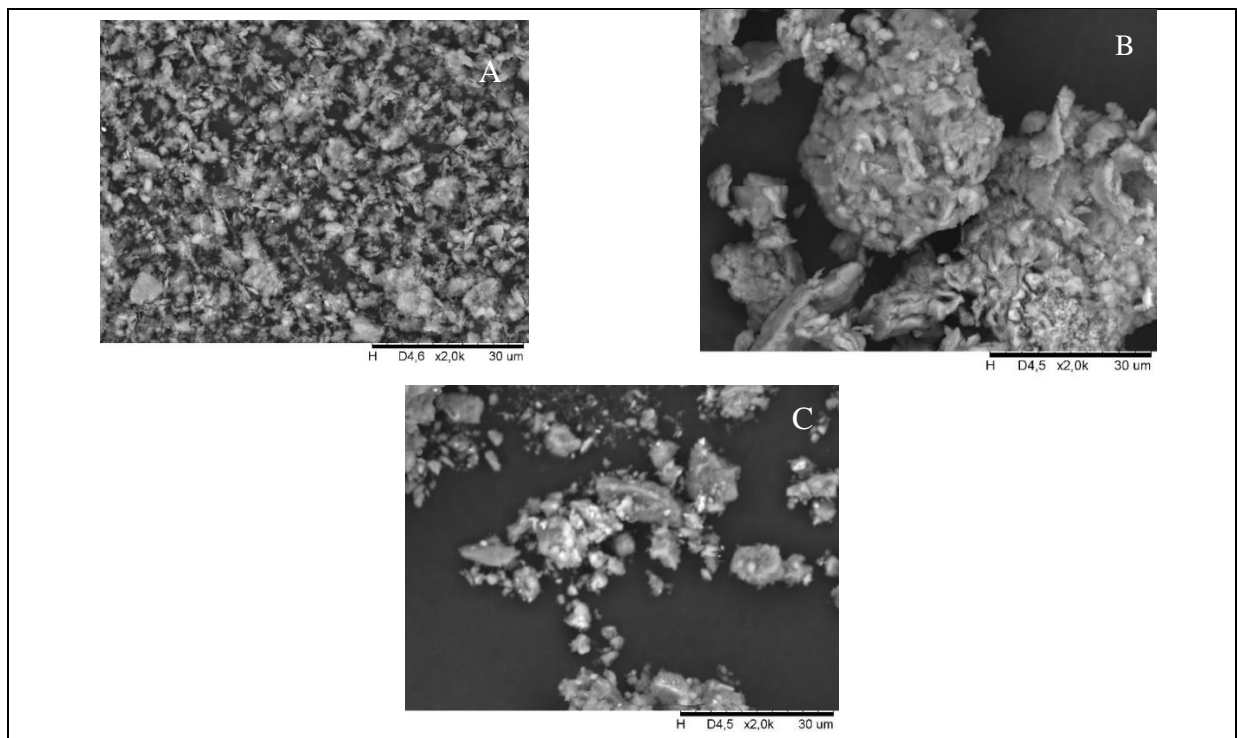
Uma região de grande interesse para o presente trabalho, encontra-se em 432  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é característica da vibração da ligação Si-O-Fe. (MADEJOVÁ *et al.*, 2009), pois, quando da adição deste argilomineral na matriz polimérica, o filme apresentou coloração vermelha, devido a presença de minerais de ferro.

De maneira geral, a análise de FTIR sugere que os materiais possuem estruturas semelhantes. Observa-se que em todos os casos o argilomineral foi incorporado na matriz polimérica final, tal observação foi atestada pela presença de picos característicos com baixa intensidade, indicando que estão diluídos na matriz polimérica, o que já era esperado, devido ao baixo teor de carga adicionada em cada amostra.

Os filmes sintetizados foram também caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, tendo como objetivo principal verificar a dispersão dos argilominerais nos filmes produzidos. As micrografias obtidas para os materiais poliméricos e os dos argilominerais antes de serem incorporados aos filmes são mostradas nas Figuras 11 e 12.



**Figura 11: Imagens de MEV dos filmes sintetizados – A: [AG]; B: [AAG-c]; C: [AAG-m]; D: [AAG-sm3].  
Fonte: própria.**



**Figura 12: Imagens de MEV dos argilominerais – A: Caulinita; B: Montmorilonita; C: SM3.  
Fonte: própria.**



Conforme esperado, e mostrado pelas micrografias mostradas na Figura 11, o filme padrão contendo apenas amido e glicerol (branco) apresentou uma superfície mais lisa (a), sendo que as regiões que indicam outra fase são atribuídas à presença de impurezas no material, muito provavelmente oriundas do processo de secagem.

Em relação aos filmes incorporados com as argilas (Figuras 11 b, c, d), observa-se que a caulinita apresenta uma melhor dispersão em comparação aos outros argilominerais, visto que os seus grânulos dispersos são menores e se encontram mais espalhados na superfície, tal observação é baseada no tamanho e dispersão das partículas deste precursor como observado na Figura 12a.

A amostra AAG-m, contendo montmorilonita (Figura 11c), apresentou boa dispersão, entretanto, devido possivelmente a uma maior dificuldade na dispersão, os grânulos observados são maiores em relação à amostra AAG-c. Este fato é também evidenciado pela micrografia mostrada na Figura 12b, onde os cristais da montmorilonita se apresentam maiores e mais aglomerados em comparação à caulinita (Figura 12a).

O argilomineral SM3 empregado na síntese dos materiais foi o que apresentou a pior dispersão, no entanto, o fato do argilomineral não ser puro pode ter influenciado neste processo. Outra consideração importante é de que esta argila consiste em uma mistura de diferentes minerais. Os grânulos observados na Figura 11d podem ser atribuídos a uma possível incompatibilidade entre o argilomineral e a matriz polimérica, além de teores de contaminação da amostra devido aos processos de síntese do material. A Figura 12c mostra a micrografia do argilomineral em questão, sendo possível observar que seus grânulos não são uniformes e apresentam baixa dispersão, o que pode ter contribuído para as observações relatados anteriormente.

Para se saber a composição química dos materiais produzidos, os mesmos foram submetidos a análise química quantitativa, por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), e os resultados (em %atômica) são mostrados na Tabela 3. O elemento oxigênio foi desconsiderado da composição, pois os teores medidos podem ter contribuição do ar atmosférico durante a análise.

**Tabela 3:** Porcentagem de elementos nos materiais (EDS)

Elemento (%)	AAG-c	AAG-m	AAG-sm3
<b>Carbono</b>	98,905	99,215	99,109
<b>Alumínio</b>	0,511	0,258	0,288
<b>Silício</b>	0,583	0,527	0,452
<b>Ferro</b>	-	-	0,150

De acordo com os dados obtidos e expressados na tabela, todos os filmes apresentaram teores dos elementos alumínio e silício, indicando a presença dos argilominerais adicionados como carga nos filmes poliméricos. A amostra AAG-sm3 se destaca pelo fato de apresentar teor de ferro, o que corrobora com o que foi observado pela técnica de espectroscopia na região de infravermelho (Figura 10).

Vale destacar que a razão silício:alumínio nas amostras AAG-c e AAG-m são de 1,14 e 2,04, respectivamente. Estas razões são coerentes com os valores esperados e atestam a presença da caulinita e montmorilonita nos filmes poliméricos. Estes são do tipo 1:1 (Si:Al – T:O) e 2:1 (Si:Al:Si – T:O:T), ou seja, apresentam em suas estruturas, uma folha de tetraedros de silício e uma folha de octaedros de alumínio, na caulinita, e, duas folhas de tetraedros de silícios e “ensanduichada” nestas uma folha octaédrica de alumínio.

A partir da composição elementar dos materiais e a fim de se determinar a influência dos argilominerais em relação ao aumento da resistência térmica dos materiais, os mesmos foram submetidos a análise de decomposição termogravimétrica (TGA). A análise termogravimétrica é de fundamental importância para se entender o comportamento de filme biodegradáveis, em termos de variação de massa em função da temperatura ou tempo (MACHADO *et al.*, 2014). No presente trabalho, o intuito da realização da referida análise é de se avaliar o efeito da presença do argilomineral no polímero sintetizado e sua influência no processo de degradação térmica do mesmo.

Esta análise é frequentemente utilizada e recomendada para estudos de caracterização de materiais poliméricos, onde a curva TGA pode fornecer informações referentes a decomposição térmica do polímero, visto que os padrões de decomposição são característicos para cada material. Simultaneamente, a curva DTA (análise térmica diferencial) fornece dados da diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, sendo possível a identificação de fenômenos químicos e físicos que ocorrem no material (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

As curvas de TGA e DTA para cada material produzido são mostradas na Figura 13, e a Tabela 4 mostra as temperaturas onde ocorrem os eventos térmicos e o resíduo após a degradação térmica dos filmes.

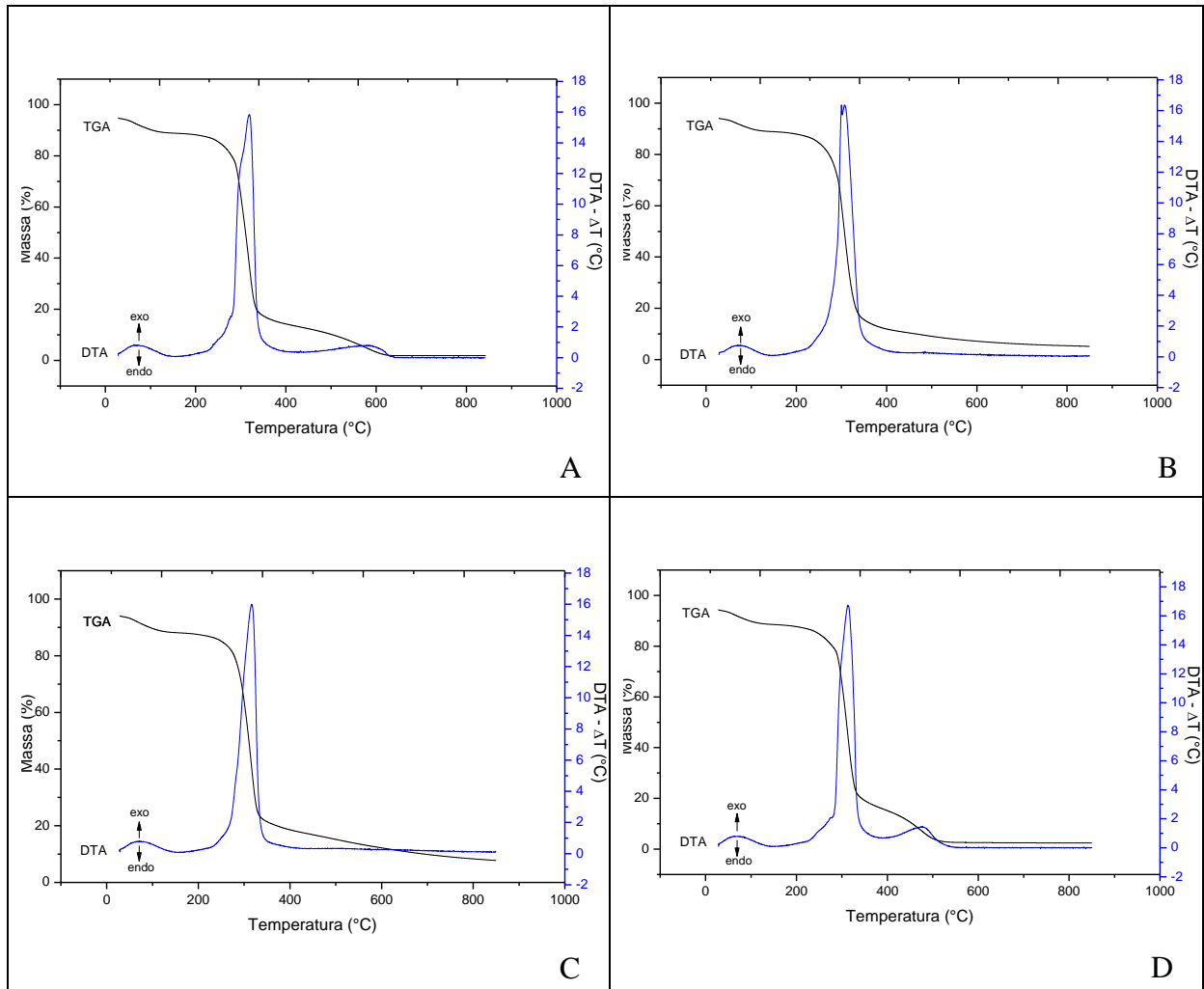


Figura 13: Curvas TGA e DTA dos filmes sintetizados. A-[AG], B-[AAG-c], C-[AAG-m], D-[AAG-sm3].

Tabela 4: Temperaturas dos eventos térmicos e porcentagem de resíduo final das amostras

	Perda de umidade (°C)	Degradação (°C)	Resíduo (%)
AG	75	319	1,90
AAG-c	76	307	5,16
AAG-m	72	316	7,78
AAG-sm3	70	312	2,42

De maneira geral, observa-se em todos os termogramas que há uma pequena decomposição em torno de 70 °C, que é atribuída à perda de umidade das amostras, evidenciado também por um pico exotérmico visualizado nesta região, nas curvas de DTA (MACHADO *et al.*, 2014).

Quando ao processo de degradação das matrizes poliméricas dos materiais, observa-se que, para o filme padrão (Figura 13a) e para o filme incorporado com a argila SM3 (Figura 13d), este evento ocorre em dois estágios, enquanto que para os filmes contendo argilas padrão a degradação da matriz acontece numa única etapa, indicando que as interações entre a matriz polimérica e a caulinita e a montmorilonita contribuíram para uma mudança no perfil de decomposição térmica dos filmes, tal consideração pode ser relacionada com as observações obtidas nas análises de microscopia eletrônica de varredura. As derivadas das curvas de termogravimetria (DTA) mostram que os fenômenos que ocorrem neste processo são exotérmicos, como esperado, pois é o evento de queima da matéria orgânica.

A partir da curva DTA dos polímeros, observa-se, para o filme padrão (AG) que o evento de maior importância acontece simultaneamente ao primeiro estágio de decomposição do material, com o pico localizado em torno de 319 °C, referente a temperatura de máxima decomposição do amido. O segundo estágio de degradação, é também evidenciado por um pico exotérmico na curva DTA na região de 590 °C (MACHADO *et al.*, 2014).

Para o filme incorporado com caulinita (Figura 13b), a curva (DTA) mostra que a degradação da matriz polimérica acontece com uma temperatura máxima em torno de 307 °C, também referente a temperatura de máxima decomposição do amido (MACHADO *et al.*, 2014).

O polímero incorporado com montmorilonita (Figura 13c), como já mencionado, semelhantemente a caulinita, sofre degradação em um só estágio, o qual é evidenciado por sua respectiva curva DTA, que mostra a ocorrência da degradação da matriz numa temperatura máxima em torno de 316 °C, igualmente referente a temperatura de máxima decomposição do amido (MACHADO *et al.*, 2014).

Por fim, o filme contendo argila SM3 (13d) foi submetido a análise térmica e, diferentemente das argilas padrão, este apresentou degradação em dois estágios, semelhante ao filme padrão, indicando que as interações entre o argilomineral e a matriz polimérica podem não ser menos intensas em comparação aos outros argilominerais. A curva DTA para este material mostra que há uma degradação maior da matriz com temperatura máxima em torno de 312 °C, seguido de um segundo estágio de decomposição do material, com pico exotérmico localizado em 481 °C (MACHADO *et al.*, 2014).

Observa-se, com base nos dados da respectiva análise, que a adição do argilomineral afetou a temperatura de degradação das matrizes poliméricas, sendo que, em todos os casos, esta temperatura diminuiu. Este resultado foi apostado ao esperado, sendo que o comportamento conhecido para sistemas semelhantes relatados na literatura indica uma melhora nesta propriedade (BRITO e TAVARES, 2013). Entretanto, outros trabalhos relatados em literatura também obtiveram resultados semelhantes, apresentando uma diminuição da temperatura de degradação, sendo que os autores atribuem este fenômeno a baixa interação entre os componentes da matriz, alta concentração de nanocargas ou ainda a presença do plastificante (MACHADO et al., 2014; FIORI et al., 2014).

A diminuição na temperatura de degradação dos filmes pode contribuir para uma melhor biodegradabilidade dos materiais, quando estes forem submetidos a processos de degradação em condições de descarte no ambiente.

Em relação aos resíduos, observou-se, de acordo com a Tabela 4, que o filme contendo argila SM3 foi o que apresentou a degradação mais completa do material, resultando em um menor teor de resíduo, indicando uma baixa compatibilidade com a matriz polimérica, onde pode ter havido perda de massa da carga nos processos de transferência de massa.

Foram avaliadas as propriedades ópticas dos filmes por meio de análise colorimétrica, a fim de se determinar as características visuais dos filmes sintetizados, visto que, comumente, os plásticos necessitam da adição de corantes para os diversos fins aos quais são aplicados.

Buscou-se então, determinar a influência dos argilominerais incorporados aos filmes quanto a capacidade dos mesmo em atribuir coloração ao material e, assim, avaliar o quanto a cor atribuída influenciou nas características visuais do material formado.

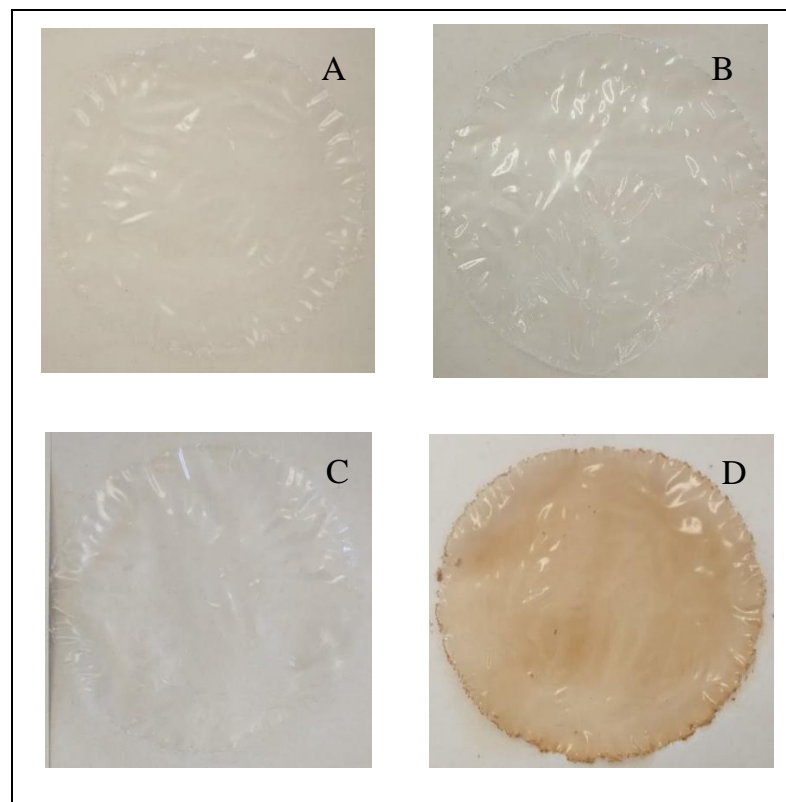
Os argilominerais precursores, caulinita e montmorilonita, apresentam coloração branca, enquanto que a amostra sm3 apresenta coloração vermelha, como mostrado pela Figura 14 mostrada a seguir.



**Figura 14:** Imagem dos argilominerais incorporados aos filmes – A: caulinita, B: montmorilonita, C: SM3.  
**Fonte:** Própria.

O filme contendo argilomineral SM3 (AAG-sm3), o qual, foi previamente caracterizado por análise mineralógica pela técnica de difratometria de raios X (dados não mostrados, consiste em uma mistura de minerais, como caulinita (26,18%), montmorilonita (44,51%), hematita (5,03%), entre outros minerais. Este argilomineral foi escolhido devido sua coloração vermelha, onde foi esperado que conferisse a mesma ao polímero.

A Figura 15 mostra os filmes produzidos com suas respectivas cores, as quais estão relacionadas com a coloração dos argilominerais adicionados como carga.



**Figura 15:** Imagem dos filmes sintetizados – A: [AG], B: [AAG-c], C: [AAG-m], D: [AAG-sm3].  
**Fonte:** Própria.

Por conta da complexidade da percepção das cores pelo olho humano, foram analisados os parâmetros de Luminosidade ( $L^*$ ), tendência da cor para o vermelho ou verde ( $a^*$ ), tendência da cor para o amarelo ou azul ( $b^*$ ), tonalidade da cor ( $h$ ) e cromaticidade da cor ( $C^*$ ), sendo o espaço de cor adotado para a interpretação dos resultados, o sistema CIELAB (OLIVEIRA, SOUZA e MAMEDE, 2011; SALVEGO, DIAS e FIGUEIREDO, 2013).

Os dados obtidos no teste colorimétrico são mostrados na Tabela 5.

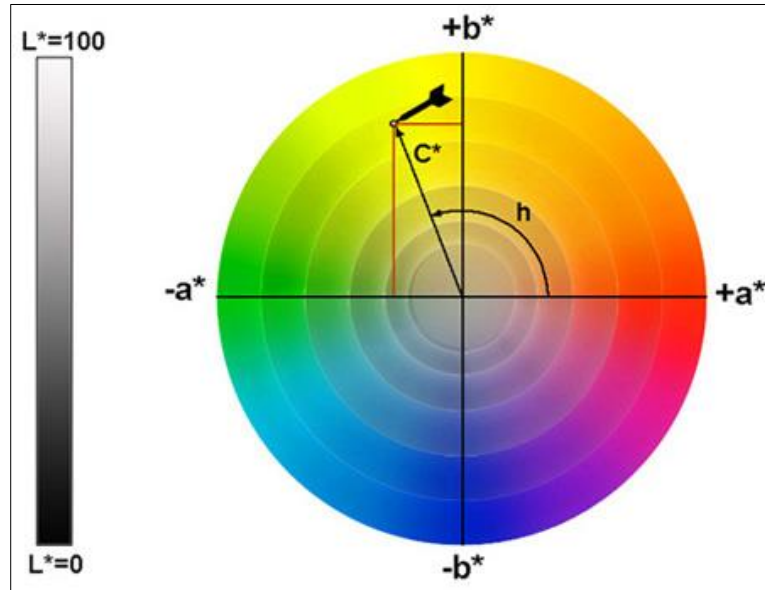
**Tabela 5:** Valores dos parâmetros colorimétricos – Sistema CIELAB

Parâmetro	AG	AAG-c	AAG-m	AAG-sm3
$L^*$	38.53	36.71	40.77	39.43
$\Delta L^*$	-	-1.82	2.24	0.90
$a^*$	-1.32	-0.99	-0.90	-0.26
$\Delta a^*$	-	0.33	0.42	1.06
$b^*$	-0.15	-0.41	0.18	2.05
$\Delta b^*$	-	-0.26	0.33	2.20
$C^*$	1.35	1.07	0.92	2.06
$h$	185.99	202.44	168.93	97.67

Uma melhor compreensão dos resultados obtidos, os quais são mostrados na Tabela acima, se dá com o auxílio do gráfico mostrado na Figura 16.

Este gráfico é utilizado para a interpretação de dados obtidos em ensaios colorimétricos onde o sistema CIELAB é adotado. Neste sistema, os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  indicam o quanto a coloração medida tende para o vermelho ou verde, amarelo ou azul, e são vetores utilizados para a determinação da cromaticidade da cor ( $C^*$ ), e por consequência, este vetor é utilizado para a determinação do ângulo Hue ( $h$ ) que se refere a tonalidade da cor do material.

Por fim, o parâmetro  $L^*$  representa o nível da claridade da coloração, sendo que valores mais próximos de 100 indicam uma coloração tendendo ao branco, e valores próximos ao zero indicam uma tendência ao preto.



**Figura 16: Gráfico de Hue – Sistema CIELAB.**  
**Fonte: Quantotec.**

A partir dos resultados obtidos, foram calculadas as variações nos parâmetros em cada amostra, referentes ao filme considerado como padrão (contendo apenas amido e glicerol – AG) (PUC-Rio). Em posse dos valores obtidos, calculou-se então o  $\Delta E$  que se refere a diferença total de cor das amostras (SALVEGO, DIAS e FIGUEIREDO, 2013).

Quanto ao índice de luminosidade, é possível observar que o filme incorporado com montmorilonita (AAG-m) apresentou a maior intensidade em relação ao filme padrão (AG), configurando um material mais claro. Neste parâmetro, nota-se que o filme contendo caulinita apresentou uma variação negativa, significando, neste caso, o filme sintetizado possui uma luminosidade inferior ao filme considerado como padrão.

Em relação a tendência da coloração ao verde ou vermelho, todas as amostras apresentaram tendência para o verde (valores de  $a^*$  negativos), entretanto, quando analisadas as relações amostras/padrão, observa-se que o filme contendo argila SM3 (AAG-sm3) foi o que apresentou uma maior tendência à coloração vermelha, enquanto que o filme contendo caulinita apresentou a maior tendência para o verde.

A tendência para coloração vermelha se deve à presença de espécies de ferro no filme polimérico, de acordo com as observações feitas para as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 10) e espectroscopia de energia dispersiva (Tabela 4).

O parâmetro  $b^*$  (tendência ao amarelo ou azul) mostrou que a amostra (AAG-sm3) apresenta maior tendência ao azul, seguida da amostra (AAG-m) e (AAG-c), respectivamente.



O parâmetro  $C^*$ , referente a cromaticidade da coloração, indica o quanto a cor é intensa, assim, nota-se que o filme (AAG-sm3) é que apresenta maior vivacidade da cor obtida, enquanto que os filmes contendo caulinita ou montmorilonita apresentaram valores de  $C^*$  inferiores ao filme tomado como padrão, indicando que a coloração destes é menos intensa do que o observado na amostra padrão, este resultado era esperado, tendo em vista a coloração dos materiais.

Por fim, o ângulo (h) refere-se à tonalidade da cor obtida pelo filme, sendo seu valor dado em graus. Assim, de acordo com os resultados obtidos, observa-se que as amostras padrão (AG), (AAG-c) e (AAG-m) tendem a coloração verde/azul, enquanto que a amostra (AAG-sm3) apresenta tendência a coloração amarela.

A partir dos dados calculados e acima discutidos, pôde-se mensurar a diferença total de cromaticidade dos filmes contendo argilomineral em relação ao filme padrão (AG). Este parâmetro é denominado como  $\Delta E$  (variação cromática), e considera-se para seu cálculo todas as variáveis antes obtidas dos filmes em função do padrão (SALVEGO, DIAS e FIGUEIREDO, 2013). Os valores são mostrados na Tabela 6 a seguir.

**Tabela 6:** Variação de tonalidade (cromaticidade) dos filmes

Amostra	AG	AAG-c	AAG-m	AAG-sm3
$\Delta E$	-	1,8679	2,3028	2,6026

De acordo com a Tabela 6, nota-se que o filme contendo argila sm3 obteve uma maior variação cromática, confirmando que o argilomineral realmente atribuiu cor ao material e corroborando com o que foi visualizado e discutido anteriormente.

## 5.2 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os filmes produzidos foram submetidos a ensaios de solubilidade e permeabilidade, a fim de se avaliar qual a interferência do argilomineral na matriz polimérica, em relação a resistência dos mesmos a passagem de vapores de água, ou sua solubilização.

O teste de solubilidade em água dos materiais teve como objetivo central, avaliar a influência da presença dos argilominerais nas matrizes poliméricas, bem como, determinar qual das argilas contribuiu mais para uma melhora nesta propriedade dos materiais.

A Tabela 7 a seguir, expõe os valores médios obtidos nos ensaios, para os diferentes filmes sintetizados.

**Tabela 7:** Quantificação de material solubilizado em água (%MS)

Amostra	AG	AAG-c	AAG-m	AAG-sm3
%MS	25,7409	19,2122	21,6777	23,4998

De acordo com os dados mostrados na tabela acima, nota-se que a incorporação dos argilominerais aos filmes culminou numa redução da porcentagem de material seco solubilizado, em relação ao filme padrão, sugerindo que a carga incorporada a matriz polimérica contribuiu para que houvesse um aumento na resistência à solubilidade em água do material.

Ainda, percebe-se que as amostras AAG-c e AAG-m que continham argilas padrão, caulinita e montmorilonita, respectivamente, apresentaram resultados melhores, quando comparadas com a amostra AAG-sm3, onde foi adicionado o argilomineral SM3.

Esta diferença de solubilidade entre os filmes contendo caulinita, montmorilonita e SM3, pode ser explicada pela dispersão dos grânulos dos minerais. Conforme observado nas micrografias obtidas na análise de MEV, a caulinita possui grânulos mais bem dispersos e homogêneos, fator que provavelmente facilitou sua interação na matriz polimérica, deixando o material mais resistente a solubilidade em água, fator que ocorre de forma inversa para o argilomineral SM3.

Os materiais foram, também, submetidos a ensaio de permeabilidade a vapor de água, que determina qual a facilidade que os vapores de água permeiam o filme, sendo um parâmetro de grande importância no trabalho com materiais poliméricos, visto que os resultados obtidos influenciarão diretamente na aplicabilidade do material.

Esta permeação é definida pela ASTM E96-95 como sendo a taxa de transmissão de vapor de água que se propaga através de uma determinada área de um material, com determinada espessura, provocada pelo gradiente de pressão entre os ambientes, sob condições de temperaturas definidas (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010).

Os valores de PVA e TVA obtidos por meio do teste de permeabilidade são mostrados na Tabela 8 a seguir:

**Tabela 8:** Valores de TVA, PVA e ganho percentual de massa (%)

Amostra	TVA ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )	PVA ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ )	%
AG	0,0027	$0,6907\cdot 10^{10}$	0,3980
AAG-c	0,0022	$0,5633\cdot 10^{10}$	0,3285
AAG-m	0,0025	$0,6142\cdot 10^{10}$	0,3654
AAG-sm3	0,0023	$0,5699\cdot 10^{10}$	0,3353

A partir dos dados retirados da respectiva tabela, nota-se que os filmes apresentaram valores de TVA bastante próximos, evidenciando que a velocidade de permeação nos materiais foi bastante similar. Observa-se também, que a incorporação dos argilominerais nas matrizes poliméricas contribuiu para uma diminuição da permeação dos vapores de água, visto que em todos os casos, os valores de PVA e TVA foram menores quando comparados com o filme padrão (AG).

A diferença nas permeações dos materiais pode ser melhor observada quando considerada a porcentagem de vapor absorvido pela célula (ganho percentual de massa %). A partir desses valores percebe-se que o filme padrão (AG) apresentou uma maior permeação, seguido das amostras AAG-m, AAG-sm3 e AAG-c, respectivamente.

Em relação aos argilominerais, vale ressaltar aqui, que a interação da caulinita destacada anteriormente, também contribuiu para um aumento da resistência do material quando a permeação de vapores de água.

Os filmes foram avaliados quanto a espessura. A análise de espessura, embora seja uma técnica bastante simples, é de grande importância quando se trabalha com a síntese de filmes pois está diretamente relacionada às características físico-químicas como a permeabilidade, por exemplo, e mecânicas do material formado. (BARZEGAR *et al.*, 2014). Assim, é de vital importância que o material final obtido apresente uma espessura padrão, afim de que os resultados gerados nos testes sejam de maior confiabilidade.

Os valores médios encontrados para as espessuras dos filmes sintetizados no presente trabalho são mostrados na Tabela 9, juntamente com seus respectivos desvios-padrão.

**Tabela 9:** Valores médios de espessura (mm) dos filmes sintetizados

Amostra	AG	AAG-c	AAG-m	AAG-sm3
<b>Média</b>	0,0824	0,0809	0,0801	0,0803
<b>Desvio padrão</b>	±0,0074	±0,0069	±0,0090	±0,0185

Observa-se que, em todos os casos, as amostras apresentaram uma espessura uniforme (em torno de 0,08 mm). Entretanto, quando considerado o desvio-padrão para cada caso, verifica-se que as amostras possuem diferenças consideráveis em seus valores, visto que o filme padrão (AG) apresenta desvio padrão de  $\pm 0,0074$  mm, enquanto que o filme contendo argila sm3 obteve um desvio-padrão de  $\pm 0,0185$  mm.

Pela comparação dos valores obtidos em relação a amostra padrão (AG), é possível observar que o filme incorporado com Caulinita apresentou uma espessura média mais próxima ao padrão, assim como um menor valor de desvio-padrão em relação a todas as amostras.

Esta observação pode ser atribuída a dispersão dos grânulos do argilomineral, a qual é mostrada na micrografia obtida pela técnica de MEV (Figura 12). As imagens evidenciaram uma grande diferença no tamanho e dispersão dos grânulos dos três argilominerais utilizados no presente trabalho, fator que pode explicar o comportamento dos mesmos quando dispersos na solução filmogênica.

A caulinita, por se mostrar com grânulos menores em relação a montmorilonita e ao SM3, apresentou, por consequência, uma melhor dispersão na solução, enquanto que o argilomineral SM3, que apresentou muitas regiões com grânulos grandes, obteve uma dispersão em solução bastante inferior, consequentemente, atribuindo uma espessura mais irregular ao filme formado, quando comparado aos filmes contendo argilominerais padrões, em destaque a caulinita.

Outro ponto que pode explicar os fatos observados é que, diferentemente dos filmes contendo Caulinita ou Montmorilonita, que são argilas padrão (puras), neste caso o filme foi incorporado com um material desprovido de qualquer tratamento possuindo, por consequência, diversas impurezas que dificultaram o processo de separação das lamelas da argila durante a dispersão. Por ser um material não puro e, justamente por possuir diversos outros componentes, a solução filmogênica não obteve uma homogeneidade regular como antes visto para as amostras AAG-c e AAG-m.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise de FTIR mostrou que todos os argilominerais foram de fato incorporados as matrizes, entretanto, a partir dos resultados obtidos, percebe-se que a caulinita foi o argilomineral que mais contribuiu para uma melhora nas propriedades dos polímeros sintetizados. Isto é evidenciado pelo fato deste argilomineral ter apresentado uma melhor dispersão (MEV), além de ter se mostrado menos solúvel e permeável à água, e com uma espessura dos filmes bastante regular.

Quanto as propriedades visuais, devido a sua composição e conforme já esperado, o argilomineral SM3 apresentou resultados mais interessantes.

A análise termogravimétrica, mostrou que a adição dos argilominerais resultou numa diminuição das temperaturas de degradação, o que indica que os argilominerais estão interagindo com a matriz polimérica e mudaram o perfil de decomposição térmica do material orgânico.

Por fim, de maneira geral, a incorporação dos argilominerais às matrizes poliméricas contribuiu positivamente para uma melhora nas propriedades analisadas dos filmes, modificando a resistência térmica e de barreiras dos materiais, além de conferir coloração aos filmes, como observado para a amostra AAG-sm3, principalmente.

## **7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

A partir da discussão realizada e da presente pesquisa, faz-se necessário a continuação de trabalhos neste sentido.

Como sugestão de continuação de pesquisa nesta área de síntese de biopolímeros, tem-se a produção e caracterização por meio de outras técnicas (além das já realizadas) como a Difratometria de Raio X (DRX), ensaios mecânicos e ensaios de biodegradabilidade dos polímeros, por exemplo, visando uma caracterização mais abrangente e, assim, obtendo resultados mais confiáveis.

## REFERÊNCIAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária; **Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos**. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005.

BARZEGAR, H.; AZIZI, M. H.; BARZEGAR, M.; ESFAHANI, Z. H. Effect of potassium sorbate on antimicrobial and physical properties of starch-clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, vol. 110, p. 26–31, 2014.

BRITO, L. M.; TAVARES, M. I. B. - Desenvolvimento de nanocompósitos à base de amido de batata. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 771-777, 2013.

CALLISTER, W. D. JR., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 7ª edição, Editora LTC, 2007.

CAMPAGNER, M. R. et. al.; Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, vol. 24, n. 6, p. 740-751, 2014.

CANEVAROLO JR., S. V., **Ciência dos Polímeros**, 2ª edição, Artliber Editora, São Paulo, 2006.

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Produção de fécula fica estagnada e margem diminui em 2012**. USP; 2013.

COELHO, A. C. V. et. al; Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, vol. 30, n.1, p. 146-152, 2007.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of termoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, vol. 73, p. 55–63, 2008.

DENARDIN, C. C. & SILVA, L. P. da; Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.39, n.3, p. 945-954, 2009.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. de; **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**, Artliber Editora, São Paulo, 2012.

FIORI, A. P. S. M. et al. Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilominerais. **Polímeros**. vol. 24, n. 5, p. 628-635, 2014.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, vol. 26, n.1, p. 30-35, 2003.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**. Vol. 29, p. 39-50, 1994.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª Edição, Editora Brookman, Porto Alegre, 2009.

JACOB, R. F. **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural**. 2006, Tese; USP.

LU, D. R. et al. Starch-based completely biodegradable polymer materials. **eXPRESS Polymer Letters**. vol.3, n.6, p. 366–375, 2009.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B. DA; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, vol. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MADEJOVÁ, J.; PENTRÁK, M.; PÁLKOVÁ, H.; KOMADEL, P. Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. **Vibrational Spectroscopy**, v.49, p.211-218, 2009.

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

MANO, E. B. & MENDES, L. C; **Introdução a polímeros**, 2ª ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.

MANO, E. B. & MENDES, L. C; **Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras**, 1ªed; Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2000.



MANO, E. B.; **Polímeros como materiais de engenharia**, Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2000.

MATTA JR, M. D. da; **Caracterização de biofilmes obtidos a partir de amido de ervilha (*Pisum sativum*) associado à goma xantana e glicerol**. 2009, Dissertação; USP.

MORAES, J. O. de; **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009, Dissertação; UFSC.

MORAES, S. B. de., et. al.; Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química Nova**, vol. 37, n.1, p. 18-21, 2014.

NETO, E. T.; NETO, A. A. T., Modificação química de argilas: Desafios científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, vol. 32, n.3, p. 809-817, 2009.

Ó, R. F.; ANDRADE, C. T.; Nanocompósitos ternários de amido termoplástico e poli(butadieno maleatado). **Química Nova**, vol. 35, n.6, p. 1146-1150, 2012.

OLIVEIRA, L. C. DE.; SOUZA, S. O. DE.; MAMEDE, M. E. DE O. Avaliação das características físico-químicas e colorimétricas de vinhos finos de duas principais regiões vinícolas do Brasil. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo, 70(2), p. 158-67, 2011.

ORTIZ, J.A.R. et. al. Análise do perfil de cristalinidade e microestrutura de bioplásticos de amidos adicionados de vermiculita. VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. **Embrapa Instrumentação**, São Carlos, 2013.

PELLICANO, M. et. al.; Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 3, p. 212-217, 2009.

PEREIRA, F. V. et. al.; Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, vol. 37, n.7, p. 1209-1219, 2014.

PEROTTI et. al.; Biopolymer-Clay Nanocomposites: Cassava Starch and Synthetic Clay Cast Films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 25, n. 2, p. 320-330, 2014.

PUC-RIO. **Fundamentos da colorimetria**. Certificação digital nº 0421327/CA.

QUANTOTEC. Cor e Luz: Colorimetria. Disponível em: <<http://www.quantotec.com/sp/Colorimetria.htm>>. Acesso em 21 de outubro de 2015.

SALVEGO, R. N.; DIAS, R. P. B.; FIGUEIREDO, J. L. G. DE. Estabilidade de cor de resinas compostas no processo de manchamento e clareamento. **Revista Dental Press Estét.**;10(3), p. 54-62, 2013.

ROSA, D. S. et. al.; Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 2, p. 82-88, 2001.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, vol. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SOUZA, A. C. et. al. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, vol. 46, p. 110-117, 2012.

SOUZA; R. C. R.; ANDRADE C. T.; Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10; n.1; p. 24-30; 2000.

TEMUJIN, J., JADAMBAA, T.; BURMAA, G.; ERDENECHIMEG, S.; AMARSANAA, J.; MACKENZIE, K. J. D. Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia), **Ceramics International**, v.30, p.251-255, 2004.

TURHAN, K. N.; SAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. **Journal of Food Engineering**, vol. 61, p. 459–466, 2004.