

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
ENGENHARIA DE MATERIAIS

FELIPE FERREIRA LOPES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM FILME COMPÓSITO A
PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE ARGILA EM BLENDS DE
AMIDO/CARBOXIMETILCELULOSE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2017

FELIPE FERREIRA LOPES

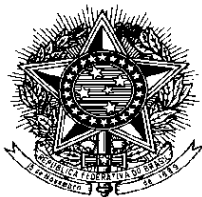
**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM FILME COMPÓSITO A
PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE ARGILA EM BLENDA DE
AMIDO/CARBOXIMETILCELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso 2
apresentada como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia de Materiais do Departamento
de Engenharia de Materiais da
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Delia do Carmo
Vieira

LONDRINA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM FILME COMPÓSITO A PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE ARGILA EM BLENDS DE AMIDO/CARBOXIMETILCELULOSE

Por

FELIPE FERREIRA LOPES

Monografia apresentada em 17 de maio de 2017 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Alireza Mohebi Ashtiani
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Matemática)

Profa. Dra. Alessandra Stevanato
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química)

Profa. Dra. Delia do Carmo Vieira
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Orientadora

Profa. Dra. Delia do Carmo Vieira
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de
Materiais

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sua infinita misericórdia.

Aos meus pais, Elisabete e Edmilson, por todo o tempo dedicado à minha criação e à minha educação, além de todo suporte emocional e financeira.

Aos meu avós, Edna e Aldezizo, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos bons e nos momentos de maior dificuldade.

Aos meus familiares, amigos e à comunidade da APAE Londrina onde realizei trabalho voluntário.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Delia, pela dedicação e ajuda ao longo de todo o trabalho desenvolvido.

A todos os professores que tive contato, por todos os ensinamentos transmitidos, das mais variadas formas. De forma especial aos professores do DAEMA: Fabiano Peres, Pollyane Souto, Carlos Cava, Luiz Carvalho, Marcio Andreato, Marcio Florian, Marcele Tavares, Odney Brondino e Marcos Rossini

Ao professor Alireza Mohebi Ashtiani pela iniciação científica, participação como banca e todo conhecimento compartilhado. À professora Alessandra Stevanato pela participação como banca, assim como aos professores Francisco Rosário, Elisangela Corradini e Silvia Higa.

Aos meus amigos e companheiros de Universidade, que fizeram esses anos passarem de forma divertida e alegre: Eduardo, Alexandre, Bruno, Guilherme, Ellen, Jesuel, Ícaro, Lucas, Luiz Vinícius, Kaira, Vinícius, Maressa, Priscila e Gabriel.

Aos meus colegas de pesquisa por todo apoio, torcida e amizade: Laís, Otávio e André.

Ao técnico dos laboratórios Filippe Bernardino pelo o auxílio na realização da parte prática desse trabalho.

À minha colega do estágio, Camille Chaves por todas as risadas desfrutadas e por fazer toda essa experiência mais alegre.

Aos meus amigos dos tempos de curso pré-vestibular, por estarem comigo até hoje: Sarah e Maria.

À Rebeca Abreu, parceira de pesquisa científica e amiga, por me aturar durante todos esses anos e por ter cedido a argila que foi a base desse trabalho.

À Professora Lyssa, pela ajuda com os ensaios de permeabilidade ao vapor de água e tração.

À Universidade Estadual de Londrina, em especial ao Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, por me permitir realizar o ensaio de tração na instituição

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, por todo suporte fornecido, principalmente ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais.

“É impossível viver sem fracassar em algo, a não ser que você viva tão cautelosamente que é como se você nem estivesse vivendo — o que também é um fracasso”.

(J.K. Rowling)

RESUMO

FERREIRA LOPES, Felipe. **Obtenção e caracterização de um filme a partir da incorporação de argila em uma blenda amido/carboximetilcelulose.** 2017. 64p. Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

Este trabalho visa a obtenção e caracterização das propriedades físicas e funcionais de um filme compósito de argila/amido/carboximetilcelulose. Amido é um polissacarídeo que atua como reserva energética dos vegetais, encontrando também aplicação na área de filmes biodegradáveis. Os argilominerais já vem sendo utilizados em nanocompósitos para a obtenção de biossensores, na regeneração de tecidos, e também na área de embalagens. A argila utilizada neste trabalho é procedente da região Sudoeste do estado de São Paulo e algumas caracterizações físico química dessa argila na sua forma *in natura* já foram realizadas - inchamento Foster, granulometria e caracterizações reológicas. Os filmes foram preparados por *casting* a partir das condições determinadas através dos ensaios reológicos e de microscopia óptica das suspensões formadoras de filme. Os filmes foram caracterizados quanto a sua estabilidade térmica via DSC e TGA, resistência à tração, permeabilidade ao vapor de água, absorção de umidade e solubilidade em água. A adição de um percentual de 15% m/m_{amido} de argila nos filmes melhorou sua resistência ao efeito da água (absorção de umidade, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade) sem prejudicar sua estabilidade térmica.

Palavras-chave: Filme argila/amido/cmc. Amido. Argila. Carboximetilcelulose. Filmes biodegradáveis.

ABSTRACT

FERREIRA LOPES, Felipe. **Obtaining and characterizing a film from the incorporation of clay into a starch/carboxymethylcellulose blend.** 2017. 64p. Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

This work aims at the obtainment and characterization of the physical and functional properties of a clay / starch / carboxymethylcellulose composite film. Starch is a polysaccharide that acts as an energy reserve of the vegetables, also finding application in the area of biodegradable films. Clay minerals have already been used in nanocomposites to obtain biosensors, in the regeneration of tissues, and in the packaging area as well. The clay to be used in this work comes from the Southwest region of the state of São Paulo and some physical chemical characterization of this clay in its *in natura* form have already been performed - Foster swelling, granulometry and rheological characterization. The films were prepared by casting from the conditions determined by the rheological and optical microscopy assays of the film-forming suspensions. The films were characterized for their thermal stability via DSC and TGA, tensile strength, water vapor permeability, moisture absorption, infrared vibration spectroscopy and water solubility. The addition of a percentage of 15% w/W_{starch} of clay in the films led to an improvement in its resistance to the water effect (moisture absorption, water vapor permeability and solubility), with no detriment to its thermal stability.

Keywords: Clay/starch/cmc film. Starch. Clay. Carboxymethylcellulose. Biodegradable films.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação estrutural da (a) amilopectina e (b) amilose	20
Figura 2 – Representação da amilopectina em regiões cristalina e amorfa	21
Figura 3 – Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo.	22
Figura 4 – Representação esquemática da carboximetilcelulose sódica	23
Figura 5 (a) Estrutura tetragonal [TO ₄] (b) Camada tetragonal, em que oxigênio apical (O _a) refere-se ao oxigênio ligado à camada octaédrica e oxigênio basal (O _b)	25
Figura 6 – Camada octaédrica em que a e b referem-se aos parâmetros de rede da célula unitárias e O _{oct} são a posição aniônica octaédrica (OH, F, Cl, O).....	25
Figura 7 – Estruturas dos dois principais grupos de argilas lamelares 1:1 e 2:1. Em que T e M são, respectivamente, o cátion da camada tetraédrica e da octaédrica...26	
Figura 8 – Esquema de classificação simples de compósitos.....	28
Figura 9 – Representação esquemática do processo de obtenção dos filmes de argila/amido/CMC.....	31
Figura 10 – Configuração do Reômetro para o ensaio das suspensões formadoras de filme.....	32
Figura 11 – Esquema de montagem para o ensaio de permeabilidade ao vapor de água	35
Figura 12- Filmes cortados para o ensaio	38
Figura 13 – Equipamento utilizado para o corte dos filmes.....	38
Figura 14 – Equipamento utilizado no ensaio das propriedades mecânicas dos filme	39
Figura 15 – Microscopia Óptica de Luz polarizada da amostra 0 (sem adição de CMC e argila) com ampliação de 50x em três temperaturas: a) temperatura ambiente, b) 59°C e c) 79°C	44
Figura 16 – Microscopia Óptica de Luz polarizada da amostra 1 (12% m/m _{amido} de CMC) com ampliação de 50% em três temperaturas: a) temperatura ambiente, b) 68°C e c) 87°C	45
Figura 17 – Microscopia Óptica de Luz polarizada da amostra 2 (12% m/m _{amido} de CMC e 8% m/m _{amido} de argila) com ampliação de 50% em três temperaturas: a) temperatura ambiente, b) 64°C e c) 86°C	46
Figura 18 – Microscopia Óptica de Luz polarizada da amostra 3 (12% m/m _{amido} de CMC e 15% m/m _{amido} de argila) com ampliação de 50% em três temperaturas: a) temperatura ambiente, b) 64°C e c) 88°C	47
Figura 19 – Microscopia dos grânulos de amido evidenciando a estrutura “Cruz de Malta” (ampliação de 100x).....	48
Figura 20 – Fotografias feitas para análise da transparência e coloração dos filmes: a) amostra 1 (12% m/m _{amido} de CMC) b) amostra 2 (12% m/m _{amido} de CMC e 8% m/m _{amido} de argila) e c) amostra 3 (12% m/m _{amido} de CMC e 15% m/m _{amido} de argila)	49

Figura 21 – Superfície dos filmes das três diferentes formulações: A) amostra 1(12% m/m _{amido} de CMC), B) amostra 2 (12% m/m _{amido} de CMC e 8% m/m _{amido} de argila) e C) amostra 3 (12% m/m _{amido} de CMC e 15% m/m _{amido} de argila)	50
Figura 22 – Medidor de atividade aquosa	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fontes usuais de polissacarídeos	19
Tabela 2 – Quantidade de componentes de cada amostra	30
Tabela 3 – Quantidade de componentes das amostras 4 e 5	41
Tabela 4 – Espessura média e desvio padrão da medida de cada filme preparado .	49
Tabela 5 – Solubilidade média em água das três composições analisadas: amostra 1 (12% m/m _{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m _{amido} de CMC e 8% m/m _{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m _{amido} de CMC e 15% m/m _{amido} de argila).....	51
Tabela 6 – Absorção média de umidade das três composições analisadas: amostra 1 (12% m/m _{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m _{amido} de CMC e 8% m/m _{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m _{amido} de CMC e 15% m/m _{amido} de argila).....	51
Tabela 7 – Permeabilidade ao vapor de água das três composições analisadas: amostra 1 (12% m/m _{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m _{amido} de CMC e 8% m/m _{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m _{amido} de CMC e 15% m/m _{amido} de argila)	52
Tabela 8 – Resistência Máxima à tração e alongação até a ruptura das amostras de filme: amostra 1 (12% m/m _{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m _{amido} de CMC e 8% m/m _{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m _{amido} de CMC e 15% m/m _{amido} de argila)...	59

SUMÁRIO

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ.....	1
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 JUSTIFICATIVA.....	14
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 POLÍMEROS.....	16
3.2 FILMES DE POLÍMEROS NATURAIS.....	17
3.3 PROPRIEDADES DOS FILMES DE POLÍMEROS NATURAIS.....	18
3.3.1 Permeabilidade	18
3.3.2 Propriedades mecânicas e estabilidade térmica.....	18
3.3.3 Solubilidade em água	19
3.4 POLISSACARÍDEOS	19
3.4.1 Amido.....	20
3.5 CARBOXIMETILCELULOSE (CMC).....	23
3.6 ARGILA.....	24
3.6.1 Classificação.....	26
3.7 COMPÓSITOS.....	27
3.7.1 Compósitos Argila/Amido e Compósitos Amido/CMC.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 OBTENÇÃO DOS FILMES	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES FORMADORAS DE FILME	32
4.2.1 Caracterização reológica das suspensões formadoras de filme.....	32
4.2.2 Caracterização por microscopia óptica da suspensões formadoras de filme	33
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	33
4.3.1 Análise morfológica e inspeção visual	33
4.3.2 Solubilidade em água	33
4.3.3 Absorção de umidade	34
4.3.4 Permeabilidade a vapor de água	35
4.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	36
4.3.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	37
4.3.7 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	37
4.3.8 Propriedades mecânicas: resistência à tração e alongação até ruptura.....	37
5 RESULTADOS	40
5.1 ENSAIOS REOLÓGICOS	40
5.2 MICROSCOPIA ÓPTICA	43
5.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA E INSPEÇÃO VISUAL	48

5.4 SOLUBILIDADE EM ÁGUA	50
5.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR UMIDADE	51
5.6 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA	52
5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	53
5.8 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	54
5.9 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO	56
5.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ELONGAÇÃO ATÉ RUPTURA	58
6 CONCLUSÃO.....	60
REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Argilas são materiais de ocorrência natural com propriedades interessantes, tais como estrutura em camadas, possibilidade de troca catiônica na estrutura cristalina e tamanho na ordem de partículas coloidais. E justamente devido a tais características elas possuem diversas aplicações.

Argilas são utilizadas na área de cosméticos (na forma de cremes e máscaras faciais) (CARRETERO; POZO, 2010), na área de biomateriais (nanocompósitos de argila com matriz polimérica para recuperação de tecidos) (HULE; POCHAN, 2007), liberação controlada de fármacos (CARRETERO; POZO, 2010) e no setor de prospecção de petróleo como fluidos de perfuração (HULE; POCHAN, 2007). Outras áreas também relacionadas aos materiais argilosos são geologia, cerâmica, cristalografia e química.

O amido é um polissacarídeo encontrado naturalmente em vegetais nos quais atua como reserva energética. Devido a sua capacidade de formação de filmes, esse polissacarídeo é bastante estudado para fabricação de embalagens biodegradáveis (TAGHIZADEH; SABOURI; GHANBARZADEH, 2013).

Entretanto os filmes de amido apresentam desvantagens tais como caráter fortemente hidrofílico e propriedades mecânicas inferiores a dos filmes sintéticos. Uma forma de contornar esse problema é a aplicação do amido em conjunto com outro polímero natural, na forma de uma blenda.

Devido a boa interação entre ambos os materiais através de ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila de ambos os polímeros, comumente utiliza-se carboximetilcelulose (CMC).

Outra possibilidade é a formação de filmes compósitos argila/amido, o material argiloso propiciará um reforço mecânico dando origem à filmes compósitos mais resistentes e com menor alongação que os filmes produzidos apenas com amido.

Os argilominerais, tais como a montmorilonita, por exemplo, são capazes de melhorar a propriedade de barreira ao vapor d'água, ao gás carbônico e ao gás oxigênio desses filmes porque aumentam o caminho a ser percorrido por essas pequenas moléculas e conseqüentemente diminuem sua difusão através do filme.

Este trabalho busca a obtenção e caracterização de filmes: amido/CMC e argila/amido/CMC. Outra proposta do presente trabalho é compreender a interação entre a argila de origem da região Sudoeste do estado de São Paulo e a matriz polimérica através da avaliação das propriedades de barreira, mecânicas e térmicas dos filmes produzidos.

1.1 JUSTIFICATIVA

Amido é o carboidrato de reserva vegetal mais abundante em plantas, sendo encontrado em folhas, sementes, raízes e frutos. Amido é constituído por dois tipos de compostos poliméricos: amilopectina e amilose. A razão entre ambos irá determinar a cristalinidade, a capacidade de inchamento e a gelatinização do amido.

Esse polissacarídeo é um material versátil encontrando aplicações não só como alimento, mas também como agente encapsulante de óleos e gorduras, em fluidos de perfuração e petróleo e devido a sua capacidade de formar filmes é usado como embalagens ou revestimentos comestíveis (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015).

Polímeros naturais são vistos como uma alternativa verde aos filmes comerciais sintéticos, assim os filmes de amido tem sido amplamente estudados. Uma das principais áreas de pesquisa é a incorporação de outros materiais nesses filmes cujo objetivo é diminuir a permeabilidade ao vapor de água e aumentar sua resistência mecânica.

Para diminuir sua permeabilidade ao vapor de água, tem-se estudado a aplicação de argilas no filme principalmente, mas não de forma exclusiva as argilas denominadas de montmorilonitas. A estrutura multicamada desse grupo de materiais aumentará o caminho a ser percorrido pelas moléculas de água através dos filmes compósitos diminuindo, então, a permeabilidade do mesmo ao vapor.

A carboximetilcelulose por sua vez, é empregada principalmente para aumentar a resistência mecânica dos filmes agindo como reforço em blendas amido/cmc. O uso dos dois ao mesmo tempo, ou seja, a incorporação da argila em blendas amido/cmc em um filme, que apresentasse uma combinação de suas propriedades é o objeto de estudo deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de um filme compósito a partir da incorporação de argila em uma blenda de amido/CMC e a caracterização deste.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Obtenção de um filme compósito argila/amido/CMC a partir da dispersão de partículas de material argiloso na suspensão geradora de filme;
- II. Caracterização térmica desse filme através das análises térmicas: Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- III. Caracterização mecânica através de ensaios de tração;
- IV. Análise da permeabilidade a vapor de água do filme, absorção de umidade e sua solubilidade em água;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas compostas por muitas unidades estruturais menores de repetição denominadas meros, as quais são unidas através de ligações covalentes. Desde a antiguidade, o homem teve contato com essa classe de materiais, mais especificamente com polímeros naturais – derivados de plantas e de animais – sendo que esses materiais eram usados como carimbo, cola e na vedação de vasilhames (CALLISTER Jr., 2008; CANEVAROLO Jr., 2006).

Após a Segunda Guerra Mundial, o mundo sofreu uma grande revolução pelo advento dos polímeros sintéticos, pois em muitas aplicações estes poderiam substituir os materiais cerâmicos e metálicos uma vez que apresentaram propriedades adequadas e ainda, por serem de baixo custo quando comparados a outros materiais (CANEVAROLO Jr., 2006). Tais características levaram à um crescimento da demanda por polímeros e, concomitantemente, de sua produção.

Sabe-se que os polímeros sintéticos, no entanto, são de difícil degradação e sua produção mundial ao final do século vinte já atingiu a marca de 130 milhões de toneladas (KOLYBABA *et al*, 2003). Isto implica em um significativo aumento na quantidade de resíduos gerados e do uso de fontes não renováveis para obtenção de matéria prima. Diante do contexto da sustentabilidade do meio ambiente, aumentou-se a preocupação com a quantidade de resíduo gerado.

Para lidar com os resíduos plásticos, quatro abordagens tem sido aplicadas: incineração, reciclagem, aterro sanitário e biodegradação. A incineração é um processo rápido de redução do volume de resíduos, entretanto é pouco recomendável, devido ao alto custo dos fornos e a emissão de gases de poluentes. A reciclagem é um processo que envolve um trabalho de separação, identificação e limpeza de resíduos que serão reaproveitados. Aterros sanitários são usados para a disposição de resíduos que podem ficar expostos ou serem queimados para a geração de energia. A biodegradação é um processo de modificação química ou física causada pela ação de microrganismos (FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J. C., 2006).

O setor de embalagens alimentícias não é diferente, procura-se inovar na forma a obter filmes que sejam economicamente e ecologicamente viáveis. Nesse sentido, filmes de polímeros naturais têm sido amplamente estudados (KOLYBABA *et al*, 2003).

3.2 FILMES DE POLÍMEROS NATURAIS

Recentemente, filmes de polímeros naturais têm sido amplamente estudados por serem considerados uma alternativa verde aos filmes sintéticos devido à sua maior biodegradabilidade. Esses filmes possuem propriedades interessantes como redução da migração de solutos através de sua superfície e redução das trocas gasosas e das taxas de respiração quando comparados com filmes e revestimentos convencionais. Devido à tais propriedades, essa classe de materiais tem sido aplicada como revestimento de frutas, por exemplo, tangerina e morango (CASARIEGO *et al*, 2009; PINHEIRO *et al*, 2010).

Entretanto sua atuação como barreira ao vapor de água é fraca e esses filmes de polímeros naturais ainda apresentam alto custo para produção em larga escala, isto explica o porquê desses filmes não terem atingido ainda a maturidade comercial (CASARIEGO *et al*, 2009; PINHEIRO *et al*, 2010).

Estes podem ser produzidos a partir de diversos polímeros naturais: polissacarídeos, proteínas e lipídeos e podem ser obtidos de diversas fontes de origens animal e vegetal. Em geral, para filmes de origem animal utiliza-se o colágeno e a quitina (convertida em quitosana), enquanto que, de fontes vegetais, utiliza-se a celulose e o amido, sendo que a celulose é aplicada como reforço na forma de fibras (CASARIEGO *et al*, 2009).

A literatura reporta a fabricação de nanocompósitos argila/polímero em diversas aplicações tecnológicas: liberação controlada de fármacos, regeneração de tecidos e biossensores (WU, C. J. *et al*. 2010).

Uma aplicação é o desenvolvimento de filmes compósitos argila/polímero, pois a adição de partículas de argilas tem a possibilidade de aumentar a atuação do filme como barreira e melhorar suas propriedades mecânicas, como, por exemplo, resistência a tração (PINHEIRO *et al*, 2010; KOLYBABA *et al*, 2003).

3.3 PROPRIEDADES DOS FILMES DE POLÍMEROS NATURAIS

3.3.1 Permeabilidade

A permeabilidade de um filme diz respeito a capacidade de difusão de um gás ou líquido de um lado do filme para outro. Esta propriedade depende da estrutura e cristalinidade do polímero, volume livre entre as moléculas do polímero e a orientação de suas ramificações (PINHEIRO *et al*, 2010).

Os ensaios de permeabilidade mais utilizados na caracterização dos filmes para revestimento são permeabilidade ao vapor de água, ao gás oxigênio e ao gás carbônico. A adição de outros compostos, como plastificantes e surfactantes nos filmes pode alterar sua permeabilidade e esse fenômeno tem sido extensamente estudado (PINHEIRO *et al*, 2010).

Plastificantes como o glicerol, por exemplo, devem ser adicionados em filmes de polissacarídeos para torná-los mais flexíveis e melhorar seu manuseio. Entretanto, esse também age aumentando a permeabilidade dos filmes ao vapor de água enfraquecendo ainda mais sua atuação como barreira ao vapor de água. A solução desse novo problema é adição de lipídeos ao filme para diminuir sua permeabilidade ao vapor de água (PINHEIRO *et al*, 2010).

3.3.2 Propriedades mecânicas e estabilidade térmica

As propriedades mecânicas, como resistência a tração, alongação e módulo elástico de um filme de polímeros naturais podem ser relacionadas com suas propriedades térmicas, principalmente a temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea indica a temperatura que a fase amorfa começa a apresentar mobilidade, no caso das borrachas, a temperatura em que deixa de ser rígida e passa a apresentar elasticidade (PINHEIRO *et al*, 2010).

Enquanto que a estabilidade térmica desses filmes é analisada via análises térmicas: análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

3.3.3 Solubilidade em água

A solubilidade de um filme indica sua integridade em sistemas aquosos, que pode ser vantajosa em se tratando de sua degradabilidade. Entretanto, caso for usado como revestimento de alimentos, principalmente nos produtos refrigerados, é importante que a solubilidade seja baixa para evitar que haja contaminação do alimento com componentes do filme (PINHEIRO *et al*, 2010).

Essa propriedade é influenciada pela presença de compostos hidrofóbicos ou hidrofílicos no filme, além da concentração do polissacarídeo e da incorporação no filme de outras substâncias, por exemplo, argila, óleos ou gorduras.

3.4 POLISSACARÍDEOS

São polímeros naturais que dependendo de sua origem podem ser neutros, ácidos ou básicos (PINHEIRO *et al*, 2010). Podem ser originados de diversas fontes, algumas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Fontes usuais de polissacarídeos

Origem	Polissacarídeo	Fonte
Extrudado de Plantas	Goma arábica	<i>Acacia spp</i>
	Tragacante	<i>Astragalus spp</i>
Algas	Alginato	Algas pardas
	Algaranas	Algas vermelhas
	Carragenanas	Algas vermelhas
Frutas	Pectinas	Maçãs e laranjas
Tubérculos, cereais	Amido	Milho, trigo, batatas
	Inulina	Chicória
Animais	Heparina	Pulmão de bovinos, intestino de suínos
	Quitina	Carapaça de crustáceos
Fungos	Glucanas	<i>P.ostreatus</i> , <i>Agaricus blazei</i>
Bactérias	Xantana	<i>Xanthomonas spp</i>
	Dextrana	<i>Leuconostoc spp</i>

Fonte: Da Cunha; De Paula; Feitosa, 2009

Quando usados como base para a produção de filmes, os polissacarídeos, exigem na maioria das aplicações a presença de um plastificante. Este, é um agente de baixa massa molecular, como a água por exemplo, que se posiciona entre as moléculas de um polímero interferindo nas interações polímero-polímero que resultam então em um aumento da flexibilidade e da capacidade de processamento do filme (PINHEIRO *et al*, 2010).

3.4.1 Amido

O amido é um carboidrato responsável pelo armazenamento energético de vegetais, que apresenta-se na forma de grânulos cujo formato e tamanho dependem da região da planta em que se encontra, sobretudo em sementes e raízes (VASQUEZ, 2007). Esses grânulos são compostos de forma heterogênea por duas macromoléculas, amilose e amilopectina, que diferem entre si em tamanho moléculas e grau de ramificação (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008).

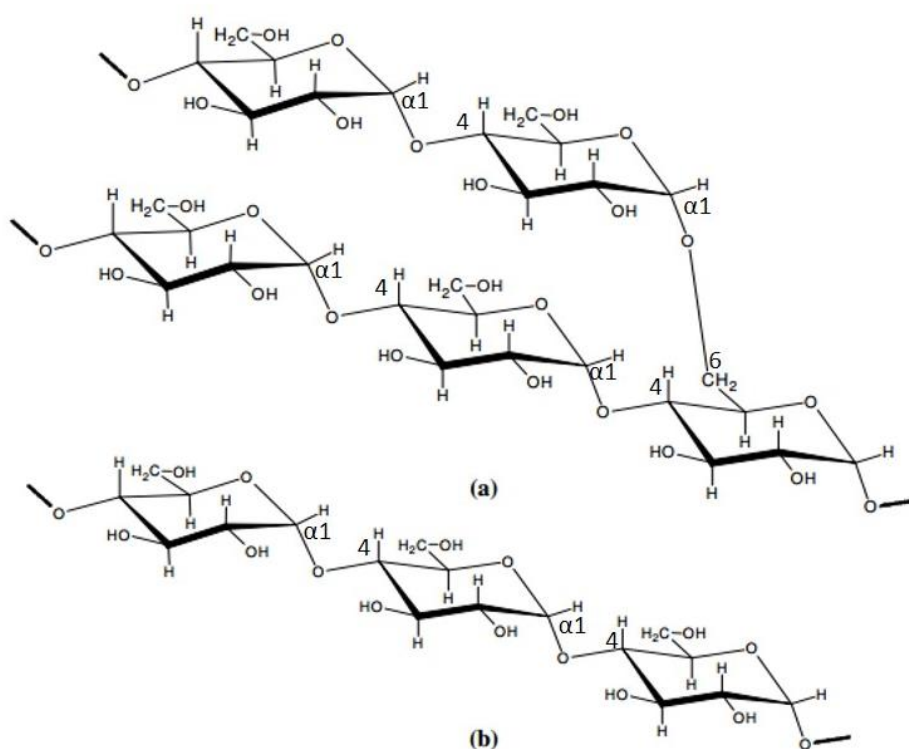


Figura 1 – Representação estrutural da (a) amilopectina e (b) amilose
Fonte: Vasques, 2007

Conforme visto na Figura 1a, a amilose é formada pela ligação das moléculas de glicose em α -1,4 sendo, dessa forma praticamente linear. Enquanto que a amilopectina (Figura 1b) além das ligações das moléculas de glicose em α -1,4, e também apresenta ligações em α -1,6, resultando em pontos de ramificação.

Uma de suas características mais interessantes, a gelatinização, está relacionado dentre outros fatores – cristalinidade, tamanho e estrutura do grânulo de amido – com a proporção de amilose e amilopectina presentes (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008).

O amido é um material semicristalino, ou seja, possui em seus grânulos regiões cristalinas e amorfas. As regiões cristalinas apresentam principalmente amilopectina com pontos de união por ligações de hidrogênio formando cristalitos, que se desemaranham durante o processo de gelatinização. Já a região amorfa é composta principalmente pela amilose e por ramificações da amilopectina (RATNAYAKE; JACKSON, 2006). A Figura 2 mostra a representação esquemática da organização das cadeias de amilopectina a qual é constituída de regiões cristalinas e amorfas.

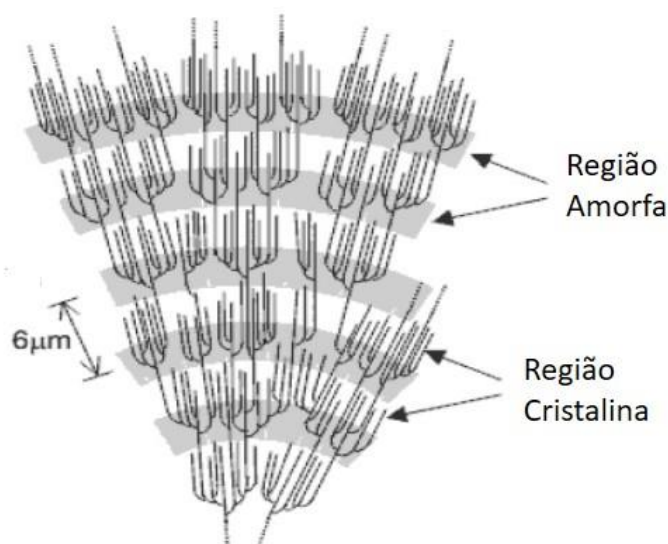


Figura 2 – Representação da amilopectina em regiões cristalina e amorfa
Fonte: DENARDIN; SILVA, 2009

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria, mas com o aquecimento tem-se uma perturbação de sua estrutura cristalina causada pela absorção de água

e posterior inchamento da porção amorfa (RATNAYAKE; JACKSON, 2006). Essa perturbação irá ocasionar a perda da birrefringência marcando assim sua gelatinização.

Em solução aquosa, o amido, quando observado em microscópio de luz polarizada apresenta a orientação radial de suas moléculas e um hilo (centro original de crescimento do grânulo) conforme o representado na Figura 3 (DENARDIN; SILVA, 2009). Essa conformação é denominada “Cruz de Malta” e com a perda da birrefringência do amido durante a gelatinização, essa estrutura não é mais visível. A temperatura em que se tem a perda da birrefringência é conhecida como temperatura de gelatinização e é variável de acordo com a fonte botânica do amido.

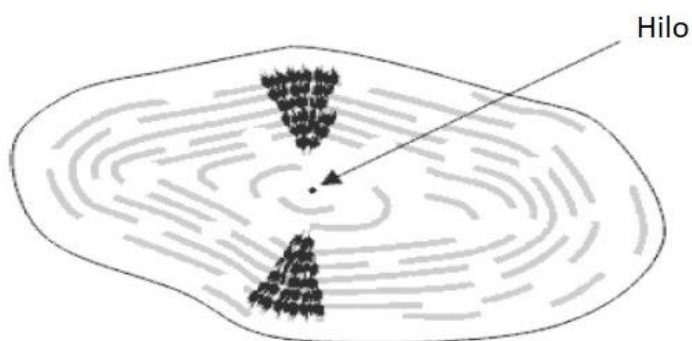


Figura 3 – Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo.

Fonte: Autoria Própria

O aquecimento progressivo para além da temperatura de gelatinização irá provocar a fusão dos cristalitos, aumentando a mobilidade das cadeias e promovendo a separação completa da amilose e amilopectina (RATNAYAKE; JACKSON, 2006), com isso, o rompimento dos grânulos dando a suspensão um comportamento pastoso.

O amido tem sido muito investigado para desenvolver filmes biodegradáveis devido a sua capacidade de formar uma matriz contínua e por ser oriundo de uma fonte renovável. Entretanto, esses filmes apresentam desvantagens como caráter fortemente hidrofílico e propriedades mecânicas inferiores a dos filmes sintéticos (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011).

Geralmente, recorre-se a duas abordagens para mitigar esses problemas: modificação do amido ou o uso de amido na forma de blendas com outros polímeros. A modificação do amido, principalmente, sua reticulação tem sido há muito tempo estudada para melhorar suas propriedades mecânicas e diminuir a sensibilidade do polissacarídeo a água (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011).

Em se tratando de blendas poliméricas, os polímeros sintéticos são geralmente hidrofóbicos e apresentam baixa miscibilidade no amido, o que resulta em filmes com propriedades mecânicas inferiores. Logo, costuma-se utilizar fibras naturais como reforço para a matriz polimérica, sendo as de carboximetilcelulose (CMC) as mais utilizadas.

3.5 CARBOXIMETILCELULOSE (CMC)

A carboximetilcelulose é um polímero aniônico derivado da celulose e que é usualmente utilizada em sua forma de sal de sódio (Figura 4).

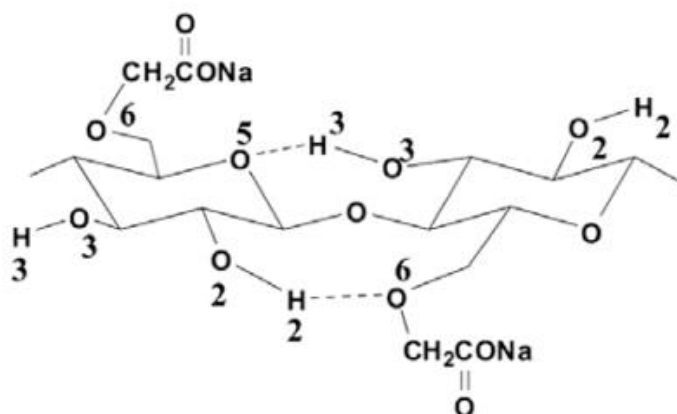


Figura 4 – Representação esquemática da carboximetilcelulose sódica

Fonte: LI; SUN; WU, 2009.

Devido a propriedades como habilidade de formar filme e retenção de água o CMC é amplamente utilizado em diversos setores industriais: alimentício, produção de papel, cosméticos, fármacos e tintas (LI; SUN; WU 2009).

Recentemente, o CMC tem sido estudado para aplicações na engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos e em blendas poliméricas (LI; SUN; WU 2009).

3.6 ARGILA

É difícil definir de forma precisa o que são argilas, todavia elas são comumente tidas como materiais de ocorrência natural terrosa, que adquirem certa plasticidade quando umedecidos com água. Elas são formadas por argilominerais, além de matéria orgânica solúvel, sais solúveis e outros minerais residuais (GUGGENHEIM; MARTIN, 1995).

Da mesma forma, é igualmente complexo definir o que é um argilomineral. Guggenheim e Martin (1995) definem esse termo como sendo minerais filossilicatos enquanto outros pesquisadores definem argilominerais como sendo minerais que impactam na plasticidade de uma argila e que tendem a endurecer sob aquecimento ou secagem.

Os principais fatores que influenciam as propriedades das argilas são: composição mineralógica dos argilominerais e as distribuições granulométricas de suas partículas, capacidade de troca catiônica e sais presentes, além do teor e comportamento da fração orgânica (BARBOSA *et al*, 2006, p.264).

Os filossilicatos se apresentam como camadas tetraédricas e camadas octaédricas sobrepostas. Cada tetraedro consiste de um cátion T, coordenado por quatro átomos de oxigênio, sendo ligados ao tetraedro adjacente através de três vértices (os oxigênios basais O_b na Figura 5). O outro oxigênio, denominado de oxigênio apical, O_a , conecta esta camada com a camada octaédrica (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

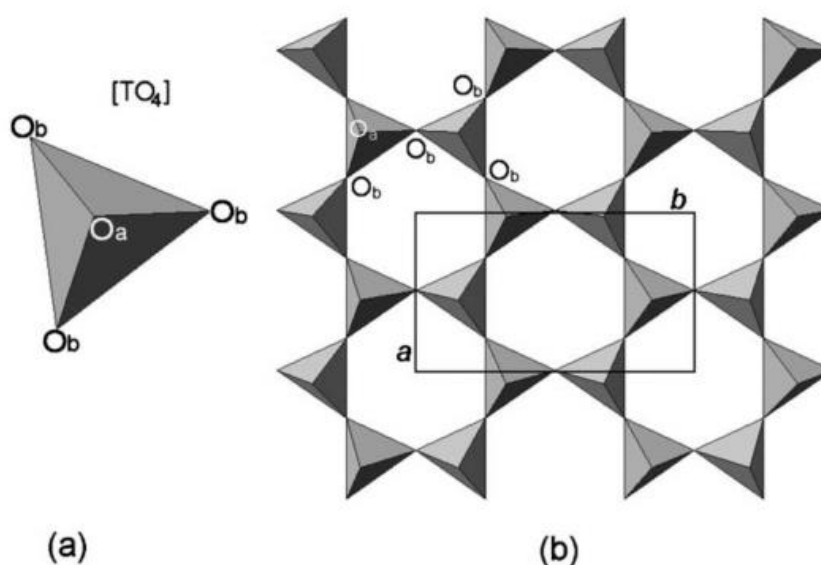


Figura 5 (a) Estrutura tetragonal [TO₄] (b) Camada tetragonal, em que oxigênio apical (O_a) refere-se ao oxigênio ligado à camada octaédrica e oxigênio basal (O_b)
Fonte: Brigatti; Galan; Theng (2006)

Nas camadas octaédricas, a união entre um octaedro M e outro adjacente ocorre através de arestas compartilhadas. Alguns cátions tetraédricos comuns são: Si⁴⁺, Al³⁺ e Fe³⁺, enquanto cátions octaédricos mais comuns são Li⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, V³⁺, Cr³⁺ e Ti⁴⁺ (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). A estrutura dessa camada é apresentada na Figura 6 abaixo.

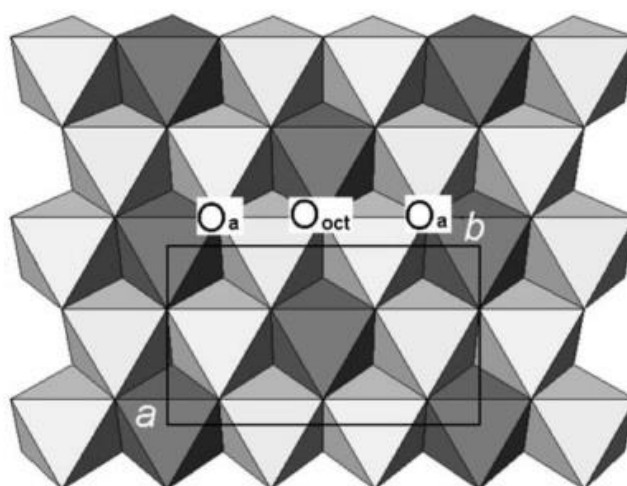


Figura 6 – Camada octaédrica em que a e b referem-se aos parâmetros de rede da célula unitárias e O_{oct} são a posição aniônica octaédrica (OH, F, Cl, O)
Fonte: Brigatti; Galan; Theng (2006)

Assim como na camada tetraédrica, a conexão com as camadas adjacentes acontece através de átomos de oxigênios (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006, p.19-20).

3.6.1 Classificação

Em geral, os argilominerais são classificados de acordo com o número e o arranjo de camadas tetraédricas e octaédricas em sua estrutura básica. A estrutura desses dois grupos, que posteriormente são subdivididos em outros grupos de acordo com a carga da rede, pode ser observada na Figura 7 (BARTON; KARATHANASIS, 2002).

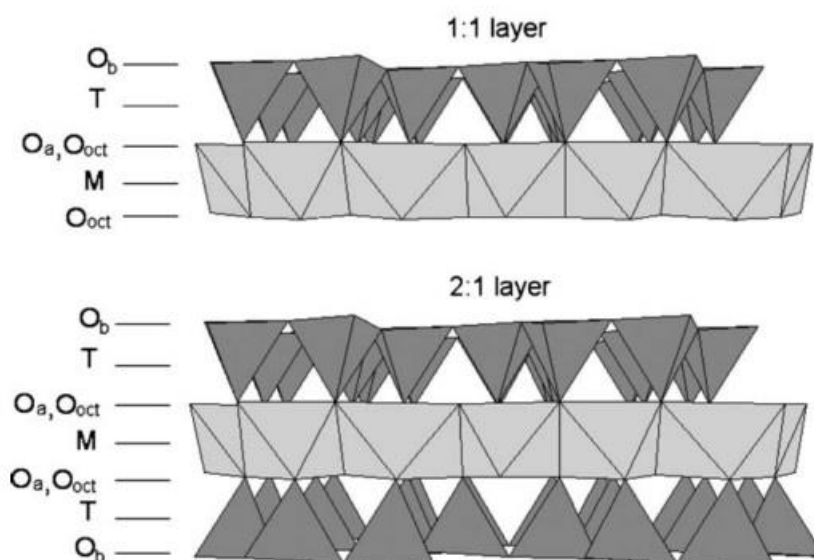


Figura 7 – Estruturas dos dois principais grupos de argilas lamelares 1:1 e 2:1. Em que T e M são, respectivamente, o cátion da camada tetraédrica e da octaédrica.

Fonte: Barton; Karathanasis (2002)

Os dois grupos principais são o grupo 1:1 e o 2:1. O primeiro como pode-se deduzir pelo nome é caracterizado por apresentar uma camada tetraédrica ligada a outra octaédrica, sendo representado pelo grupo Caulim. A caulinita é o mineral mais comum desse grupo, exibindo Al^{3+} octaédrico e Si^{4+} tetraédrico. A substituição isomórfica desses dois cátions nesse grupo é insignificante, portanto solos ricos

desse material apresentam uma pequena absorção de cátions e baixa fertilidade (BARTON; KARATHANASIS, 2002).

O outro grupo de argilominerais é caracterizado por uma estrutura em camadas, na qual uma camada octaédrica se encontra entre duas camadas tetraédricas. E são representantes desse grupo: as esmectitas, a mica e o grupo da vermiculita.

Entretanto os grupos de argilominerais não se encontram isolados no solo, pelo contrário, o que ocorre é uma mistura complexa de diferentes argilominerais, múltiplas fases estruturais e combinações de composições diferentes. Sabe-se que também pode-se haver sequências de camadas alternadas empilhadas regularmente ou não de diferentes tipos de argila em uma estrutura cristalina, as quais são chamadas de argilas de camada mista (BARTON; KARATHANASIS, 2002).

3.7 COMPÓSITOS

Quando uma aplicação exige uma combinação não usual de propriedades, que não podem ser atendidas por cerâmicas, polímeros ou metais individualmente, a resposta pode ser uma ação conjunta de materiais, ou seja um material compósito. Um compósito pode ser definido como um material multifásico que possui uma combinação das propriedades dos materiais que os compõem.

Muitos desses materiais são compostos apenas por duas fases: uma é denominada matriz a qual é contínua e envolve a segunda fase conhecida como fase dispersa. As propriedades dos compósitos dependem da razão entre essas fases, de suas propriedades e da geometria da fase dispersa como, por exemplo, forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas (CALLISTER Jr., 2008).

Um esquema simples de classificação desses materiais está mostrado na Figura 8, e apresenta três divisões principais: compósitos reforçados com fibras, compósitos reforçados com partículas e compósitos estruturais.



Figura 8 – Esquema de classificação simples de compósitos

Fonte: Autoria Própria

Como visto na Figura 8, compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão são subdivisões de compósitos reforçados com partículas. A diferença entre as duas é que no caso de partículas grandes, a interação matriz-reforço não pode ser tratada em nível atômico ou molecular, mas sim empregando a mecânica do contínuo. Essas partículas tendem a restringir o movimento da matriz em suas vizinhanças sendo que esta transfere parte da tensão aplicada para as partículas (CALLISTER Jr., 2008).

No caso dos compósitos reforçados por dispersão, as partículas tendem a ser bem menores, entre 10 e 100 nm, e as interações partícula-matriz levam a um aumento da resistência e ocorrem em nível molecular (CALLISTER Jr., 2008).

3.7.1 Compósitos Argila/Amido e Compósitos Amido/CMC

Compósitos amido/argila são comumente estudados devido à alta disponibilidade, baixo custo, melhora significativa de propriedades e fácil processamento. O estado de dispersão dos argilominerais na matriz polimérica depende das condições de preparação e da afinidade entre a matriz e as camadas dos argilominerais (GARCÍA, N. L. et al, 2015). As propriedades apresentadas pelo compósito como resistência a tração, alongação até ruptura e permeabilidade ao vapor de água resultante serão dependentes dentre outros fatores desse estado de dispersão.

Carboximetilcelulose é frequentemente utilizada como preenchimento em compósitos biodegradáveis devido à compatibilidade química entre o amido e CMC resultando em uma boa interação entre os dois materiais. Isso leva a um aumento na resistência a umidade (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram preparados a partir de amido solúvel (Dinâmica, P.A), carboximetilcelulose sódica (Sigma Aldrich), glicerol (Biotec), argila (proveniente do Sudoeste Paulista, previamente peneirada em peneira 400 mesh) e água destilada. Com esses materiais foram produzidos 3 amostras diferentes de filmes argila/amido/CMC para posterior caracterização. Ainda investigou-se o comportamento de uma amostra 0 (sem adição de CMC e argila) para efeito comparativo.

A Tabela 2 apresenta as quantidades dos componentes de cada amostra de filme preparado em 100 mL de água destilada.

Tabela 2 – Quantidade de componentes de cada amostra

	Amostra 0	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Amido	5g	5g	5g	5g
CMC	0% m/m_{amido}	12% m/m_{amido}	12% m/m_{amido}	12% m/m_{amido}
Glicerol	2mL	2mL	2mL	2mL
Argila	0% m/m_{amido}	0% m/m_{amido}	8% m/m_{amido}	15% m/m_{amido}

Fonte: Autoria Própria

O processo de obtenção do filme começa com a dissolução do CMC em 75 mL de água destilada a 65 °C e sob agitação de 500 rpm em um agitador magnético (DragonLab, MS7-H550-Pro). Simultaneamente, para as amostras 2 e 3, as massas de argila correspondentes foram mantidas sob agitação constante a 65 °C por 1 hora em uma suspensão com 25 mL de água.

Posteriormente, ao CMC foram adicionados o amido e o glicerol. A suspensão foi mantida em agitação por mais 50 minutos no caso da amostra 1 e 30 minutos para as amostras 2 e 3. Nessas duas amostras, a argila foi adicionada após esse tempo e a suspensão resultante foi, por sua vez, agitada por mais 20 minutos.

Para evitar a formação de bolhas, antes do *casting*, as amostras foram resfriadas em banho maria até 40 °C. Sendo posteriormente feito o *casting* em formas de teflon. As formas foram levadas a uma estufa (Sterelifer, CR/100) por 21 horas a 50 °C.

A Figura 9 apresenta esse processo de forma resumida.

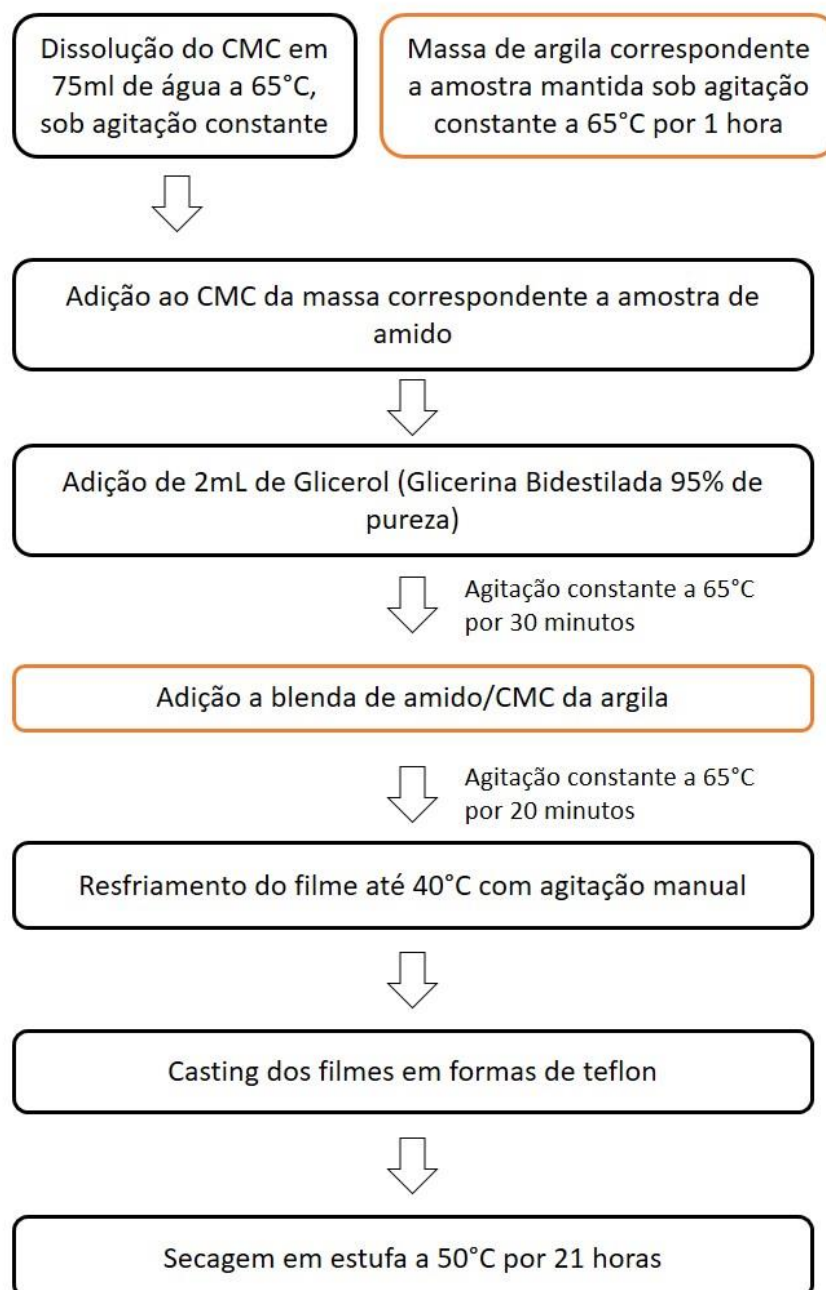


Figura 9 – Representação esquemática do processo de obtenção dos filmes de argila/amido/CMC
Fonte: Autoria Própria

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES FORMADORAS DE FILME

4.2.1 Caracterização reológica das suspensões formadoras de filme

As suspensões formadoras de filme foram caracterizadas reologicamente em um Reômetro Shimadzu TGA-51 (Figura 10) seguindo a metodologia proposta por (VASQUES, 2007) e com o auxílio da microscopia óptica, para estabelecer as condições de gelatinização das suspensões a serem utilizadas.

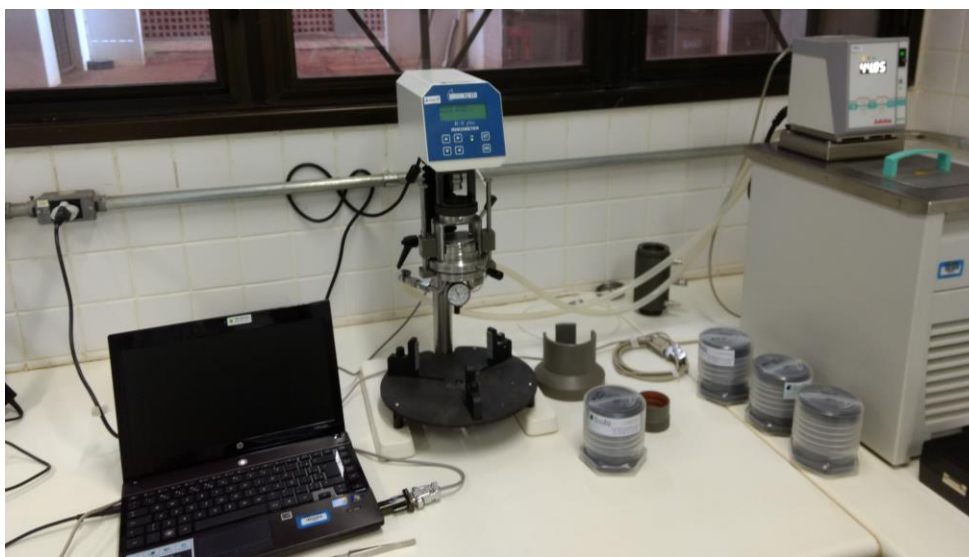


Figura 10 – Configuração do Reômetro para o ensaio das suspensões formadoras de filme
Autor: Aatoria Própria

Utilizou-se a configuração de taxa de cisalhamento controlada (CR) do reômetro com a geometria cone-placa (spindle C50-1/3). Com a aplicação de uma taxa constante de 150 s^{-1} por um período de 3750 s. O ensaio foi realizado com uma variação de temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ à $85 \text{ }^\circ\text{C}$, termostatizadas e esse aquecimento foi possível através do acoplamento de um banho termostático da marca Julabo.

4.2.2 Caracterização por microscopia óptica da suspensões formadoras de filme

As amostras foram preparadas para a obtenção de imagens em um Microscópio ótico da Zeiss, modelo Scope A1.

Primeiramente, as suspensões foram agitadas até temperaturas de aproximadamente 10 °C abaixo da temperatura de início da ruptura dos grânulos de amido e em seguida elas foram aquecidas até 10 °C acima desta temperatura de ruptura. Imagens foram obtidas das suspensões em ambas as temperaturas, além de uma imagem a temperatura ambiente.

As imagens foram trabalhadas em uma plataforma Photoshop online©. O tratamento de imagem consistiu na conversão da imagem para preto e branco, além de ajustes de contraste e brilho. As alterações permitiram uma melhor visualização dos grânulos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.3.1 Análise morfológica e inspeção visual

Na análise morfológica e inspeção visual observou-se a espessura, cor, transparência, odor e flexibilidade quando úmido e seco.

A espessura média foi medida com um micrômetro Zaas 02,001 (0-0,25mm) com resolução de 0,01 mm. As medidas foram realizadas em nove regiões diferentes de cada filme. A partir do cálculo do desvio padrão foi possível identificar a regularidade de espessura de cada filme.

4.3.2 Solubilidade em água

A solubilidade do filme foi determinada de acordo com uma adaptação à metodologia descrita por CASARIEGO *et al* (2009) e definida como sendo a

porcentagem de massa solubilizada em água após um período de 24 h de imersão. A massa a seco foi medida após a secagem de três quadrados de 2 cm de lado de cada composição dos filmes em um forno estufa a 105 °C por 24 h.

Os quadrados foram posteriormente imersos em 50 mL de água a temperatura ambiente por 24 h, sendo ocasionalmente agitados. Após essa etapa, os quadrados foram novamente secos em um forno estufa a 105° C por 24h para determinar a massa do filme que não foi solubilizada em água. A medida da solubilidade do filme foi determinada a partir da equação abaixo:

$$\%SOL = [(M_i - M_f) / M_i] \times 100 \quad (1)$$

Sendo que:

% SOL = percentual de massa do filme de amido/CMC/argila solubilizada em água

M_f = massa final das amostras

M_i = massa inicial das amostras

4.3.3 Absorção de umidade

A medida de absorção de umidade foi realizada de acordo com a metodologia descrita por (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011). Três quadrados de 2 cm de lado de cada formulação foram condicionados em um dessecador a 0% RH (sílica gel) por 24 h. Depois de pesados, eles foram condicionados em um dessecador a 55% RH (solução saturada de NaBr) a temperatura ambiente por 24h. Após esse segundo condicionamento, as amostras foram novamente pesadas e a absorção de umidade dos filmes foi calculada segundo a seguinte fórmula:

$$\%ABS = [(M_f - M_i) / M_i] \times 100 \quad (1)$$

Onde:

% ABS = percentual de absorção de umidade do filme de amido/CMC/argila

Mf = massa final das amostras

Mi = massa inicial das amostras

4.3.4 Permeabilidade a vapor de água

A permeabilidade a vapor de água do filme seguiu a metodologia descrita por Rigo (2006), nesse método uma célula de permeação é preenchida com o dessecante sílica gel previamente secado em estufa a 100 °C por 24 h. Esse sistema é então pesado.

Os filmes foram cortados e adaptados nas tampas dos recipientes. O recipiente é pesado novamente. As células de permeação foram colocadas em um dessecador com 200 mL de uma solução saturada de NaCl para criar um ambiente com 75% UR. O esquema dessa montagem é apresentado na Figura 11.

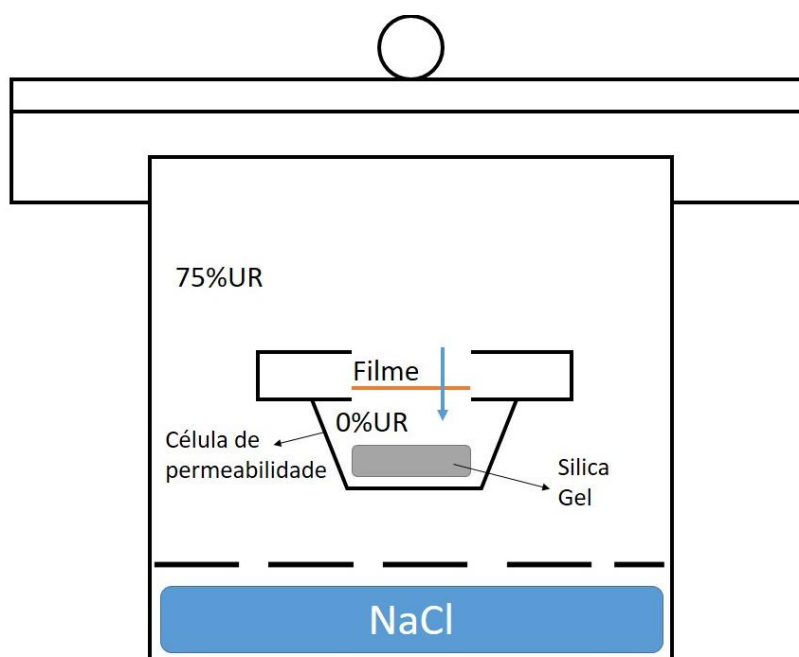


Figura 11 – Esquema de montagem para o ensaio de permeabilidade ao vapor de água
Fonte: Autoria Própria

Esses recipientes tiveram sua massa medida duas vezes por dia para determinar o ganho de massa (volume de água) durante esse período de tempo. Para calcular a taxa de permeabilidade ao vapor de água, ajustou-se a curva de

ganho de massa durante o período de observação e calculou-se o coeficiente angular de reta obtida. O valor obtido representa o ganho de massa de água média por hora, então essa perda é dividida pela área média dos filmes resultando na taxa de permeabilidade de vapor de água em g/m²h.

$$TPVA = \alpha \cdot (\text{Área})^{-1} \quad (3)$$

Onde:

TPVA = a taxa de permeabilidade ao vapor de água

α = coeficiente angular da curva ajustada de ganho de massa

Com o valor da taxa de permeabilidade ao vapor de água é possível encontrar o valor da permeabilidade ao vapor de água do filme.

$$PVA = TPVA \cdot X \cdot (\Delta p)^{-1} \quad (3)$$

Onde:

PVA = permeabilidade ao vapor de água

X = espessura média dos filmes

Δp = diferença das pressões de vapor dentro e fora da célula de permeabilidade

4.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento térmico dos filmes foi investigado via calorimetria diferencial de varredura em um aparelho da Shimadzu (DSC-60), sendo estabelecidas as seguintes condições de análise: aquecimento desde a temperatura ambiente até 500 °C, com uma taxa de 10 °C/min, uso de cadinho de alumínio, um cadinho vazio como referência e uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL/min e utilizando 5 mg de amostra.

4.3.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A influência da adição da argila na estabilidade térmica dos filmes foi analisada através da análise termogravimétrica (TGA) em um aparelho da marca Shimadzu (TGA-51). O aquecimento foi realizado desde a temperatura ambiente até 600 °C, com uma taxa de aquecimento 10°C/min e uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30mL/min em um cadinho de alumina.

4.3.7 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os filmes preparados foram analisados utilizando-se a espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio. A análise foi realizada empregando-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer (*Spectrum Two*) com o uso do acessório de reflectância total atenuada (ATR) equipado com um cristal (diamante). As amostras foram comprimidas com uma pressão controlada, aumentando o contato das mesmas com o cristal de diamante e conseqüentemente obtendo um espectro com maior qualidade. Os espectros foram realizados de 3 regiões de cada filme, sendo considerada como o espectro do filme, a média das três regiões analisadas.

4.3.8 Propriedades mecânicas: resistência à tração e alongação até ruptura

Para a determinação das propriedades mecânicas dos filmes, cortou-se corpos de provas de 10 mm de largura por 100 mm de comprimento (Figura 12) utilizando um cortador circular, uma régua e uma base de corte (Figura 13).



Figura 12- Filmes cortados para o ensaio
Fonte: Autoria Própria

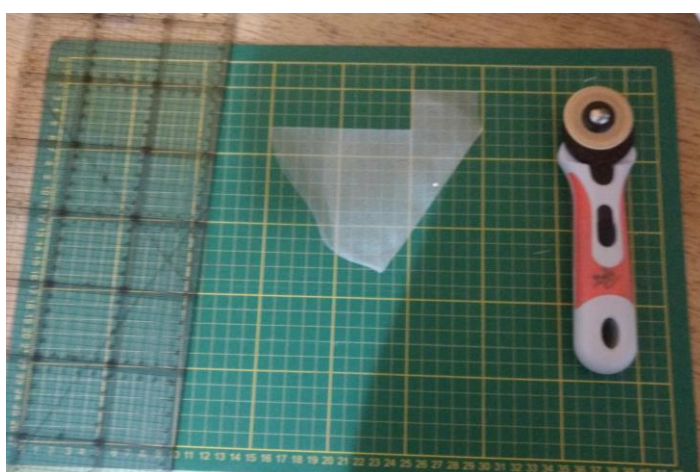


Figura 13 – Equipamento utilizado para o corte dos filmes
Autor: Autoria Própria

Os filmes foram condicionados anteriormente ao dia do ensaio em um dessecador a 55% RH (solução saturada de NaBr) e 23 °C por 5 dias. O limite de resistência à tração e a alongação até a ruptura desses filmes foram testados em um texturômetro (TA XT plus), no departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, conforme pode ser visto na Figura 14, com uma distância inicial entre as garras de 30 mm e uma velocidade de separação de 0,8 mm/s.

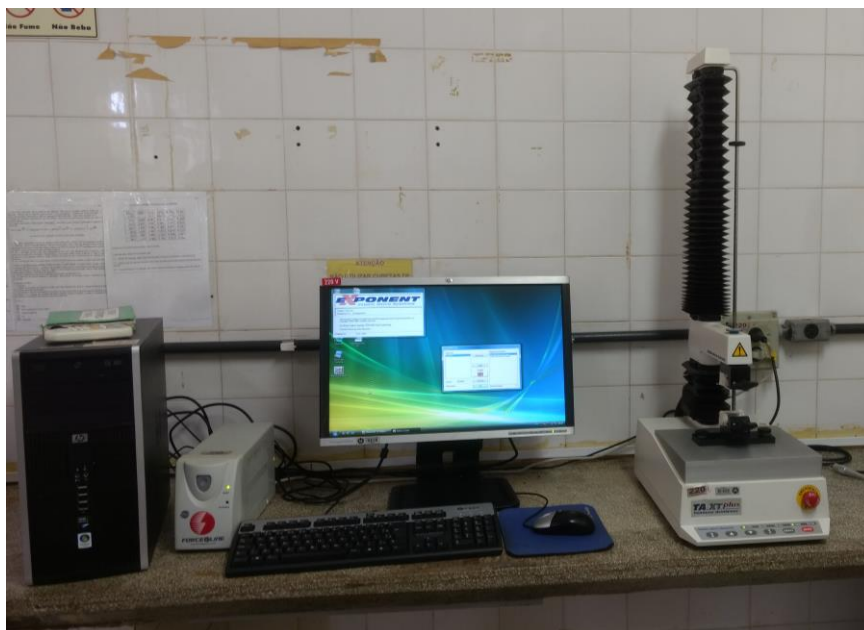


Figura 14 – Equipamento utilizado no ensaio das propriedades mecânicas dos filme
Fonte: Autoria Própria

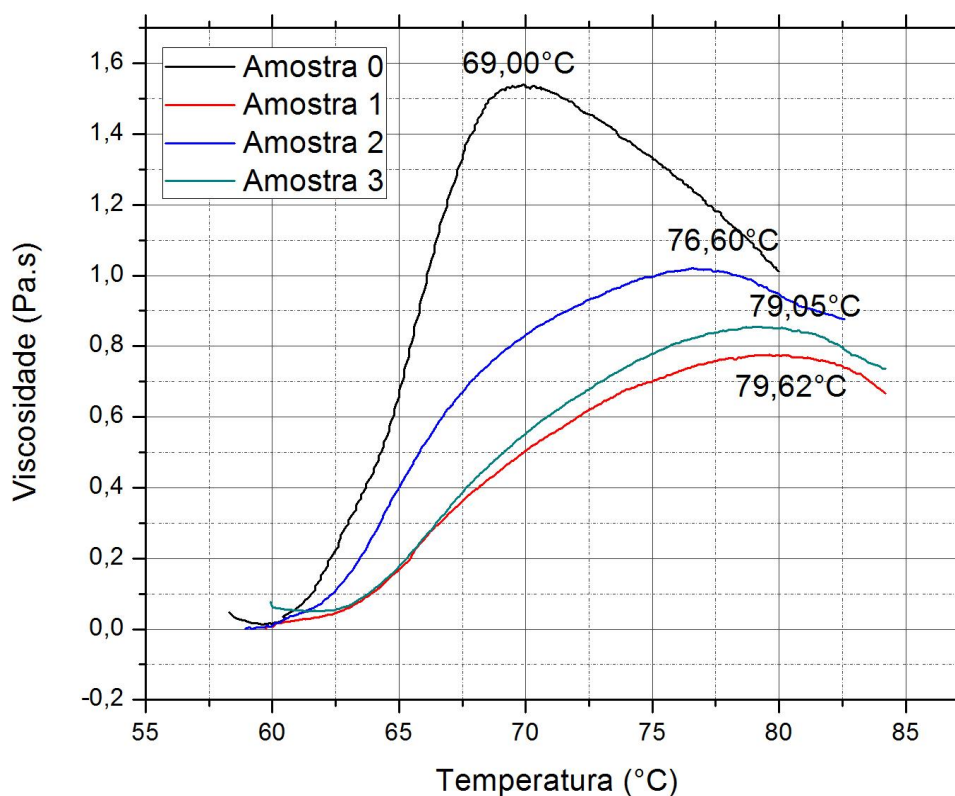
5 RESULTADOS

5.1 ENSAIOS REOLÓGICOS

O comportamento dos grânulos de amido dispersos em um meio aquoso foi estudado através de análise reológica e também por microscopia óptica. A combinação dessas análises permitiu identificar qual seria o método de preparação que promoveria a melhor gelatinização da suspensão formadora de filme.

O Gráfico 1 apresenta o comportamento reológico das suspensões de amido (amostras 0, 1, 2, e 3) durante o aquecimento a uma taxa de deformação constante.

Gráfico 1 - Perfil de viscosidade e temperatura de suspensões aquosas de amido: amostra 0 (sem adição de CMC ou argila), amostra 1 (12% m/m_{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila)



Fonte: Autorial Própria

Conforme observa-se nas curvas, as suspensões apresentam um crescimento repentino e contínuo da viscosidade logo no início do ensaio – a partir de temperaturas entre 60 e 63 °C - com o aumento progressivo da temperatura até

atingir um valor de viscosidade máxima em 69 °C (para a amostra 0), 79,6 °C (para a amostra 1), 76,6 °C (para a amostra 2) e 79 °C (para a amostra 3). Após esse ponto de viscosidade máxima, tem-se uma queda no valor de viscosidade com aumento de temperatura. Observa-se que as amostras 1,2 e 3, quando comparadas com a amostra 0 apresentam esse pico de viscosidade máxima deslocado de 69°C para 79,6 °C (amostra 1), 76,6 °C (amostra 2) e 79 °C (amostra 3).

Para analisar a influência efetiva da argila nesse comportamento de gelatinização de filmes de amido, duas novas suspensões foram preparadas exclusivamente para esse ensaio (amostras 4 e 5). Essas duas amostras não continham CMC e apresentavam composições conforme a Tabela 3.

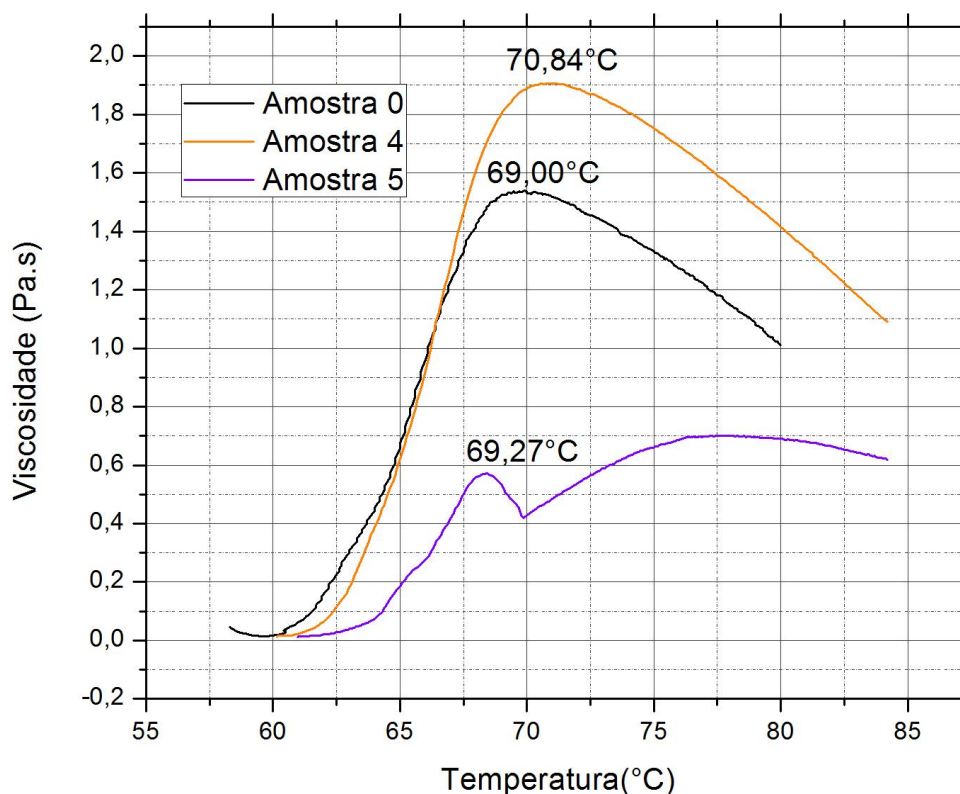
Tabela 3 – Quantidade de componentes das amostras 4 e 5

	Amostra 4	Amostra 5
Amido	5g	5g
CMC	0	0
Glicerol	2mL	2mL
Argila	8% m/m_{amido}	15% m/m_{amido}

Fonte: Autoria Própria

As curvas presentes no Gráfico 2, apresentam o comportamento reológico dessas outras 2 suspensões comparando-as também com o comportamento apresentado pela suspensão 0. As condições desse ensaio foram as mesmas do ensaio realizado com as demais suspensões.

Gráfico 2 - Perfil de viscosidade e temperatura de suspensões aquosas de amido: amostra 0 (sem adição de CMC ou argila), amostra 4 (8% m/m_{amido} de argila) e amostra 5 (15% m/m_{amido} de argila)



Fonte: Autoria Própria

Nesse gráfico observa-se que essas suspensões apresentam um comportamento semelhante as do Gráfico 1, ou seja, elas também possuem um crescimento contínuo da viscosidade com o aumento progressivo da temperatura até atingir um valor de viscosidade máxima em 69 °C (para a amostra 0), 70,84 °C (para a amostra 4) e 69,27 °C (para a amostra 5). Após esse ponto de viscosidade máxima, tem-se uma queda no valor de viscosidade com o aumento de temperatura.

O comportamento reológico observado em ambos os gráficos está relacionado com o intumescimento dos grânulos de amido e consequente gelatinização das suspensões. Dessa forma, as curvas apontam que os grânulos de amido intumescem até um valor máximo de viscosidade em uma certa temperatura, na qual, tem-se o rompimento desses grânulos com uma queda no valor da viscosidade e consequentemente a gelatinização completa do amido. Utilizou-se a microscopia óptica para confirmar o comportamento de intumescimento dos grânulos de amido.

Comparativamente, as amostras sem CMC não apresentaram um deslocamento significativo dos picos máximos de viscosidade. Entretanto, em ambos

os casos há um pequeno deslocamento da temperatura de gelatinização de 60 °C para a amostra 0 para valores até 2,5 °C maiores. Para esse comportamento LARA e SALCEDO (2016) apontam duas possíveis teorias: a primeira seria de que a interação amido e argila favoreceria a deposição desta na superfície dos grânulos de amido, diminuindo a eficiência do intumescimento do amido pela água e glicerol. A outra seria de que a argila apresenta uma afinidade com a água inibindo-a de penetrar nos grânulos de amido.

5.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

As imagens de microscopia óptica das suspensões formadoras de filme foram apresentadas nas Figura 15 e Figura 18. As imagens foram realizadas em três temperaturas diferentes para cada amostra: temperatura ambiente, abaixo da temperatura que apresentou a viscosidade máxima (observada nos gráficos obtidos com o reômetro) e acima desta temperatura de referência.

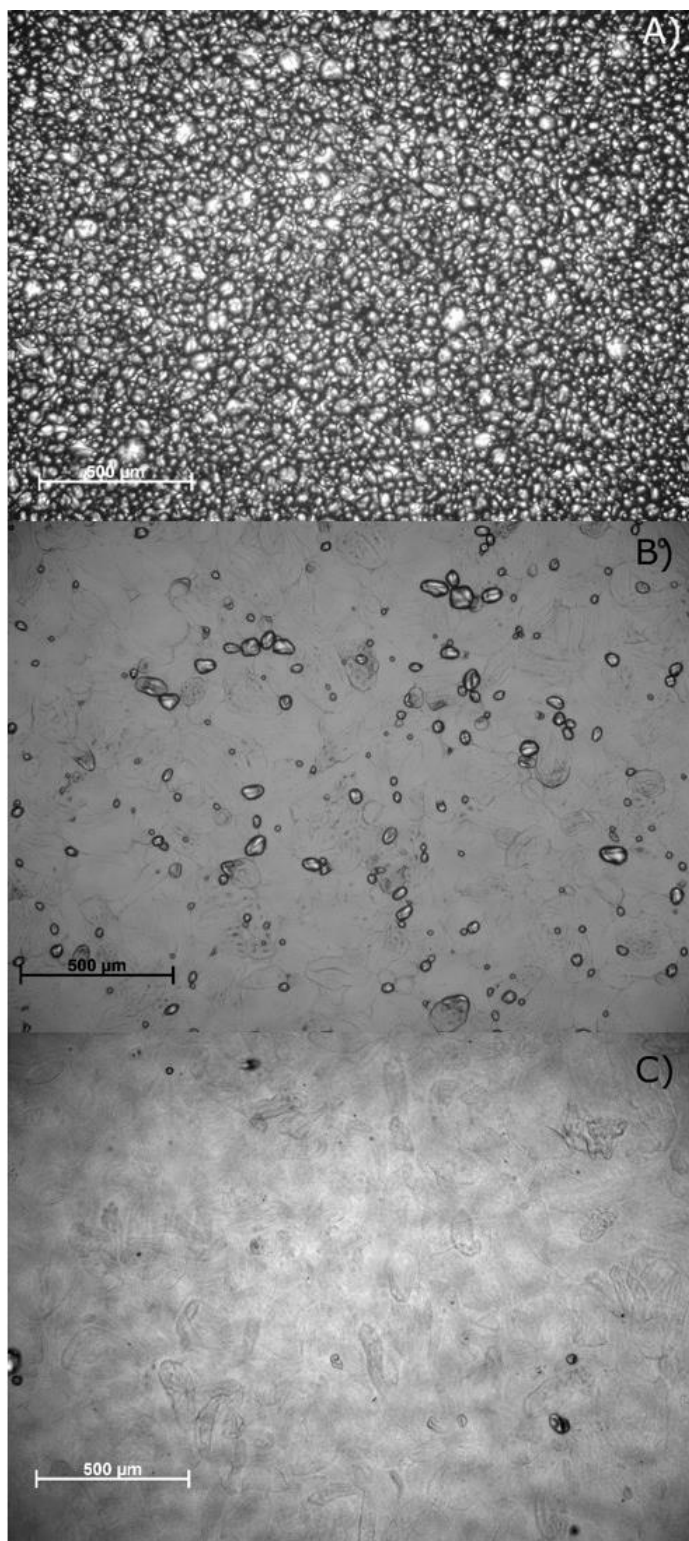


Figura 15 – Microscopia Óptica de Luz polarizada da amostra 0 (sem adição de CMC e argila) com ampliação de 50x em três temperaturas: a) temperatura ambiente, b) 59 °C e c) 79 °C
Fonte: Autoria Própria

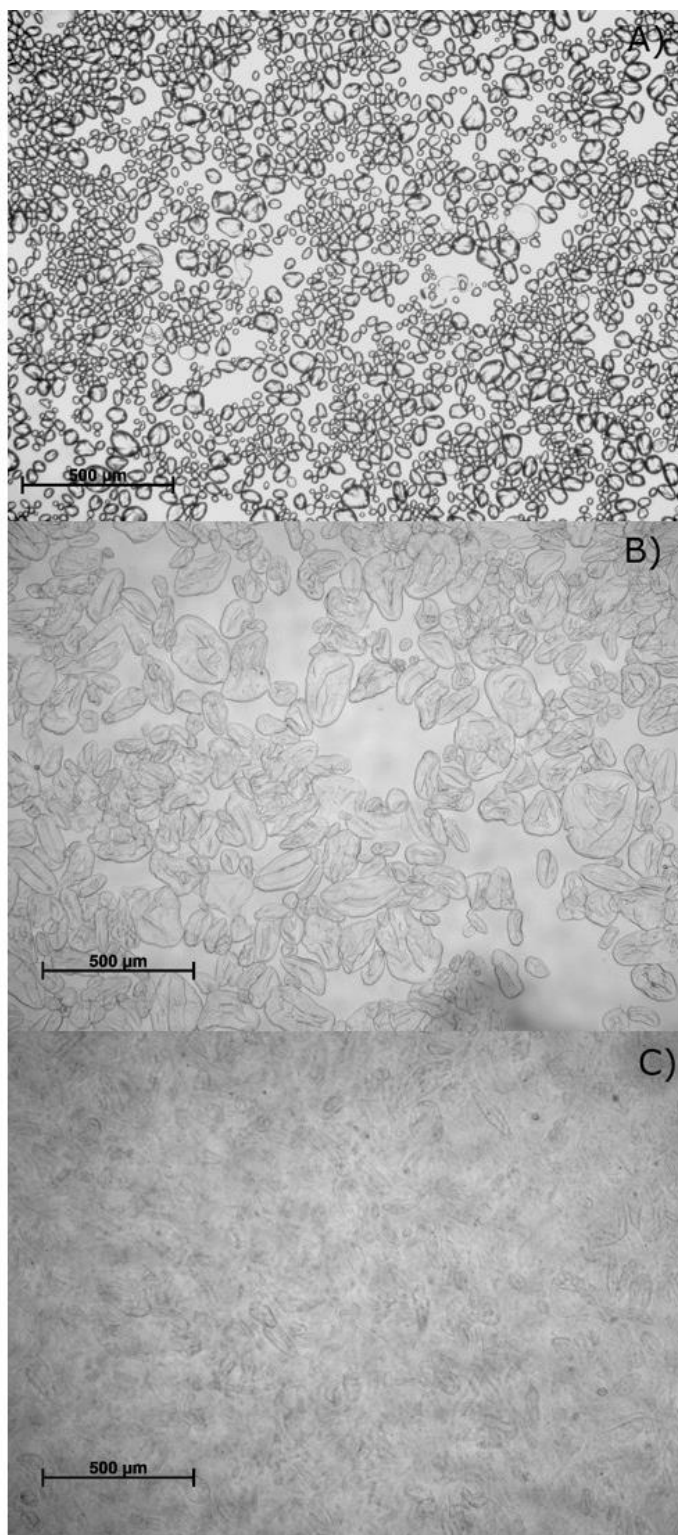


Figura 16 – Microscopia Óptica de Luz polarizada da amostra 1 (12% m/m_{amido} de CMC) com ampliação de 50x em três temperaturas: a) temperatura ambiente, b) 68 °C e c) 87 °C
Fonte: Autoria Própria

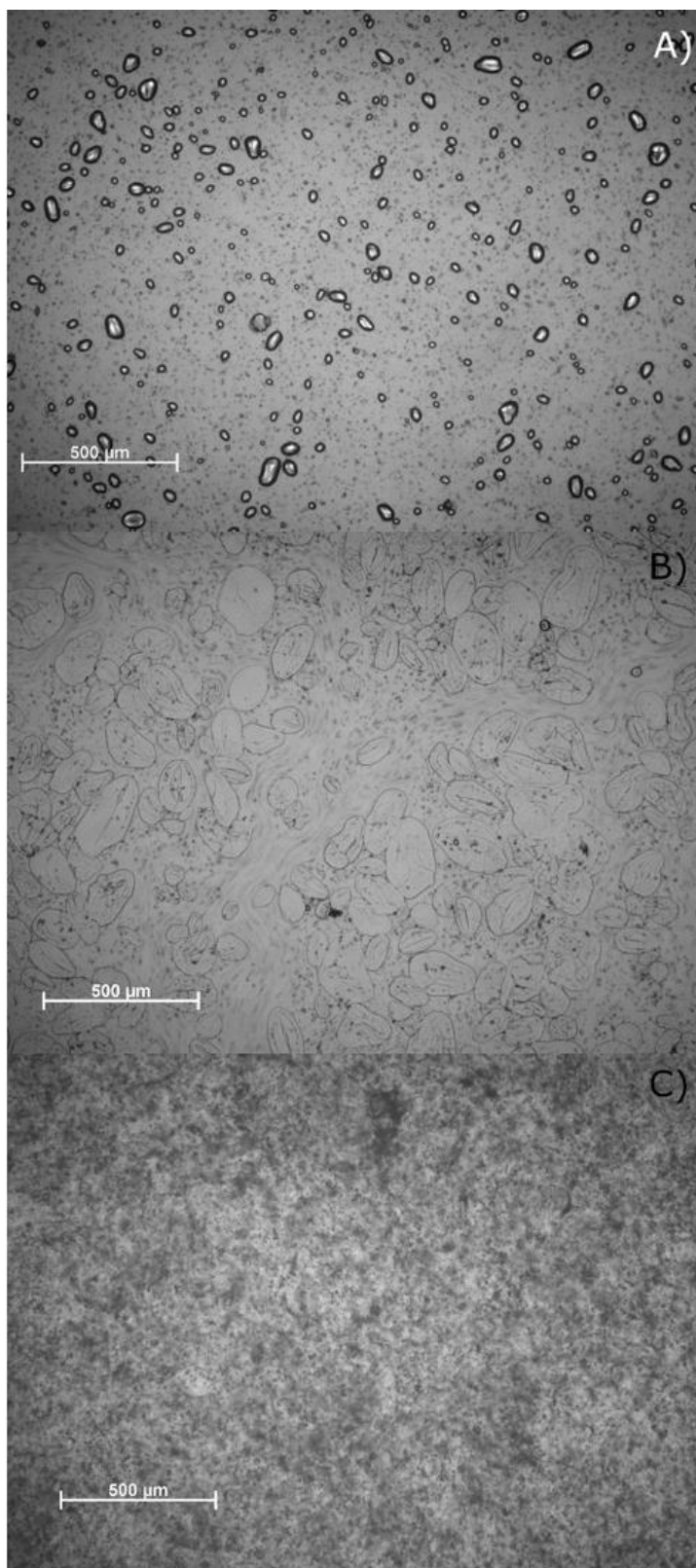


Figura 17 – Microscopia Óptica de Luz polarizada da amostra 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) com ampliação de 50x em três temperaturas: a) temperatura ambiente, b) 64 °C e c) 86 °C
Fonte: Autoria Própria

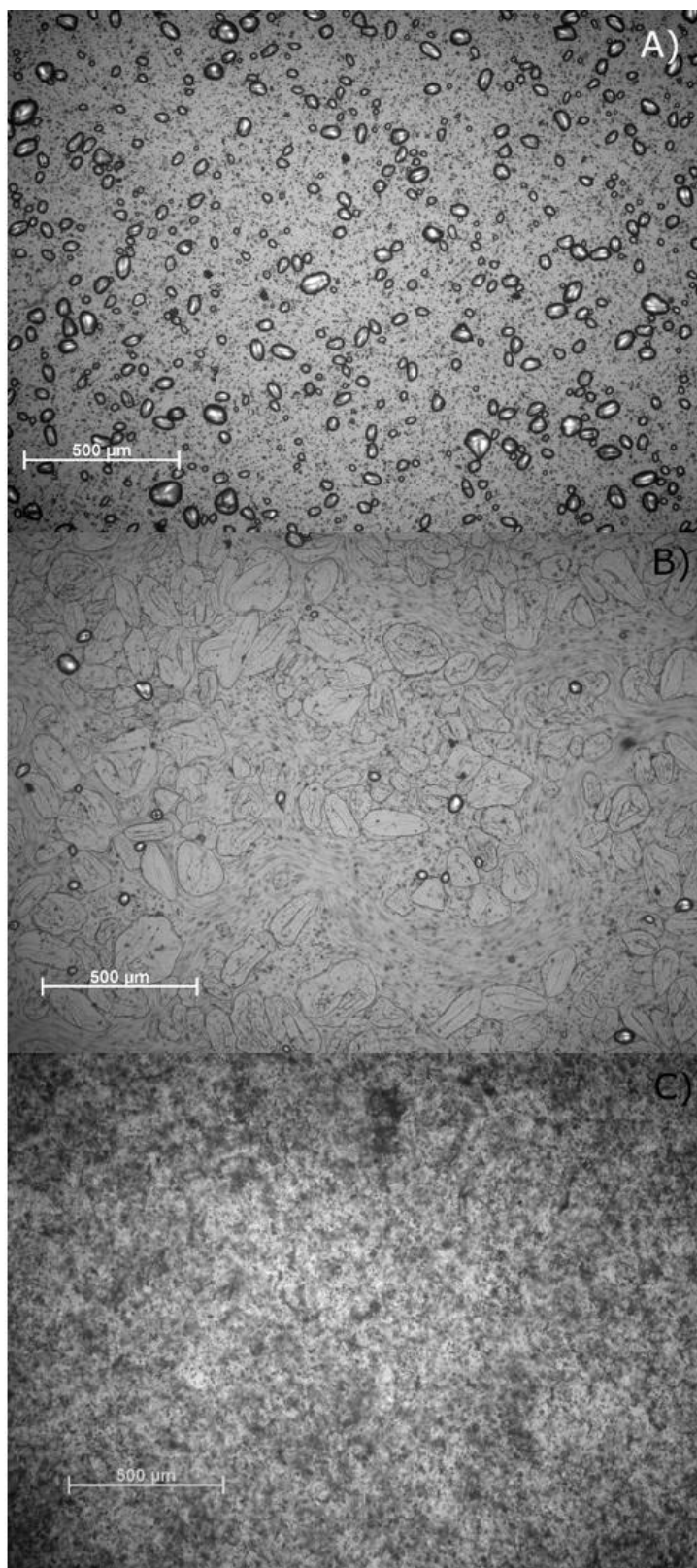


Figura 18 – Microscopia Óptica de Luz polarizada da amostra 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila) com ampliação de 50x em três temperaturas: a) temperatura ambiente, b) 64 °C e c) 88 °C
Fonte: Autoria Própria

As imagens confirmam o comportamento evidenciado nos ensaios reológicos. Nas Figuras 15 a 18 A, todas as suspensões estão à temperatura ambiente, sendo possível observar que os grânulos apresentam birrefringência e a estrutura conhecida como “Cruz de Malta”. Uma imagem ampliada da suspensão da Figura 15 A é apresentada na Figura 19.

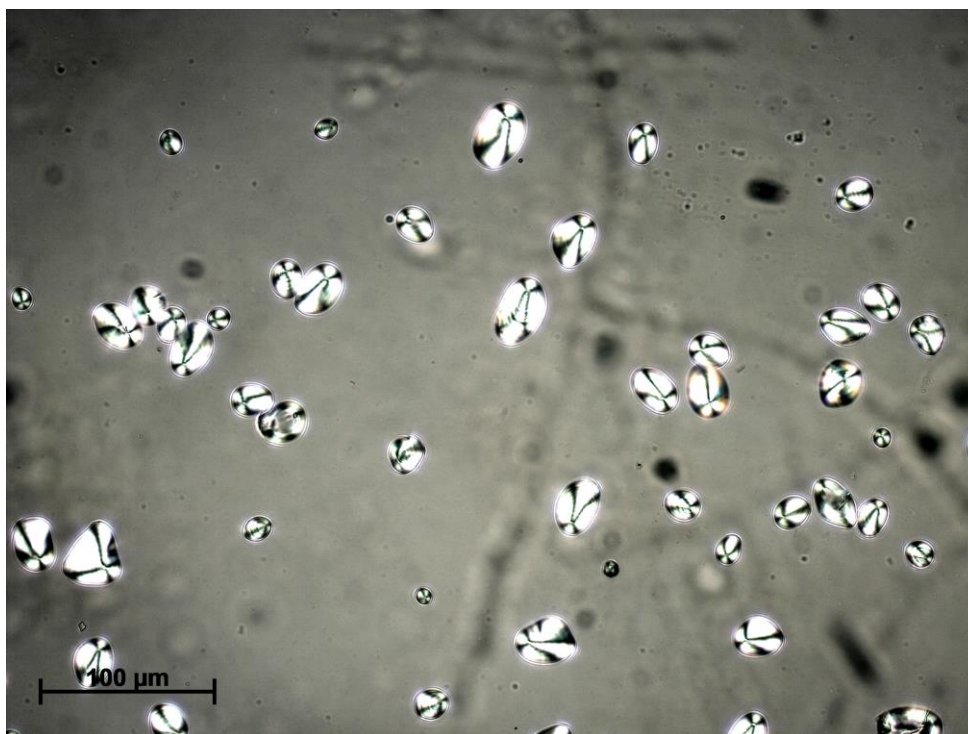


Figura 19 – Microscopia dos grânulos de amido evidenciando a estrutura “Cruz de Malta” (ampliação de 100x)
Fonte: Autoria Própria

Nas Figuras 15 a 18 B, os grânulos estão inchados e encontram-se gelatinizados. Isso é evidenciado pela perda da birrefringência (as imagens foram feitas com a mesma ampliação). Já nas Figuras 15 a 18 C, houve um inchamento dos grânulos acima do suportado por eles e ocasionando assim, sua ruptura.

5.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA E INSPEÇÃO VISUAL

A espessura de cada filme foi considerada como a média de 9 medidas feitas em regiões diferentes e a regularidade dos filmes foi analisada a partir do desvio padrão. A Tabela 4 apresenta o valor médio de espessura de cada filme.

Tabela 4 – Espessura média e desvio padrão da medida de cada filme preparado

	Espessura Média(mm)	Desvio Padrão (mm)
Filme 1 da Amostra 1	0,26	0,02
Filme 2 da Amostra 1	0,25	0,01
Filme 3 da Amostra 1	0,21	0,01
Filme 1 da Amostra 2	0,27	0,01
Filme 2 da Amostra 2	0,27	0,01
Filme 3 da Amostra 2	0,27	0,02
Filme 1 da Amostra 3	0,25	0,01
Filme 2 da Amostra 3	0,24	0,02
Filme 3 da Amostra 3	0,24	0,02

Fonte: Autoria Própria

Com base nas informações contidas na Tabela 4, observou-se que os filmes são regulares uma vez que apresentam um desvio padrão muito próximo ao valor de resolução do próprio micrômetro. Entretanto, os valores encontrados de espessura média dos filmes comparados entre si, apresentam um variação considerável. Isso comprova a dificuldade de se manter uma regularidade de espessura entre amostras de filme obtidas por *casting*. E foram feitas fotografias dos filmes obtidos, as quais estão apresentadas na Figura 20.

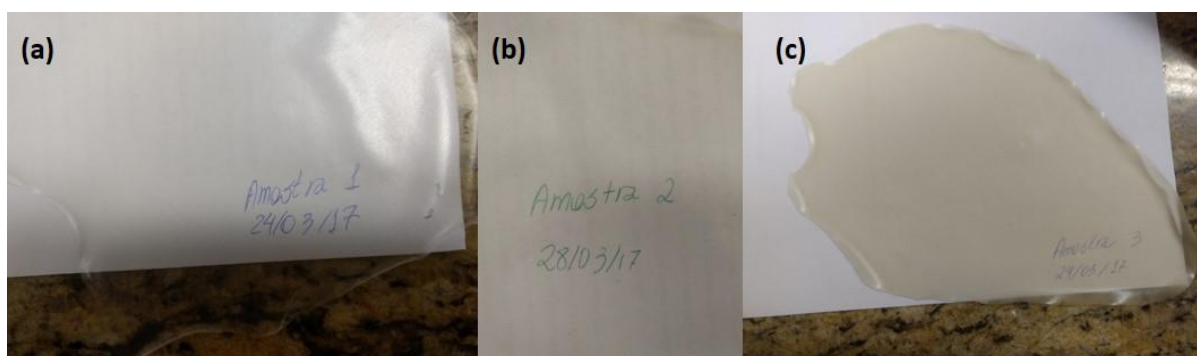


Figura 20 – Fotografias feitas para análise da transparência e coloração dos filmes: a) amostra 1 (12% m/m_{amido} de CMC) b) amostra 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e c) amostra 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila)

Fonte: Autoria Própria

Conforme pode-se observar na Figura 20, os filmes são transparentes, sendo que as amostras 2 e 3 apresentam uma leve tonalidade de bege devido à incorporação da argila, que também apresenta esta coloração.

Também foram feitas imagens em um estereoscópio (Physis) para averiguar a textura das superfícies dos filmes. Essas imagens foram compiladas na Figura 21.

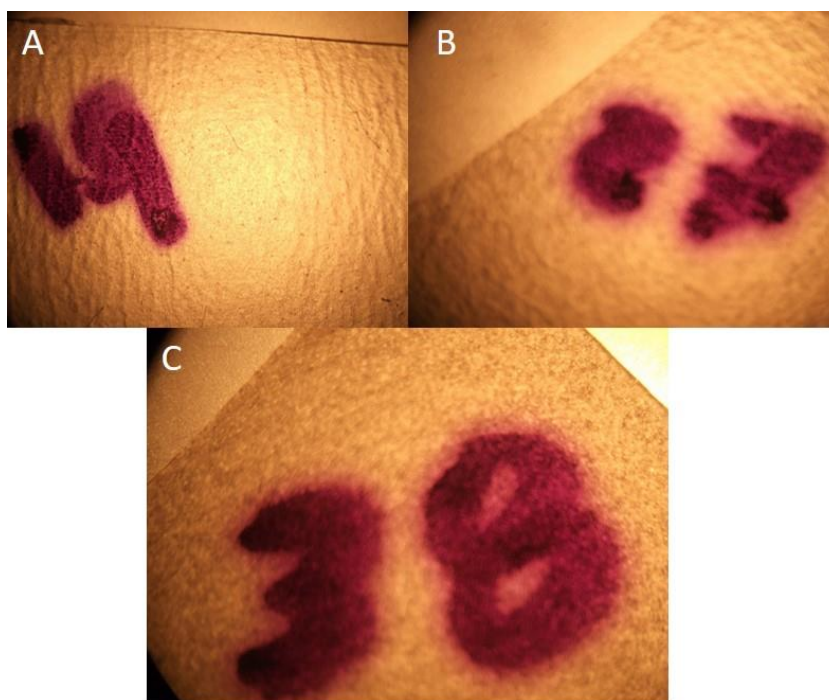


Figura 21 – Superfície dos filmes das três diferentes formulações: A) amostra 1(12% m/m_{amido} de CMC), B) amostra 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e C) amostra 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila)
Fonte: Autoria Própria

Como pode ser visto na Figura 21, a superfície dos filmes apresenta um aspecto rugoso, que não foi perceptível ao tato e nem a olho nu.

5.4 SOLUBILIDADE EM ÁGUA

Realizou-se um ensaio de solubilidade dos filmes em água para avaliar a influência da argila nessa propriedade. A Tabela 6 apresenta a absorção de umidade média das composições de filmes em porcentagem de massa.

Tabela 5 – Solubilidade média em água das três composições analisadas: amostra 1 (12% m/m_{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila)

Amostra	Solubilidade média em água (%)
1	22,90 ± 0,20
2	23,21 ± 0,08
3	20,84 ± 0,69

Fonte: Autoria Própria

Os valores de solubilidade encontrados foram próximos aos encontrados por GHANBARZADEH, ALMASI e ENTEZAMI (2011), sendo que esses autores não incorporaram argila em seus filmes. Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram que a incorporação da argila na matriz polimérica não prejudica essa propriedade. Houve uma pequena diferença – menor que 0,5% - entre as amostras 1 e 2 e uma redução de pouco mais que 1% entre as amostras 1 e 3.

5.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR UMIDADE

O ensaio foi realizado para determinar a influência da incorporação de argila na absorção de água por umidade dos filmes produzidos. A Tabela 6 apresenta a absorção de umidade média das composições de filmes em porcentagem de massa.

Tabela 6 – Absorção média de umidade das três composições analisadas: amostra 1 (12% m/m_{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila)

Amostra	Absorção média de umidade (%)
1	14,76 ± 0,33
2	15,49 ± 0,31
3	11,11 ± 0,57

Fonte: Autoria Própria

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6 notou-se que para uma concentração maior de argila incorporada houve um menor valor de absorção média de umidade. Entretanto, para uma concentração menor de argila, o valor encontrado para essa propriedade apresentou um pequeno aumento (menor que 1%).

Uma hipótese colocada nesse trabalho para explicar esse comportamento seria que houve uma grande interação entre argila/CMC e argila/amido com a adição de uma quantidade maior de argila através de ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila desses componentes.

5.6 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes diminuiu com a incorporação da argila em sua composição conforme pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 – Permeabilidade ao vapor de água das três composições analisadas: amostra 1 (12% m/m_{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila)

Amostra	Permeabilidade ao vapor de água x10 ⁻⁷ (g Pa ⁻¹ h ⁻¹ m ⁻¹)
1	14,23 ± 2,15
2	12,54 ± 0,25
3	8,56 ± 2,21
PVC comercial	0,18

Fonte: Henrique, Cereda e Sarmiento (2008) modificado

O menor valor encontrado foi de $8,56 \times 10^{-7} \text{ g Pa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-1}$ para a amostra 3, que continha o maior percentual de argila na composição dos filmes. A argila parece, então, ter atuado como uma barreira a passagem das moléculas de água através da espessura do filme.

O comportamento apresentado pelos filmes com a adição de argila está de acordo com os resultados observados por GHANBARZADEH, ALMASI e ENTEZAMI (2013). E segundo os autores está relacionado que após a incorporação de argila, há um aumento na tortuosidade do filme – razão entre o caminho real percorrido que um penetrante deve atravessar pela menor distância entre as duas faces de um filme através de sua espessura (PASSADOR et al., 2013.). Ou seja, as moléculas gasosas terão que percorrer um caminho muito maior para desviar da argila, quando comparado com o caminho a ser percorrido através da matriz polimérica.

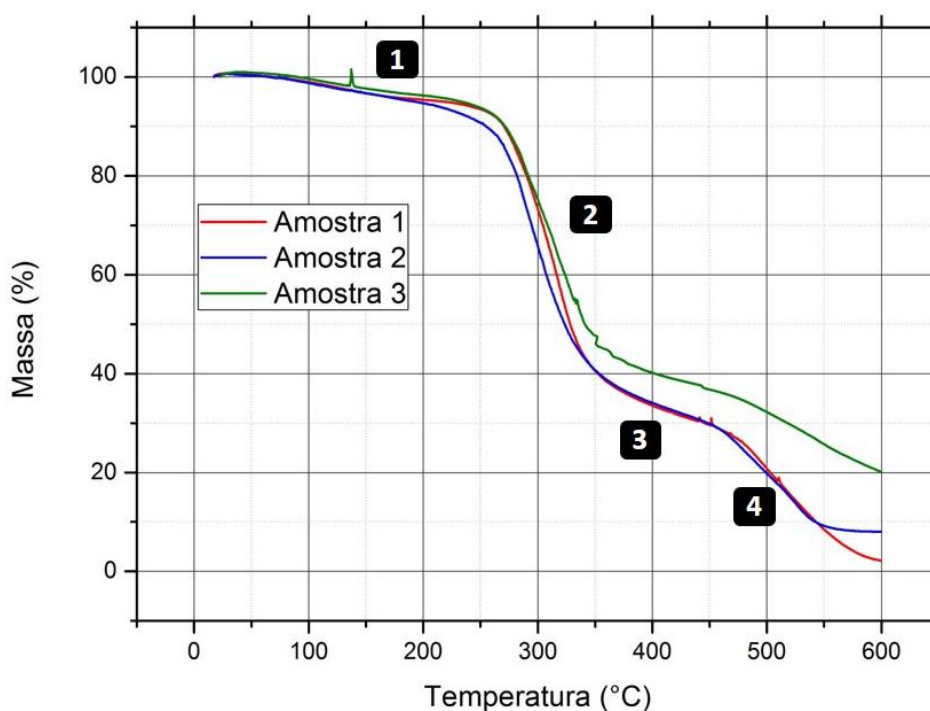
Outra explicação proposta pelos mesmos autores é de que a forte interação entre os grupamentos hidroxila da matriz polimérica com a argila levou a uma

redução da solubilidade em água. Ainda em relação aos filmes de caráter hidrofílico, a permeabilidade está relacionada com a difusividade e solubilidade da água nos filmes. Portanto, uma diminuição da solubilidade do filme em água levaria a uma redução de sua permeabilidade ao vapor.

5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O ensaio de análise termogravimétrica foi realizado para identificar a influência da argila na degradação térmica do filme. O Gráfico 3 apresenta o comportamento de degradação dos filmes de amido/CMC e os de amido/CMC/argila.

Gráfico 3 - Comportamento de degradação das amostras 1 (12% m/m_{amido} de CMC), 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila)



Fonte: Autoria Própria

Observando-se o Gráfico 3, pode-se concluir que há 4 estágios de degradação. Uma vez que as amostras ainda contêm uma pequena quantidade de água, o primeiro estágio (até 290 °C) representa a evaporação de água dos

componentes degradados, além da volatilização dos componentes mais facilmente degradáveis como o glicerol.

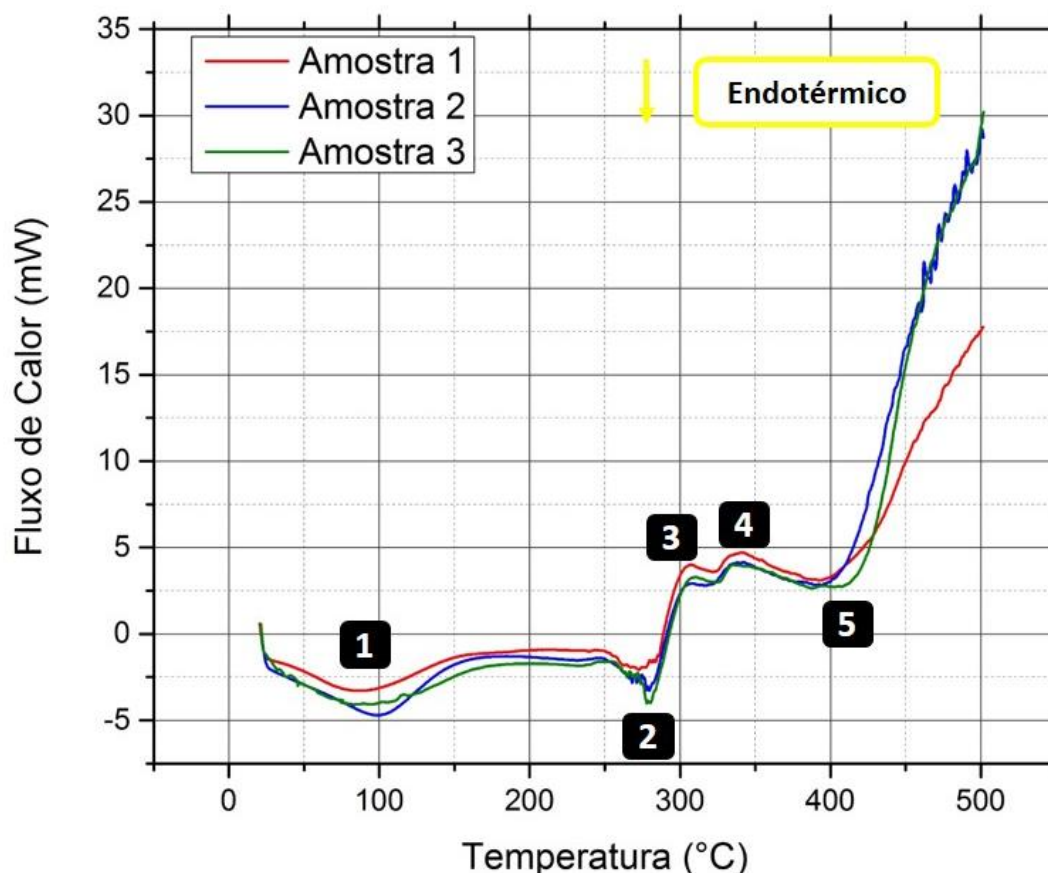
A degradação polimérica ocorre em três estágios: o estágio 2 (250 a 360 °C) apresenta a maior perda de massa e é predominantemente característica da despolimerização do amido e do CMC. Os estágios 3 (350 a 450 °C) e 4 (após 450 °C) também podem ser observado nas curvas com o aquecimento contínuo e estariam relacionados com a degradação oxidativa da matéria restante. Esse mesmo comportamento também foi descrito por TAGHIZADEH e SABOURI (2013).

A literatura aponta que tanto o amido, quanto o CMC, apresentam em sua curva de degradação apenas 3 estágios (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2010). Isso permite inferir que a divisão do último estágio em outros dois conforme é apresentado no trabalho, estaria relacionada com o fato dos filmes serem compostos por mais de uma matriz polimérica, com comportamentos de degradação distintos

5.8 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizado para investigar a estabilidade térmica apresentada durante o aquecimento dos filmes. O Gráfico 4 apresenta as curvas de fluxo de calor observado entre as amostras e uma panela vazia durante o aquecimento progressivo do sistema.

Gráfico 4 - Comportamento das amostras de 3 diferentes composições de filme durante o aquecimento do sistema 1 (12% m/m_{amido} de CMC), 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila).



Fonte: Autoria Própria

Observando o Gráfico 4 é possível identificar um evento 1 endotérmico a aproximadamente 100 °C, parece estar relacionado com a evaporação da água residual ainda absorvida pela amostra. Também pode-se observar um evento 2, observado por GHANBARZADEH, ALMASI e ENTEZAMI (2010), em torno de 270 °C e está relacionado com a fusão dos domínios cristalinos do amido e CMC.

Outros dois eventos de caráter exotérmico, 3 e 4, em aproximadamente 300 °C e 350 °C, também foram observados, e parecem estar relacionado principalmente com a despolimerização do amido (evento 3) e do CMC (evento 4) e sua degradação com a formação de produtos voláteis de baixa massa molecular (CO e CO₂).

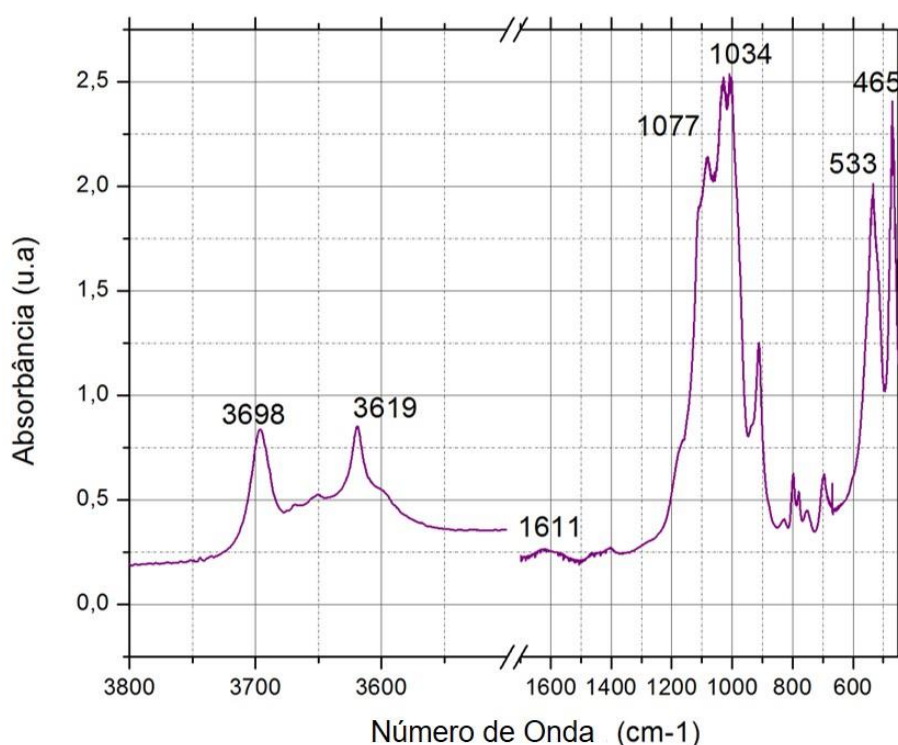
Esses fenômenos também foram observados por GHANBARZADEH, ALMASI e ENTEZAMI (2010) e NASCIMENTO et al (2013). Um quinto evento foi observado por FRANCO (2009) na temperatura de 400 °C (e que teve início em

torno de 330°C), e segundo FRANCO (2009), esse evento estaria relacionado com à degradação oxidativa devido à carbonização do material analisado.

5.9 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO

No Gráfico 5 abaixo apresenta-se algumas regiões relevantes do espectro infravermelho da argila dispersa no filme.

Gráfico 5 - Espectro de Infravermelho da Argila utilizada



Fonte: Autoria própria

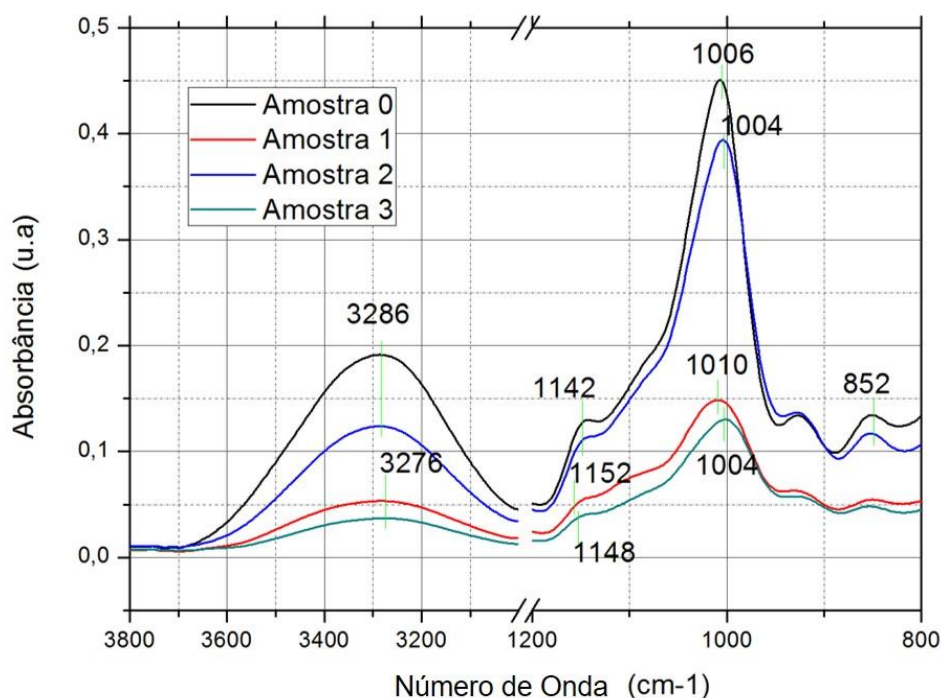
Os picos em 3698 e 3619 cm^{-1} indicam a presença de uma quantidade considerável de grupamentos OH^- . O primeiro estaria relacionado, segundo FARMER e RUSSELL (1967), com a vibração de estiramento de OH^- livres coordenados perpendicularmente as camadas da argila, enquanto o segundo estaria relacionado a grupamentos OH^- internos da estrutura da argila.

As vibrações de estiramento Si-O-Si, ainda segundo FARMER e RUSSELL (1967), no talco apresentam um pico único próximo a 1020cm^{-1} , mas em argilas da série dioctaedral, devido a distorções da camada tetraedral tem-se a formação de

outro pico próximo a 1100cm^{-1} . Esse comportamento é observado no espectro da argila utilizada desse trabalho.

O Gráfico 6 apresenta os espectros no infravermelho das amostras de filme obtidas.

Gráfico 6 - Espectro de Infravermelho dos filmes de amido: amostra 0 (sem adição de CMC ou argila), amostra 1 (12% m/m_{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila)



Fonte: Autoria Própria

Como pode-se observar na região de vibração de estiramento do OH^- , entre 3000 e 3600cm^{-1} , há uma diminuição da intensidade quando se compara a amostra 3 com a amostra 1. Esse comportamento estaria relacionado com uma maior interação entre as cadeias de amido e a argila através de ligações de hidrogênio.

Isso pode indicar que nesse compósito houve a quebra de ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido e a formação de novas ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila presentes na argila com os grupos hidroxila presentes no polímero (SLAVUTSKY; BERTUZZI; ARMADA, 2012).

A região entre 1200 e 800cm^{-1} está relacionada com o estiramento de CO (ligação simples) e CC (ligação simples) presentes na matriz polimérica, que sofre influência também da presença da argila.

5.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ELONGAÇÃO ATÉ RUPTURA

Antes da realização do ensaio, o condicionamento dos filmes foi avaliado através da realização de medidas de atividade aquosa do filme e da solução salina utilizada para condicioná-los. Essas medidas foram realizadas em um medidor de atividade aquosa da Dew Point série Aqualab modelo 4TEV (Figura 22) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

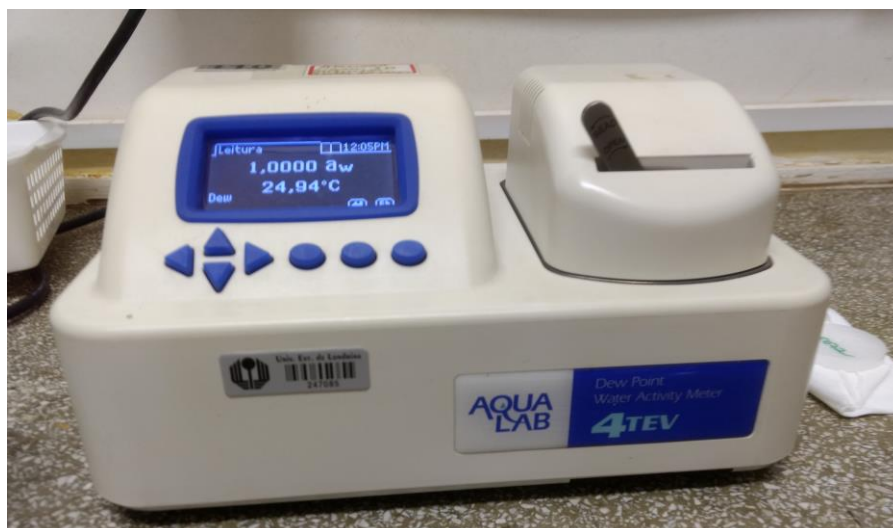


Figura 22 – Medidor de atividade aquosa
Autor: Aatoria Própria

As medidas foram de 0,6072 a_w (atividade aquosa) para o filme e 0,6093 a_w para a solução salina. Os valores próximos dos diversos filmes investigados e da solução salina indicam que os filmes estavam bem condicionados quando foram ensaiados.

A partir das medidas obtidas pelo ensaio no texturômetro a Tabela 8 foi construída. E a partir desta Tabela é possível observar uma redução nas propriedades mecânicas dos filmes com a incorporação de argila. Dentre as formulações a que apresentou a menor redução foi a amostra 3 que possui maior percentual de argila incorporado.

A perda de alongação era esperada e está de acordo com os resultados obtidos por GHANBARZADEH, ALMASI e ENTEZAMI (2013) que foi atribuída à

perda de elasticidade das cadeias da matriz polimérica devido às ligações do tipo hidrogênio entre a matriz polimérica e a argila e o CMC. Contudo, o trio de autores também observaram um aumento na resistência mecânica do filme com a incorporação de argila.

Tabela 8 – Resistência Máxima à tração e alongação até a ruptura das amostras de filme: amostra 1 (12% m/m_{amido} de CMC), amostra 2 (12% m/m_{amido} de CMC e 8% m/m_{amido} de argila) e amostra 3 (12% m/m_{amido} de CMC e 15% m/m_{amido} de argila)

	Resistência Máxima à Tração (Mpa)	Elongação até a ruptura (%)
Amostra 1	2,17	100,00
Amostra 2	0,95	15,91
Amostra 3	1,87	48,34

Fonte: Autoria Própria

Observando os valores apresentados na Tabela 8, entretanto, não houve melhoria aparente da resistência à tração dos filmes com a presença da argila. Mas sim uma queda nessa propriedade. É importante salientar que ambas as propriedades resistência máxima a tração e alongação até a ruptura foram consideradas como valores médios obtidos durante o ensaio. O ensaio foi realizado com 10 corpos de prova para cada formulação e os filmes foram cortados manualmente para o ensaio.

Quando ensaiados manualmente, os filmes da amostra 3 aparentam ser mais resistentes que os da amostra 1. Esse comportamento não foi observado no ensaio de tração. Sabe-se que a presença de defeitos como bolhas, diferenças de espessura e impurezas fragilizam o filme que resulta em valores fora do padrão observado ao longo do ensaio. De fato, foram observados valores extremamente baixos para ambas as propriedades aferidas ao longo do ensaio, entretanto esses pontos foram excluídos do cálculo da média.

6 CONCLUSÃO

Esse estudo propiciou um melhor entendimento dos parâmetros de *casting* de filmes de três formulações diferentes a partir do estudo do processo de gelatinização pelas caracterizações reológicas realizadas. A incorporação de 15% m/m_{amido} de argila resultou em filmes biodegradáveis com melhor atuação de barreira ao vapor de água e com uma maior interação entre argila e matriz polimérica.

A presença da argila não afetou a estabilidade térmica dos filmes, ou seja, todas as amostras apresentaram um comportamento de degradação semelhante de acordo com os resultados de análises térmicas (TGA e DSC).

Os ensaios de tração e alongação não foram efetivos, pois a partir de uma inspeção manual/visual, ambos os filmes com a incorporação de partículas de minerais argilosos levaram a formação de filmes mais resistentes quando comparados com os filmes amido – CMC. O aumento no número de amostras para a realização dos ensaios pode resultar em uma confiabilidade maior dos resultados, pois é difícil controlar a espessura dos filmes obtidos por *casting*.

Um estudo mais aprofundado das interações entre as partículas dos materiais argilosos e a matriz polimérica se faz necessário, contudo, colocou-se como hipótese que ligação de hidrogênio é um dos mecanismos que explicam essa interação, sendo que os ensaios de espectroscopia de infravermelho corroboraram neste sentido.

Ainda, um estudo aprofundado da composição dessa argila é desejável para esta aplicação ou em outras aplicações tecnológicas.

Apresentam-se como sugestões para trabalhos futuros: (i) aumentar o número de formulações dos filmes para melhorar as propriedades mecânicas e o uso de ácido cítrico como agente formador de ligações cruzadas; (ii) estudo de uma faixa maior do teor de argila na formação dos filmes argila/amido/CMC, (iii) a análise da razão de amilopectina/amilose presente nos grânulos de amido nas propriedades dos filmes obtidos por *casting* e (iv) ensaio de resistência à exposição da radiação UV.

REFERÊNCIAS

ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 35, n. 2, p. 215–236, 2015.

BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264–268, 2006.

BARTON, C. D.; KARATHANASIS, A. D. Clay Minerals. In: LAL, R (Ed.), **Encyclopedia of Soil Science**, Marcel Dekker, New York, USA, p. 187-192, 2008.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: BERGAYER, F. THENG, B.K.G and LAGELY, G. (eds) **Handbook of Clay Science**, Amsterdam, p.19-86, 2006.

CALLISTER, Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução** 7ª ed. LTC Editora, 2008, 704 pp.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros** 2ª ed. "Sebastião V. Canevarolo Jr. Editora Artliber, 2006

CARRETERO, M. I.; POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3–4, p. 171–181, 2010.

CASARIEGO, A. et al. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1895–1902, 2009.

DA CUNHA, P. L. R.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos Da Biodiversidade Brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 649–660, 2009.

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

FARMER, V. C.; RUSSELL, J. D. Infrared Absorption Spectrometry in Clay Studies. **Clays and Clay Minerals**, v. 15, n. 1, p. 121–142, 1967.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

FRANCO, A. P. Caracterização estrutural e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura e empregada com zeólita. 2009. 166 f. Tese (Pós Graduação em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2009.

GARCÍA, N. L. et al. Biodegradable Starch Nanocomposites. In: THAKUR, V. K; THAKUR, M. K. (eds) **Eco-friendly Polymer Nanocomposites: Processing and Properties**, India, p.17-77, 2015.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 4, p. 697–702, 2010.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229–235, 2011.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; OLEYAEI, S. A. A novel modified starch/carboxymethyl cellulose/montmorillonite bionanocomposite film: Structural and physical properties. **International Journal of Food Engineering**, v. 10, n. 1, p. 121–130, 2013.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 2, p. 255–256, 1995.

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.

HULE, R. A; POCHAN, D. J. Polymer Nanocomposites for Biomedical Applications. **MRS Bulletin (2007)**, v. 32, n. 4, p. 354–358, 2007.

KOLYBABA, M. et al. Biodegradable Polymers: Past , Present , and Future. **Biodegradation**, v. 300, n. 3, p. 1–15, 2003.

LARA, S. C.; SALCEDO, F. Gelatinization and retrogradation phenomena in starch / montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol / water ratios. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 206–212, 2016.

LI, W.; SUN, B.; WU, P. Study on hydrogen bonds of carboxymethyl cellulose sodium film with two-dimensional correlation infrared spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 454–461, 2009.

NASCIMENTO, R. C. A. DE M. et al. Degradação térmica de fluidos de perfuração argilosos aditivados com polímeros e lubrificante. **Revista Materiais**, v. 18, n. 2, p. 1329–1339, 2013.

PASSADOR, F. R. et al. Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT - parte I: avaliação das propriedades termo-mecânicas e da resistência ao intemperismo. **Polímeros**, v. 23, p. 521–530, 2013.

PINHEIRO, A. C. et al. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim da Biotecnologia**, p. 18–28, 2010.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. Gelatinization and solubility of corn starch during heating in excess water: New insights. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 10, p. 3712–3716, 2006.

RIGO, L. N. Desenvolvimento e Caracterização De Filmes Comestíveis. 2006. 130 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguia e das Missões – Campus Erechim, Erechim. 2006.

ROCHA, S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.3, p. 620–628, 2008

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M. Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 208–218, 2012.

TAGHIZADEH, M. T.; SABOURI, N.; GHANBARZADEH, B. Polyvinyl alcohol:starch:carboxymethyl cellulose containing sodium montmorillonite clay blends; mechanical properties and biodegradation behavior. **SpringerPlus**, v. 2, p. 376-1-376–8, 2013.

TAGHIZADEH, M. T.; SABOURI, N. Thermal Degradation Behavior of Polyvinyl Alcohol / Starch / Carboxymethyl Cellulose / Clay Nanocomposites. **Universal Journal of Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 21–29, 2013.

VASQUES, C. T. Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial. 2007. 112 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

VIEIRA, D. C; NASCIMENTO R. A., LOPES, F. F. **Rheological properties and characterization of a clay mineral from southwest region of São Paulo state – Brazil**. 2015. In: Proceeding of the VII Brazilian Conference on Rheology, 7., 2015, Curitiba, *Anais...* Curitiba, 2015.

WU, C. J. et al. Development of biomedical polymer-silicate nanocomposites: A materials science perspective. **Materials**, v. 3, n. 5, p. 2986–3005, 2010.