



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
NANOCOMPÓSITOS DE ARARUTA (*Maranta arundinacea*) E
MONTMORILLONITA**

WILTON DE JESUS DOS SANTOS

Salvador - Bahia

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
NANOCOMPÓSITOS DE ARARUTA (*Maranta arundinacea*) E
MONTMORILLONITA

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Wilton de Jesus dos Santos

Orientador: Prof.^o Dr. Samuel Luporini

Co-orientadora: Prof.^a Dr. Nádia Mamede José

Salvador - Bahia

2014

S237 Santos, Wilton de Jesus dos
Desenvolvimento e caracterização de filmes
nanocompósitos de araruta (*maranta arundinacea*) e
montmorilonita. / Wilton de Jesus dos Santos. –
Salvador, 2014.

78 f. : il. color.

Orientador : Prof. Dr. Samuel Luporini.

Co-orientador : Prof. Dra. Nádía Mamede
José.

Dissertação (Mestrado) – Universidade
Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2014.

1. Filmes biodegradáveis. 2. Araruta. 3.
Nanotecnologia. 4. Argila. I. Luporini, Samuel. II.
Mamede José, Nádía. III. Universidade Federal da
Bahia. IV. Título.

CDD: 660.2

Dedico este trabalho:

A Deus, por todas as bênçãos recebidas e energia que me move.

Aos meus pais pela vida.

A minha amiga e companheira Laíra

Aos amigos e familiares, por acreditar

AGRADECIMENTO

A minha mães, pela dedicação e amor incondicional.

A minha companheira Laíra, por toda atenção.

Ao meu orientador, Prof.º Dr. Samuel Luporini por acreditar em mim.

A Prof.º Dr. Nádía Mamede José, pela confiança e motivação

Ao Prof.º Dr. Luiz Mário Nelson de Góis, por estar sempre disposto a ajudar e pela dedicação que transmite seus conhecimentos.

RESUMO

Fécula de araruta pode ser utilizada como matriz polimérica na produção de filmes biodegradáveis. A incorporação de nanoargila tem sido apresentada como alternativa para alternativa de reforço e melhoria das propriedades de barreira desses filmes. Os filmes foram produzidos por casting, a adição de nanoargilas e plastificantes melhoram suas propriedades. A análise dos efeitos das diferentes concentrações de nanoargila e plastificante sobre as propriedades mecânicas dos filmes de amido foram realizadas utilizando o planejamento fatorial composto central. Analisando as superfície de resposta, observou-se que 25 % plastificante e 8,5% de nanoargilas acarretou no aumento de 56,9% na resistência à tração na força máxima, e redução de 40,4% e 38,4% respectivamente para a deformação e permeabilidade ao vapor de água . A formulação otimizada foi caracterizada quanto às propriedades térmicas e DR-X e microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: fécula de araruta, filmes biodegradáveis, nanoargila.

ABSTRACT

Arrowroot starch may be used as polymer matrix in the production of biodegradable films. The incorporation of nanoclay has been presented as an alternative to enhance and improve the barrier properties of these films. The films were produced by casting, the addition of plasticizers nanoclays and improve their properties. The analysis of the effects of different concentrations of plasticizer and nanoclay on the mechanical properties of starch films were performed using factorial central composite design. Analyzing the response surface, it was observed that 25% of plasticizer, and 8.5% nanoclays resulted in an increase from 56.9% at the maximum tensile strength and reduction of 40.4% and 38.4% respectively for deformation and permeability to water vapor. The optimized formulation was characterized as to, DR X-thermal properties and scanning electron microscopy.

Keywords: Arrowroot starch, biodegradable films, nanoclay.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTO	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE EQUAÇÕES	X
NOMENCLATURA	XI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GERAL	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 FILMES À BASE DE AMIDO	3
3.1.1 <i>Amido</i>	3
3.2 PROPRIEDADE DE FILMES DE AMIDO	10
3.3 NANOCOMPÓSITOS	11
3.3.1 <i>Argila</i>	11
3.3.2 <i>Nanocompósitos polímeros-argilas</i>	14
3.3.3 <i>Método de elaboração dos nanocompósitos- Intercalação polímero em solução</i> 16	
3.3.4 <i>Técnicas utilizadas para a caracterização de nanocompósitos</i>	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 LOCAL DE EXECUÇÃO	18
4.2 MATERIAIS	18
4.3 ESTUDO PRELIMINAR	18
4.3.1 <i>Avaliação subjetiva</i>	19
4.4 PROCESSO DE ELABORAÇÃO DA SOLUÇÃO FILMOGÊNICA	20
4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	22
4.6 ELABORAÇÃO DOS FILMES DE FÉCULA ARARUTA (F.F) E DOS NANOCOMPÓSITOS DE FÉCULA DE ARARUTA (F.NC) 23	
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES	24
4.7.1 <i>Testes mecânicos</i>	24

4.7.2	<i>Permeabilidade ao vapor de água</i>	25
4.7.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	26
4.7.4	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	26
4.7.5	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	27
4.7.6	<i>Difratometria de raio-X (DRX)</i>	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	RESULTADO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DCCR 2 ²	27
5.1.1	<i>Análise dos efeitos das concentrações de glicerol e de nanoargila</i>	29
5.1.2	<i>Análise da variância (ANOVA)</i>	31
5.1.3	<i>Comparação entre os valores preditos e experimentais</i>	33
5.1.4	<i>Geração da superfície de resposta</i>	38
5.2	OTIMIZAÇÃO DA ELABORAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS (F.NC).....	42
5.2.1	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i>	42
5.2.2	<i>Propriedades mecânicas</i>	43
5.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	45
5.2.4	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	48
5.2.5	<i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	50
5.2.6	<i>Análise de difração de raios-X</i>	52
6	CONCLUSÃO	55
7	REFERÊNCIAS	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA LIGAÇÃO GLICOSÍDICA A-(1-4). FONTE: RIBEIRO (2011). .4	
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA LIGAÇÃO GLICOSÍDICA A-(1-6). FONTE: RIBEIRO (2011). .5	
FIGURA 3: CLASSIFICAÇÃO DAS CADEIAS DE AMILOPECTINAS QUANTO AO TIPO: A, B E C. FONTE: CEREDA (2001).	6
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO GRÂNULO DE AMIDO (FRENCH, 1984).	7
FIGURA 5: ESTRUTURA DA MONTIMORILLONITA ADAPTADA DE COELHO ET AL, 2007.	13
FIGURA 6: MORFOLOGIA DO MICROCOMPÓSITO OU NANOCOMPÓSITOS FORMADO PELO POLÍMERO E A ARGILA (BOUBIGOT ET AL., 2004).....	16
FIGURA 7: FLUXOGRAMAS: AGITAÇÃO SUAVE E ADIÇÃO DO GLICEROL SEPARADO DA SUSPENSÃO DE MMT. SOL. FILMOGÊNICA = SOLUÇÃO FILMOGÊNICA; F.NC = FILME NANOCOMPÓSITO.	20
FIGURA 8: . FLUXOGRAMAS: (P ₁) AGITAÇÃO SUAVE (1000 RPM) E ADIÇÃO DO GLICEROL SEPARADO DA SUSPENSÃO DE MMT; (P ₂) SUSPENSÃO DE MMT PLASTIFICADA. SOL = SOLUÇÃO; S.MMT PLASTIF.= SUSPENSÃO DE MMT PLASTIFICADA; F.NC = FILME NANOCOMPÓSITOS.	21
FIGURA 9: ILUSTRAÇÃO DA CÉLULA DE PERMEAÇÃO UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA.....	25
FIGURA 10: A) COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COM SEU RESPECTIVO DESVIO PADRÃO E OS RESULTADOS PREDITOS PELO MODELO, PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA DE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA. B) DESVIO RELATIVO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO.	34
FIGURA 11: COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COM SEU RESPECTIVO DESVIO PADRÃO E OS RESULTADOS PREDITOS PELO MODELO, PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA DE MODULO DE ELASTICIDADE. B) DESVIO RELATIVO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO.	35
FIGURA 12: A) COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COM SEU RESPECTIVO DESVIO PADRÃO E OS RESULTADOS PREDITOS PELO MODELO, PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FORÇA MÁXIMA. B) DESVIO RELATIVO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO.	36
FIGURA 13: A) COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COM SEU RESPECTIVO DESVIO PADRÃO E OS RESULTADOS PREDITOS PELO MODELO, PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA DE DEFORMAÇÃO ESPECÍFICA. B) DESVIO RELATIVO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO.....	37
FIGURA 14: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MONTMORILLONITA (C _{MMT}) E CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL (C _G) NA TENSÃO.	39
FIGURA 15: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MONTMORILLONITA (C _{MMT}) E CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL (C _G) NA DEFORMAÇÃO ESPECÍFICA.....	39

FIGURA 16: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MONTMORILONITA (C_{MMT}) E CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL (C_G) NO MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	40
FIGURA 17: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MONTMORILLONITA (C_{MMT}) E DA CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL (C_G) NA PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA).	41
FIGURA 18: PERFIL DO F.F E F.NC SOB EFEITO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO	44
FIGURA 19: MICROSCOPIA DOS FILMES CUJA SUPERFÍCIE ESTEVE EM CONTATO COM A PLACA DURANTE A SECAGEM:1.A) F.NC - X200;1.B) F.NC - X1000. 2.A) F.F – X200; 2.B) F.F – X1000	46
FIGURA 20: MICROSCOPIA DOS FILMES CUJA SUPERFÍCIE ESTEVE EXPOSTA AO AR DURANTE A SECAGEM:1.A) F.NC - X200; 1.B) F.NC - X1000. 2.A) F.F – X200; 2.B) F.F – X1000.....	47
FIGURA 21: A) CURVAS DE TG. B) CURVAS DE DTA. PARA OS PRECURSORES E FILME NANOCOMPÓSITO COM 25% DE GLICEROL E 8,5% DE MMT (F.NC) E FILME DE FÉCULA DE ARARUTA COM 25% DE GLICEROL SEM MMT (F.F).	48
FIGURA 22: ANÁLISE DSC. A) MMT, B) GLICEROL, C) FÉCULA DE ARARUTA, D) FILME NANOCOMPÓSITOS COM 25% DE GLICEROL E 8,5% DE MMT (F.NC) E FILME DE FÉCULA DE ARARUTA COM 25% DE GLICEROL SEM MMT (F.F)	51
FIGURA 23: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA MONTMORILONITA A), FÉCULA B), FILMES DA FÉCULA C) E FILME NANOCOMPÓSITO D).	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS FILMES NANOCOMPÓSITOS	22
TABELA 2: RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL $DCCR2^2$ PARA OS FILMES NANOCOMPÓSITOS DE FÉCULA DE ARARUTA E MONTIMORILLONITA.....	28
TABELA 3: ANÁLISE PARA AS RESPOSTAS ESTUDADAS SEGUNDO O $DCCR2^2$	30
TABELA 4: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E PVA	32
TABELA 5: RESULTADOS DOS FILMES ELABORADOS COM FORMULAÇÃO OTIMIZADAS (F.NC) E FILMES PADRÃO (F.F).	42
TABELA 6: RESULTADOS DOS FILMES ELABORADOS COM FORMULAÇÃO OTIMIZADAS (F.NC) E FILMES PADRÃO (F.F).	50
TABELA 7: PICO (2θ), DISTÂNCIA INTERPLANAR (D_{00}) PARA A MMT, F.F,F.NC.....	53

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1	17
EQUAÇÃO 2	23
EQUAÇÃO 3	26
EQUAÇÃO 4	26
EQUAÇÃO 5	31
EQUAÇÃO 6	31
EQUAÇÃO 7	31
EQUAÇÃO 8	31

NOMENCLATURA

ASC - Argila de camada de silicato

C_G - Concentração de glicerol

C_{MMT} - Concentração de montmorillonita

DCCR - Delineamento composto central rotacional

DE - Deformação específica

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

DRX - Difração de raio X

F.F - Filme de fécula

F.NC - Filme nanocompósito

ME - Módulo de elasticidade

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PVA - Permeabilidade ao vapor de água ($\text{g}\cdot\text{mm}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{KPa}^{-1}$)

RTM - Resistência à tração na força máxima

S.MMT Plastif.= suspensão de MMT plastificada

TG - Análises termogravimétrica

1 Introdução

O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis tem como desafio potencializar as propriedades mecânicas e de barreiras desses tipos de filmes, embalagens, uma vez que os polímeros utilizados geralmente são de natureza hidrofílica e, portanto, afetam tanto a firmeza quanto a permeabilidade destas.

Os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, por proporcionarem melhoria nas propriedades mecânicas, já que os plastificantes interagem com as cadeias de amido aumentando a mobilidade molecular e conseqüentemente a flexibilidade dos filmes (CHIEN-HSIEN & LIH-SHIU, 2008; STRINIVASA *et al.*, 2007; SHIMAZU *et al.*, 2007).

Por outro lado, a propriedade de barreira ao vapor de água às vezes pode ser incrementada pela inclusão de surfactantes, ceras, ácidos graxos, entre outros (BERTAN *et al.*, 2005). Recentemente, uma alternativa que tem despertado grande interesse na comunidade científica é a aplicação da nanotecnologia. Filmes nanocompósitos, ou seja, uma mistura de polímeros orgânicos e argilas minerais nanométricas, podem ser produzidos para melhorar propriedades importantes (mecânicas, de barreiras aos gases e vapor de água e de resistência térmica) em biofilmes (GIANNELIS, 1996).

De acordo com Dean *et al.*, (2007), a estrutura dos nanocompósitos de amido-argila dependem das concentrações da nanoargila e do plastificante, da metodologia de dispersão utilizada e das condições do processamento.

Diante disso, este projeto teve como objetivo elaborar e caracterizar filmes de fécula de araruta, assim como propor uma melhora nas suas propriedades de barreira com a inclusão de nanoargila bentonita. Não foi encontrado na literatura estudos que reportassem sobre a utilização de fécula de araruta com tal propósito. Estudos preliminares foram feitos para obter melhor solução filmogênica, assim como o melhor processo de inclusão da bentonita na solução filmogênica.

Escolhida o melhor processo de formação da solução filmogênica, a etapa seguinte foi otimizar a formulação dos filmes nanocompósitos de fécula de araruta e bentonita, e estudar a influência da concentração da nanoargila e do glicerol nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água destes filmes mediante a utilização de um planejamento experimental do tipo delineamento composto central (DCCR 2²).

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver filmes nanocompósitos biodegradáveis à base de fécula de araruta e nanoargila.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste projeto foram:

- Desenvolver método de dispersão da nanoargila na suspensão de biopolímero, a fim de obter uma solução filmogênica homogênea.
- Desenvolver um planejamento adequado para determinar a influência das variáveis de processo sobre as propriedades dos filmes.
- Otimizar as condições de processo por meio de ajustes adequados de modelos estatísticos.
- Caracterizar os filmes otimizados através de suas propriedades mecânicas, de barreira, térmicas e ópticas.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Filmes à Base de amido

3.1.1 Amido

O amido é o carboidrato de reserva mais abundante das plantas superiores. Pela legislação brasileira, denomina-se amido a fração amilácea extraída da parte aérea das plantas (grãos e frutas) e fécula, a fração amilácea extraída da parte subterrânea (raízes, tubérculos, rizomas). A diferenciação não ocorre na composição química, mas sim na origem do produto e em propriedades funcionais e tecnológicas (VEIGA, 1994).

O amido é um polissacarídeo naturalmente distribuído na natureza sendo constituído basicamente por dois polímeros com estrutura e funcionalidades diferentes, a amilose e a amilopectina. De todos os polissacarídeos, o amido é o único produzido em pequenos agregados individuais, denominados grânulos. São sintetizados nas células de cada planta, adquirem tamanhos e forma prescritos pelo sistema biossintético das plantas e pelas condições físicas impostas pelo contorno do tecido (FENNEMAN, 2004).

O tamanho e a forma de grânulos de amido são parâmetros importantes na determinação de usos potenciais. Por exemplo, o tamanho dos grânulos é importante na produção de filmes plásticos biodegradáveis e de papéis para fax, e a distribuição de tamanho varia com o estado de desenvolvimento da planta e são características desejáveis na aplicação de papéis como os utilizados em copiadoras (LEONEL, 2007).

A amilose é uma molécula essencialmente linear formada por ligações D-glicose α -(1-4), com apenas algumas ramificações (BULÉON et al., 1998). As cadeias de amilose apresentam tamanho médio de 10^3 unidades de glicose, massa molar na ordem de 10^5 a 10^6 g/mol e são instáveis em soluções aquosas diluídas formando um retículo devido à propriedade de retrogradação. Apesar de ser considerada linear, existem evidências de ramificações ou outros tipos de ligações glicosídicas ao longo da cadeia (BILIADERIS, 1991). Esse

polímero apresenta a propriedades de absorver até 25 vezes seu peso em água (FRANCO et al., 2002).

A molécula geralmente se apresenta em uma conformação helicoidal e devido à disposição das unidades de glicose tem um interior hidrofóbico (LACERDA, 2006). A sua configuração e natureza linear permitem ainda propriedades únicas, como a capacidade de formar filmes e complexos com álcoois, lipídeos e ácidos (WHISTLER e al., 1984).

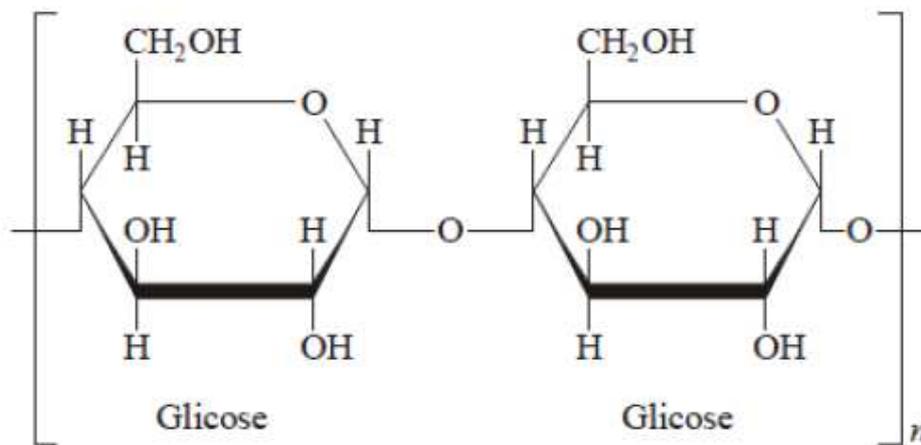


Figura 1: Representação esquemática da ligação glicosídica α-(1-4). Fonte: RIBEIRO (2011).

Já a amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α-(1-4); no entanto, diferentemente da amilose, as ramificações representam de 5 a 6% da sua massa molecular, tais pontos de ramificação são formados por ligações α-(1-6) e ocorrem entre cada 24 e 30 moléculas de glicose (BULÉON et al.,1998). O comprimento das ramificações, mesmo sendo variável, é entre 20 e 30 unidades de glicose e sua massa molar é na ordem de 10⁶ e 10⁹ g/mol (BILLIADERIS, 1991). É considera umas das maiores biomoléculas encontradas na natureza, em presença de iodo apresenta coloração avermelhada e é estável em soluções aquosas diluídas (CEREDA, 2001).

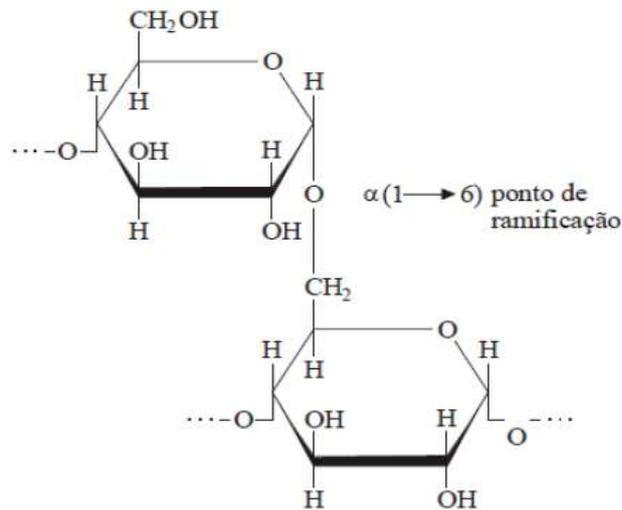


Figura 2: Representação esquemática da ligação glicosídica α -(1-6). Fonte: RIBEIRO (2011).

Uma molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal “C”, que carrega o grupo redutor da molécula, e numerosas cadeias ramificadas denominadas “A” e “B”. As cadeias A (Figura 3) são aquelas que são conectadas a outra cadeia via ligação α (1-6), mas não carregam qualquer ramificação. Cadeias “B” são aquelas conectadas a outras cadeias também por ligação α (1-6), que por sua vez possuem uma ou mais cadeias “A” ou “B”, ligadas a ela através de ligação α (1-6) (CEREDA, 2001).

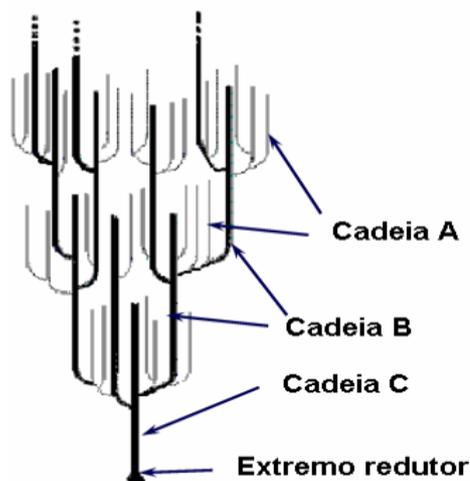


Figura 3: Classificação das cadeias de amilopectinas quanto ao tipo: A, B e C. Fonte: CEREDA (2001).

3.1.1.1 Estrutura e padrão de cristalinidade

As moléculas de amilose e amilopectina estão arranjadas na direção radial no interior do grânulo de amido. Tais moléculas formam pontes de hidrogênio devido ao fato de estarem associadas paralelamente resultando no aparecimento de regiões cristalinas ou micelares. Assim, os grânulos são birrefringentes mostrando uma “cruz de malta” se observado sob luz polarizada, no entanto, é preciso destacar que a birrefringência não implica necessariamente em uma forma cristalina e sim num alto grau de organização molecular dos grânulos (ZOBEL, 1988c). Em alguns amidos ricos em amilose não é possível observar o fenômeno de birrefringência. Como os amidos cerosos (100% constituído por amilopectina), da mesma forma que os normais, apresentam a birrefringência, tal característica está associada à amilopectina (BADENHUIZEN, 1965).

Os grânulos de amido são compostos de camadas diversas que se superpõem ao redor de um ponto denominado hilo, que pode estar no centro ou deslocados lateralmente. De acordo com Cereda (2001) a posição do hilo é usada como informação para a identificação do material vegetal de origem. As camadas que circundam o hilo são resultantes da deposição de amido de

diferentes graus de hidratação, resultantes da presença de amilose ou amilopectina. Sendo assim, o índice de refração está relacionado com o grau de hidratação. Quanto maior a hidratação mais escura é a camada (CEREDA, 2001).

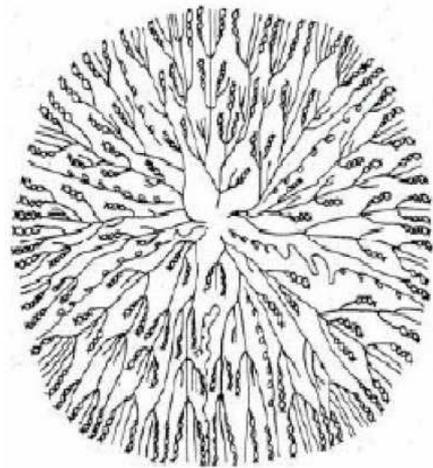


Figura 4: Representação esquemática do grânulo de amido (FRENCH, 1984).

As áreas cristalinas do amido são responsáveis por manter a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes aos ataques químicos ou enzimáticos. A fase gel ou zona amorfa dos grânulos é a região menos densa, mais suscetível aos ataques enzimáticos e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização BILIADERIS (1991).

A cristalinidade parcial dos grânulos de amido é devida a organização da cadeia de amilopectina. Estas, dentro do grânulo de amido, estão radialmente arranjadas com seus grupos terminais não redutores em direção à superfície que por sua vez estão organizadas de forma a alternar áreas cristalinas e amorfas (JENKINS et al., 1993).

3.1.1.2 Gelatinização

Quando o grânulo de amido está em contato com água fria, os grânulos incham ligeiramente (10 a 20%) devido à difusão e absorção de água nas regiões amorfas, sendo que esse processo é reversível quando utilizado operações de secagem. No entanto, a gelatinização é o fenômeno que ocorre quando os grânulos de amido são aquecidos em água, acarretando no inchaço dos mesmos de modo irreversível e consequente perda da organização estrutural (perda de birrefringência), com fusão dos cristais (FRANCO et al., 2002). Tal fenômeno tem início quando o grânulo intumescer com gradual hidratação devido ao rompimento das ligações de hidrogênio das áreas amorfas. Nessas condições, os grupos hidroxilas são liberados, ficando prontamente disponíveis para formar ligações com as moléculas de água e em consequência disto ocorre a expansão dos grânulos de amido (RICKARD et al., 1991). O aquecimento a temperatura constante desestabiliza as regiões amorfas e as regiões cristalinas começam a gelatinizar. A extensão deste processo é dependente da temperatura, de modo que o aumento desta provoca um aumento nas regiões cristalinas gelatinizadas. Quando a temperatura é suficientemente alta ($T > 80^{\circ}\text{C}$), ambas regiões, amorfas e cristalinas são gelatinizadas (FRANCO et al., 2002).

A gelatinização do amido é um processo que envolve absorção de energia, logo pode ser caracterizada por um evento endotérmico obtido através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda de birrefringência observada em microscopia óptica (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raio-X (GARCIA et al., 1997). A faixa de temperatura de gelatinização do amido é uma característica do genótipo da planta na qual o amido é sintetizado e é afetada pelas condições do meio (RICKARD et al., 1991).

3.1.1.3 Retrogradação

A expansão contínua dos grânulos provoca a lixiviação da amilose da fase intracelular para a fase aquosa, resultando em um aumento substancial das propriedades reológicas do sistema. Após a gelatinização, identificada como o conjunto de mudanças que envolvem a ruptura granular, o intumescimento a hidratação e a solubilização das moléculas de amido, as pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila das moléculas de amilose adjacentes ficam mais fortes, formando zonas cristalinas, proporcionando firmeza ao gel e aumento da opacidade do mesmo. Esse processo de cristalização das cadeias de amido e precipitação da solução, voltando à condição de insolubilidade em água fria característica típica do grânulo, recebe o nome de retrogradação (AMANTE, 1986; FRANCO et al., 2001). Com isso, há diminuição de volume e a afinidade dos polímeros pela água é reduzida, o que permite ao amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

3.1.1.4 Fécula de Araruta

Originária da América Latina, a araruta (*Maranta arundinacea*) encontra-se de forma nativa nas matas venezuelanas. Sua boa difusão em solos nacionais aliado ao elevado teor de fécula são os principais motivos que vem despertando interesses das indústrias e pesquisadores no Brasil por esta cultura (LEONEL et al., 2000; MONTEIRO & PERESSIN, 2002).

No Brasil são cultivadas três variedades desta planta: a creoula, a banana e a comum, que é a mais difundida. A variedade comum é a que produz fécula de melhor qualidade, seus rizomas são claros, em forma de fuso, cobertos por escamas e atingem até 30 centímetros dependendo da qualidade do solo, embora o tamanho normal varie de 10 a 25 centímetros (MONTEIRO & PERESSIN, 2002).

A qualidade da fécula aliada à facilidade no seu processamento são atributos que justificam o estudo por melhores formas de explorar seu material amiláceo.

3.2 Propriedade de filmes de amido

Embora os filmes de amido apresentem flexibilidade limitada quando comparados com filmes sintéticos, a disponibilidade da matéria-prima aliado ao baixo custo de produção e a biodegradabilidade são incentivo para a confecção de filmes a partir desse biopolímero. A formação de filmes a partir de amido se dá devido ao rompimento de sua estrutura semicristalina, permitindo assim a formação de uma matriz polimérica homogênea e amorfa (GENNADIOS et al., 1990).

A utilização de plastificantes na elaboração de filmes reduz as forças intermoleculares entre as cadeias do polímero, permitindo que a mesma aumente sua mobilidade. O uso de diferentes concentrações de plastificante tem sido bastante estudado, pois apesar de tornar os filmes menos quebradiços, sua adição causa alterações nas propriedades mecânicas e aumenta a permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio (TANG et al., 2008; HUANG et al., 2006; MALLI et al., 2004). Assim, nesses produtos é requerida alta resistência mecânica sendo que os valores de deformação devem ser ajustados de acordo com a aplicação (GONTARD et al., 1993). Para embalagem de alimentos os filmes em geral devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, para proteger e reforçar a estrutura dos alimentos e, ainda, devem ser flexíveis, para adaptar-se a possíveis deformações sem se romper (SOBRAL, 2000a).

Recentemente muitos pesquisadores têm investigado possibilidades de melhorar as propriedades de filmes a base de amido. Dentre estas possibilidades, destaca-se a confecção dos nanocompósitos (CYRAS et al., 2008; HUANG et al., 2004).

3.3 Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais híbridos, onde pelo menos um de seus componentes encontram-se dispersos em escala nanométrica (1-100 nm). Os estudos com nanocompósitos ganharam destaque a partir da década de 80, quando pesquisadores de uma indústria de automóveis incrementaram significativamente as propriedades mecânicas e de resistência térmica ao adicionar somente 5% de nanoargila nanométrica ao nylon. Como resultado, as peças fabricadas com essa base suportavam uma temperatura de 120°C antes de flexionar-se, enquanto que as mesmas peças antes da adição das nanopartículas suportavam uma temperatura muito menor (70°C) (MÁRQUEZ, 2006).

Desde então os nanocompósitos poliméricos, principalmente os confeccionados com argilas de camada de silicato (ACS), passaram a representar uma boa alternativa em detrimento dos compostos poliméricos convencionais, apresentando características excepcionais (melhoria nas propriedades mecânicas, diminuição na permeabilidade a gases e aumento na resistência térmica) devido a dispersão nanométrica que são capazes de formar (GIANNELIS, 1996).

3.3.1 Argila

São minerais muito versáteis, abundante na natureza, que apresentam granulometria extremamente fina, atóxicas e de baixo custo, suas aplicações mais destacáveis são em materiais de construção, moldes de fundição, produtos farmacêuticos, adsorventes, suporte de catalisadores, entre outras, dependendo de suas propriedades específicas (VACCARI, 1999; ALBANEZ, 2008).

Essencialmente as argilas são compostas por silício, alumínio e água, sendo que frequentemente, em análises químicas, são encontradas quantidades apreciáveis de ferro, metais alcalinos e alcalino-terrosos, conhecidos como argilominerais (SANTOS, 1989).

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

As argilas podem ser identificadas através da técnica de raios-X. De acordo com Albers et al. (2002), o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina e essa técnica possibilita a análise de materiais compostos por uma mistura de fases.

A bentonita é uma argila formada, principalmente, por argilominerais do grupo das montmorillonitas. A presença de outros argilominerais em sua estrutura pode modificar tanto suas propriedades como as do material compósito preparado com esta argila (ALBERS et al. 2002).

3.3.1.1 Argilomineral Montmorillonita

Essa argila pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1. Conforme mostrado na Figura 5, é composta por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, com formato de placas ou lâminas, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (PAIVA et al., 2006; SANTOS, 1989).

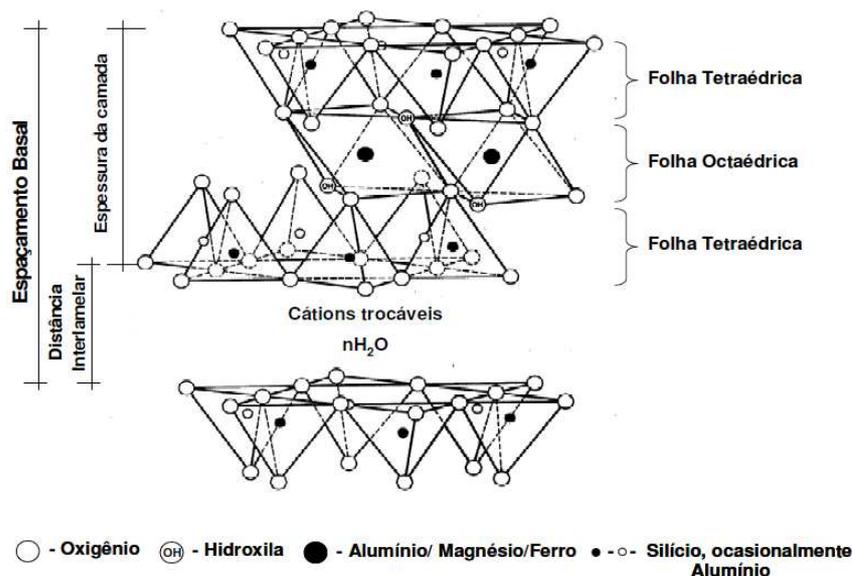


Figura 5: Estrutura da montmorillonita adaptada de COELHO et al, 2007.

A montmorillonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico (PAIVA et al., 2006; SANTOS, 1989). As placas desse argilomineral apresentam perfil irregular, são muito finas e possuem tendência a se agregarem no processo de secagem (SILVA e FERREIRA, 2008). As principais razões da popularização deste argilomineral para a preparação de nanocompósitos estão associadas à sua origem natural, elevada relação de aspecto (comprimento x largura) e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila) (WEISS et al., 2006; GARCIA, 2003).

3.3.1.2 Bentonita

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica dos Estados Unidos. A bentonita é constituída essencialmente por minerais do grupo montmorillonítico (55-70%), porém, pode apresentar-se na forma sódica, cálcica ou policatiônica, dependendo do cátion predominante em sua estrutura interplanar (AMORIM et al., 2006).

Argilas bentonita possuem propriedades muito interessantes, dentre elas incluem capacidade de troca iônica, elevada área específica, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência a temperatura. As montmorillonitas podem ser classificadas de acordo com seu

poder de inchamento, algumas bentonita, quando imersas em água, possuem a capacidade de inchar até vinte vezes o volume da argila seca, essas argilas apresentam como cátion trocável o sódio e revelam grande tixotropia. Já as argilas que não incham em água apresentam, predominantemente, como cátion trocável o cálcio e o magnésio (SANTOS,1989).

A diferença no intumescimento das bentonitas sódicas e cálcicas decorre da força de atração entre camadas, que é maior na presença de Ca^{+2} reduzindo a quantidade de água adsorvida. A presença de Na^+ provoca menor força, permitindo maior quantidade de água adsorvida entre as camadas (SOUZA SANTOS,1989; AMORIM, 2003).

3.3.2 Nanocompósitos polímeros-argilas

A incorporação de nanoargilas a filmes de amido tem sido proposta na literatura como uma alternativa de melhoria das propriedades mecânicas e de barreira desses filmes (KAMPEERAPPUN et al.,2007; HUANG et al., 2004; WILHELM et al., 2003). Para isso, é preciso investigar processos que permitem boa separação das lamelas de argila, pois elas são inicialmente aglomeradas o que dificulta a preparo dos compósitos (CYRAS et al., 2008). A eficiência de argilas na modificação das propriedades do polímero é determinada principalmente pelo grau de dispersão das mesmas na matriz polimérica (AYRES e ORÉFICE, 2007). Outra etapa importante no preparo desses materiais é a adição do plastificante, tendo em vista que filmes confeccionados somente com amido e argila são excessivamente rígidos e quebradiços (GONTARD et al., 1993). No entanto, o plastificante deve ser adicionado à nanoargila em dispersão para evitar muito tempo de contato entre esses materiais o que diminui a disponibilidade do plastificante para ligar-se à fécula, que por sua vez deverá ser adicionada na ultima etapa do processo, caso contrário, os filmes apresentaram características de filmes menos plastificados e mais rígidos (MORAES 2009).

Sendo assim, os compósitos de argila/polímeros são divididos em três categorias (microcompósitos, nanocompósitos intercalado, nanocompósitos

esfoliado) fortemente dependentes das condições do processo (BOURBIGOT et al., 2004; CHIVRAC et al., 2008).

3.3.2.1 Tipos de nanocompósitos e suas características

A interação das partículas de nanoargila com a matriz polimérica pode resultar na formação de três categorias: (a) microcompósito, (b) nanocompósitos esfoliados e (c) nanocompósitos intercalados (BOURBIGOT et al., 2004; CHIVRAC et al., 2008):

- ✓ **Microcompósito:** Nesse tipo de estrutura o polímero não penetra nas lamelas da argila, não ocorrendo a delaminação das camadas (BOURBIGOT et al., 2004)
- ✓ **Nanocompósitos Intercalados:** São aqueles em que a inserção das moléculas de polímero nas lamelas da argila resulta em uma estrutura de forma cristalina regular, independente da razão argila/polímero (LAN *et al.*, 1995).
- ✓ **Nanocompósitos Esfoliados:** Nesses sistemas, as camadas de silicatos são dispersas na matriz polimérica como camadas individuais e estão separadas por uma distância mediana dentro da matriz polimérica contínua. Essa distância depende da proporção de argila na mistura (KRISHNAMOORTI et al., 2001).

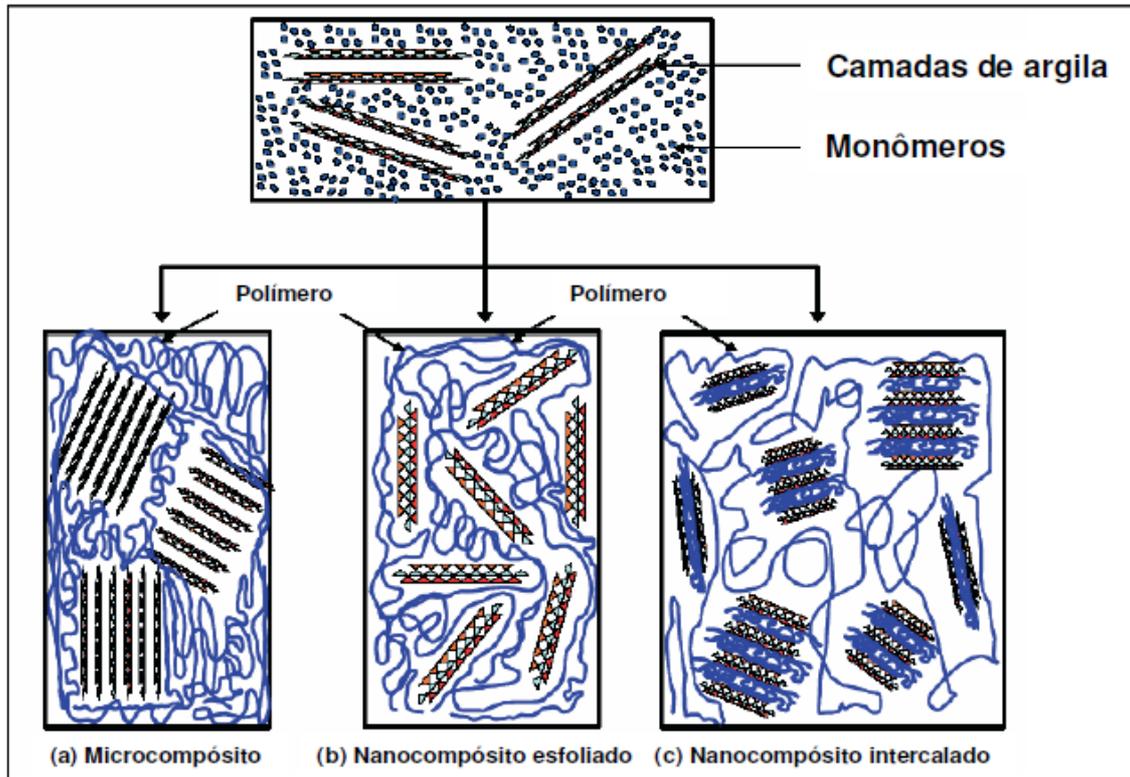


Figura 6: Morfologia do microcompósito ou nanocompósitos formado pelo polímero e a argila (BOUBIGOT et al., 2004)

3.3.3 Método de elaboração dos nanocompósitos- Intercalação polímero em solução

Neste método o polímero utilizado deve ser solúvel em um sistema de solvente, que por sua vez é adsorvido nas lamelas de silicato provocando a exposição da matriz polimérica. Para que ocorra a separação das folhas do silicato presente na estrutura do mineral e consequente esfoliação da argila no polímero, é importante que haja interações positivas entre o polímero e a argila. Quando a solução do polímero e da argila é misturada as cadeias dos polímeros intercalam-se entre as lamelas do silicato, permanecendo com essa estrutura após remoção do solvente (SINHA RAY & OKAMOTO, 2003). Este método tem sido o mais utilizado para mistura amido/argila devido às características hidrofílicas do sistema (CYRAS *et al.*, 2008; WILHELM *et al.*, 2003; KAMPEERAPPUN *et al.*, 2007).

3.3.4 Técnicas utilizadas para a caracterização de nanocompósitos

Na caracterização dos nanocompósitos são utilizadas duas técnicas complementares, são elas: difração de raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Pela DRX é possível medir o espaçamento entre as lamelas do silicato através da lei de Bragg (Equação 1). Assim, é possível saber se houve penetração do polímero entre as lamelas da argila, o que favorece a formação de uma estrutura intercalada (CARASTAN, 2007).

$$n\lambda = 2d * \text{sen}\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de difração

Os difratogramas permitem determinar a ocorrência de intercalação das cadeias poliméricas através da determinação da distância interplanar. De acordo com a lei de Bragg, a intercalação provoca uma redução no ângulo do pico de difração. No entanto, um espaçamento muito grande entre as camadas de silicato implica na ausência dos picos nos difratogramas, o que está diretamente relacionado com a completa esfoliação das lamelas na matriz polimérica. Vale ressaltar que os resultados das análises de DRX são valores médios, provindo de regiões relativamente grandes de amostras o que dificulta a análise de defeitos ou heterogeneidades no interior do material (RAY *et al.*, 2006). Nesse caso, é necessário recorrer à técnica de MET, que permite observar diretamente as partículas no interior do polímero (CARASTAN, 2007).

De acordo com Chiou *et al.*, (2005), é possível produzir nanocompósitos amido/argila com boas propriedades mecânicas quando se tem uma estrutura completamente esfoliada devido ao aumento significativo da área superficial de contato da argila nesse tipo de estrutura.

4 Materiais e Métodos

4.1 Local de execução

O presente trabalho foi desenvolvido no Instituto de Química e Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

4.2 Materiais

A fécula utilizada nesse projeto foi extraída de rizomas de araruta segundo a metodologia descrita por Leonel (2002). Foi utilizada a nanoargila montmorillonita (MMT), tipo bentonita sódica hidrofílica da marca Sigma-Aldrich, e o glicerol da marca MERCK.

4.3 Estudo preliminar

Foi realizado um estudo preliminar para determinar o teor de fécula de araruta assim como a concentração de glicerol (C_G) e concentração de nanoargila montmorillonita (C_{MMT}) a ser utilizada no planejamento experimental. Para isso, foram testadas formulações com teor de fécula de 4% e concentração de glicerol de 10% e 30%, para a escolha do teor de glicerol recorreu-se a dados da literatura (SHIMAZU et al., 2007). O próximo passo foi alterar o teor de fécula para 3% e manter as concentrações de glicerol (10% e 30%). O teor de fécula a ser utilizado na elaboração dos filmes (F.F) de fécula e filmes nanocompósitos (F.NC) foi determinado a partir de uma avaliação subjetiva.

4.3.1 Avaliação subjetiva

A avaliação subjetiva dos filmes foi realizada seguindo os parâmetros estabelecidos por Gontard (1993), sendo verificadas as seguintes características: continuidade, homogeneidade e manuseabilidade. A continuidade é definida como a ausência de ruptura ou fraturas após a secagem e a homogeneidade corresponde à ausência de partículas insolúveis ou bolhas visíveis a olho nu. Já manuseabilidade dos filmes está associada à possibilidade do mesmo ser manipulado sem riscos de ruptura, inclusive em sua remoção do suporte utilizado durante a secagem.

A partir da avaliação subjetiva, os filmes produzidos com teor de fécula de 3% apresentaram melhores resultados, assim esse teor de fécula foi escolhido para compor a formulação dos F.F e F.NC. A próxima etapa foi a escolha da concentração de MMT (C_{MMT}), para isso, recorreu-se a literatura que abordavam a adição de nanoargila em filmes a partir de diferentes féculas e daí montou-se o planejamento experimental (item 4.5) a partir da revisão de literatura.

4.4 Processo de elaboração da solução filmogênica

Foram estudados três processos para a elaboração dos filmes nanocompósitos Figura 7 (P₁, P₂) e Figura 8 (P₃). No processo P₁ utilizou-se agitação suave tanto na etapa da dispersão da MMT como na etapa formação da solução filmogênica, a suspensão de MMT e o glicerol foram adicionados à fécula separadamente. No processo P₂ manteve-se a velocidade da agitação e testou-se a adição do glicerol na dispersão de MMT, a qual chamou-se dispersão plastificada. Já no processo P₃, apenas a velocidade da agitação foi alterada (2500 rpm), em relação ao processo P₂.

Após a secagem dos filmes, foi realizada a avaliação subjetiva (item 4.3.1) para identificar o processo para execução do projeto. O processo P₃ foi escolhido para elaboração os filmes seguindo o planejamento experimental (item 4.5).

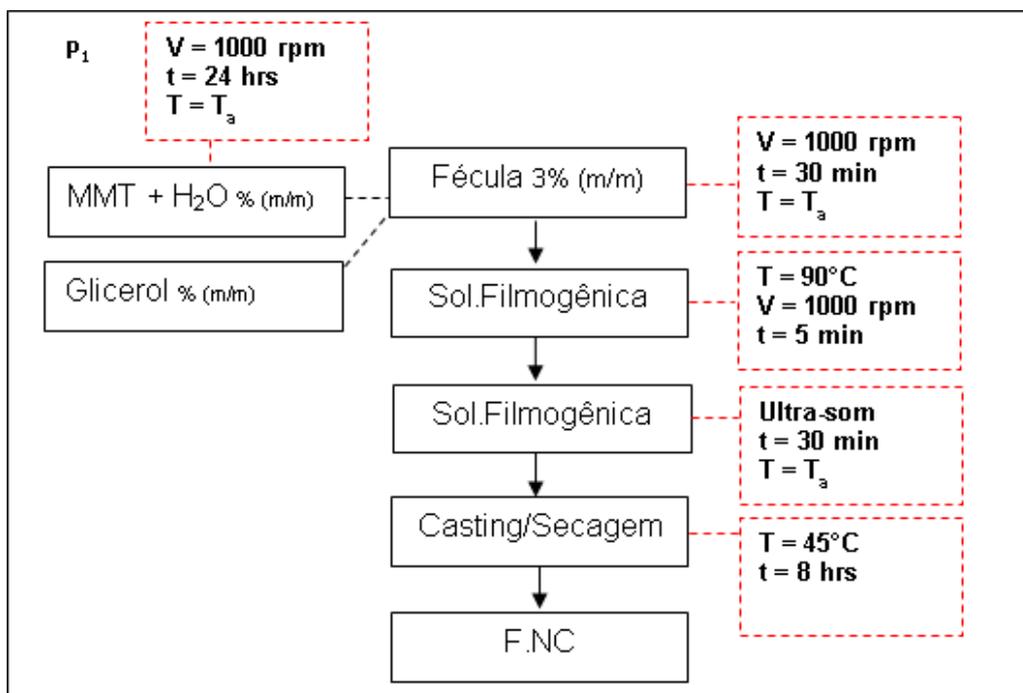


Figura 7: Fluxogramas: Agitação suave e adição do glicerol separado da suspensão de MMT. Sol. Filmogênica = Solução filmogênica; F.NC = Filme nanocompósito.

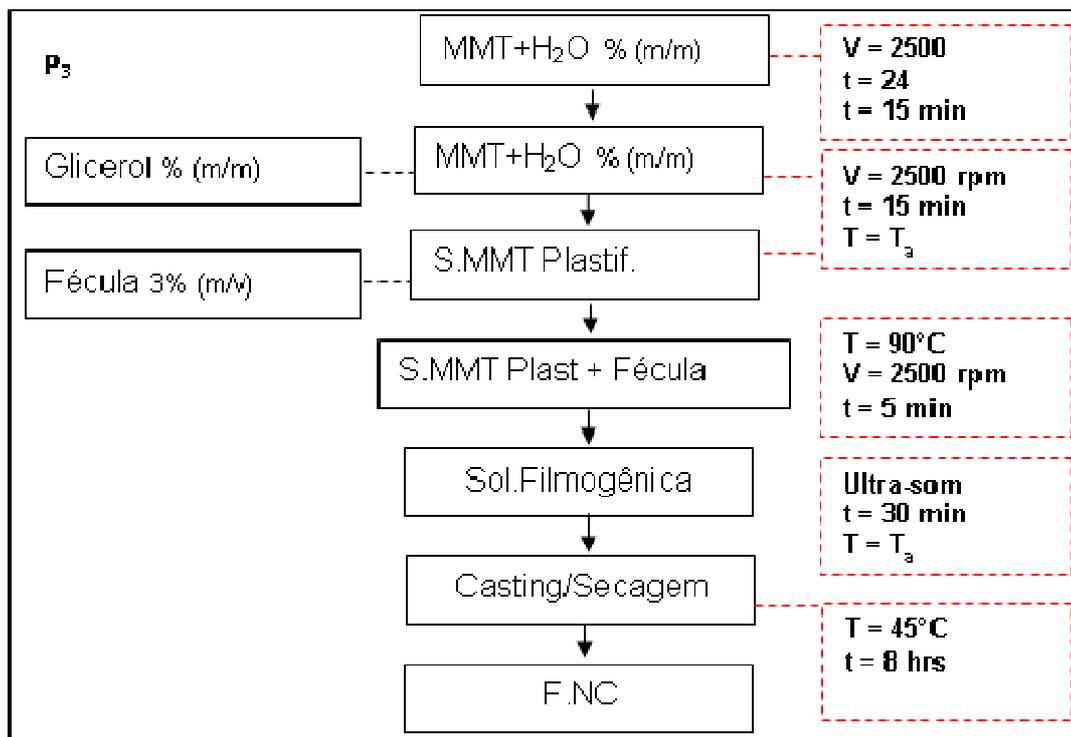
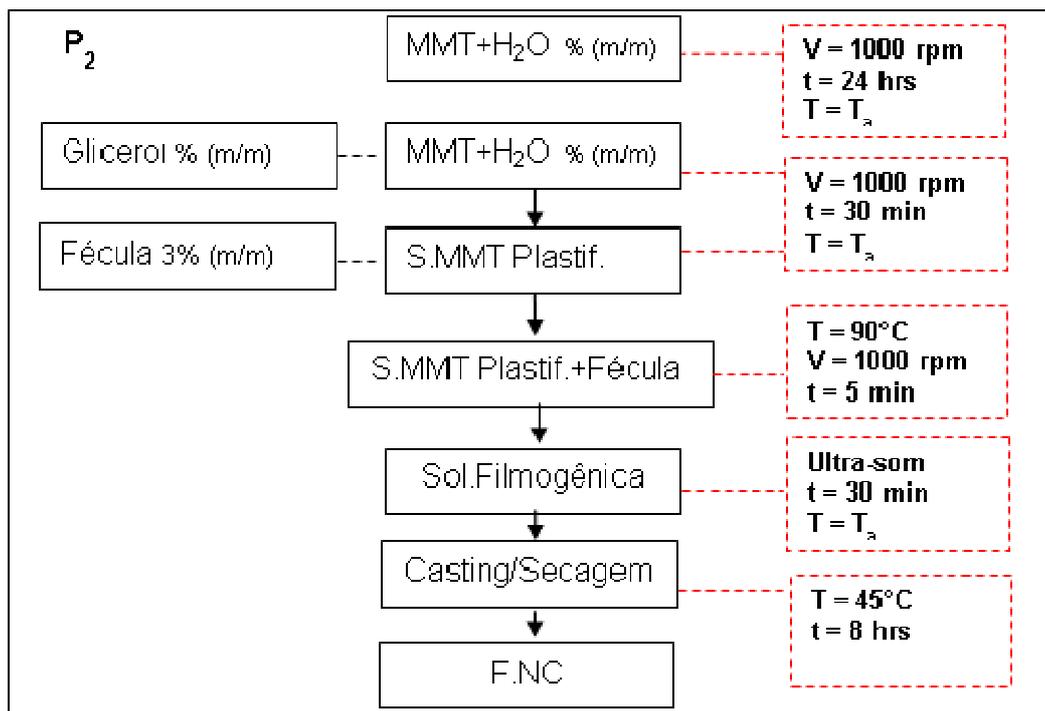


Figura 8: . Fluxogramas: (P₁) Agitação suave (1000 rpm) e adição do glicerol separado da suspensão de MMT; (P₂) Suspensão de MMT plastificada. Sol = Solução; S.MMT Plastif.= suspensão de MMT plastificada; F.NC = Filme nanocompósitos.

4.5 Planejamento experimental

Para o estudo das formulações dos filmes, foi adotado um delineamento composto central rotacional 2^2 (DCCR 2^2), incluindo quatro pontos axiais e quatro pontos centrais, resultando em 12 experimentos; aplicável à metodologia de superfície de resposta a fim de avaliar o efeito das variáveis independentes, concentração de glicerol (C_G) e concentração de MMT (C_{MMT}), sobre as variáveis dependentes, propriedades mecânicas e de barreiras dos nanocompósitos. Cada variável foi estudada em cinco níveis diferentes conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Matriz do planejamento experimental dos filmes nanocompósitos

Ensaio	C_G (%)	C_{MMT} (%)
	X1	X2
1	1(40)	1 (7,5)
2	-1(10)	1 (7,5)
3	1 (40)	-1 (2,5)
4	-1 (10)	-1 (2,5)
5	0 (25)	$\sqrt{2}$ (8,5)
6	0 (25)	$-\sqrt{2}$ (1,5)
7	$\sqrt{2}$ (46,15)	0 (5)
8	$\sqrt{-2}$ (3,85)	0 (5)
9	0 (25)	0 (5)
10	0 (25)	0 (5)
11	0 (25)	0 (5)
12	0 (25)	0 (5)

As variáveis dependentes avaliadas para cada ensaio do planejamento experimental foram: (i) resistência à tração (RTM); (ii) deformação específica (DE); (iii) módulo de elasticidade (ME); (iv) permeabilidade ao vapor de água (PVA).

Os dados foram ajustados ao modelo de segunda ordem (Equação 2) como uma função das variáveis dependentes.

$$Y = b_0 + b_i X_i + b_j X_j + b_{ij} X_i X_j + b_{ii} X_i^2 + b_{jj} X_j^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Y_i = variável resposta,

X_i = Variável independente (valor codificado)

b_i = Coeficiente do modulo para a variável i .

O objetivo do planejamento experimental foi maximizar RTM, ME e DE e minimizar a PVA. Assim, foi realizada uma análise conjunta das superfícies de resposta obtidas para as variáveis dependentes (respostas), a fim de encontrar a região que melhor atendesse aos objetivos deste projeto. Após isso, foi realizado as caracterizações da formulação ótima dos filmes nanocompósitos (F.NC) e filme de fécula de araruta (F.F) quanto às propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água (PVA), e microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétrica (TG), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e difração de raio-X (XRD).

4.6 Elaboração dos filmes de fécula araruta (F.F) e dos nanocompósitos de fécula de araruta (F.NC)

Os filmes nanocompósitos (F.NC) foram elaborados como descrito no processo P₃ (Figura 8). Primeiramente, foi preparada uma suspensão de MMT (S.MMT) em água destilada. A S.MMT foi submetida a uma agitação de 2500 rpm por 24h a temperatura ambiente, para permitir a hidratação da MMT. Na seqüência, o plastificante (glicerol) foi adicionado à S.MMT numa concentração (m/m de fécula) de acordo ao planejamento experimental Tabela 4, sob agitação (2500 rpm) por 15 minutos a temperatura ambiente produzindo uma suspensão de MMT plastificada. Foi adicionado fécula de araruta (3% m/v) à

suspensão plastificada sob agitação (2500 rpm) a temperatura ambiente durante 15 minutos, após este tempo, a temperatura foi elevada até 90 °C deixando persistir por 5 minutos formando uma solução filmogênica. A solução filmogênica foi submetida ao banho ultrassônico por 30 minutos. A próxima etapa foi espalhar 55g da solução filmogênica em placas de acrílico de 15 cm de diâmetro, para estabelecer o controle final de espessura dos filmes, após secagem a 40°C em estufa com circulação de ar forçada durante 10h.

No preparo do filme de fécula sem MMT (F.F), a primeira e a segunda etapa do processo (Figura 7) foram suprimidas. Para o F.F, o procedimento de elaboração consistiu na mistura da fécula, do plastificante e da água (completando um volume total de 400 ml). As etapas seguintes foram análogas às descritas no processo P₃ na Figura 8.

4.7 Caracterização dos biofilmes

4.7.1 Testes mecânicos

As amostras foram cortadas em corpos-de-prova com 25 mm de largura e 100 mm de comprimento e acondicionadas em umidade relativa de 58%, em dessecadores contendo solução saturada de NaBr a 25 °C, 48 h antes das análises. Os ensaios mecânicos foram realizados utilizando o Emic DL2000 empregando-se o programa Tesc versão 3.04®. Cada análise foi realizada com, no mínimo, seis ensaios válidos.

A tensão na força máxima, deformação específica e o módulo de elasticidade dos corpos-de prova foram determinados com base no método D882-00 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1996), com distância inicial entre as garras de 50 mm e velocidade de tração de 12 mm/s. Os resultados foram tratados estatisticamente através de Análise de variância (ANOVA) pelo teste de Tukey a 95% de confiança, através do programa Excel 2010 (Microsoft)®

4.7.2 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) das amostras foi determinada em triplicata pelo método gravimétrico, com base na norma da ASTM E96/E96M-05 descrito por Sarantópoulos et al. (2002). As amostras de filmes foram fixadas em células de permeação de vidro, com abertura circular, de 35 mm de diâmetro, correspondente à área do filme exposta para troca, vedada hermeticamente, e contendo sílica gel no seu interior (0% UR), em ambiente climatizado a 25°C. As células de permeação (Figura 9) foram colocadas dentro de dessecadores contendo água destilada (100% de UR; $P = 3,167$ KPa a 25°C). O ambiente foi equilibrado durante 48 h antes da análise, que procedeu em intervalos de 30 minutos durante 7 horas.

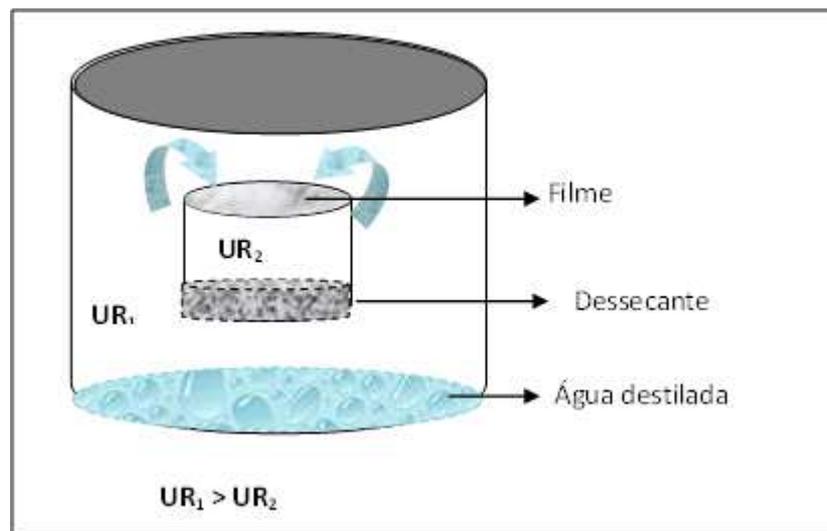


Figura 9: Ilustração da célula de permeação utilizada para a determinação da permeabilidade ao vapor de água

Para calcular a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram utilizadas as Equações 3 e 4.

$$TPVA = \frac{W}{t * A} \quad (g * m^{-2} * h^{-1}) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$PVA = \frac{TPVA * \varepsilon}{\Delta P} \quad (g * mm *^{-1} * m^{-2} * KPa^{-1}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde,

W = ganho de massa da célula.

t = tempo da marcação.

A = área exposta do filme.

ε = espessura do filme.

ΔP = diferença de pressão entre os dois lados do filme.

4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

4.7.4 Análise termogravimétrica (TG)

O comportamento termogravimétrico dos materiais foi analisado numa termobalança Marca Shimadzu®, modelo TGA-50, entre 25 a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio.

4.7.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A determinação da transição de fase foi realizada por análise exploratória diferencial. Através desta análise a amostra e uma referência inerte são aquecidas na parte interna de uma câmara com temperatura controlada, possibilitando a medida da diferença de energia fornecida ou retirada da amostra em relação à referência. O equipamento utilizado foi um DSC da Marca Seiko, Modelo Exstar DSC-6220. Todas as amostras foram analisadas entre 25 a 550 °C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.7.6 Difratometria de raio-X (DRX)

A cristalinidade de um polímero é um importante parâmetro que define suas propriedades físicas e químicas. A determinação do grau de cristalinidade em um material polimérico pode ser realizada por diversos métodos, entre eles, a difratometria de raios X (CANEVAROLO, 2007). Os difratogramas foram obtidos num difratômetro de raios X, Marca Shimadzu®, modelo XRD-6000, operando com radiação CuK α ($\lambda=1,548 \text{ \AA}$), com tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, utilizando-se as amostras sob a forma de pó. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25°C) e com ângulos 2θ entre 5 e 80° (2°min⁻¹).

5 Resultados e Discussão

5.1 Resultado do planejamento experimental DCCR 2².

Os resultados das variáveis dependentes para as propriedades mecânicas: Resistência à tração na força máxima (RTM), Deformação específica (DE) e Módulo de elasticidade (ME) assim como Permeabilidade ao vapor de água (PVA), em função das variáveis independentes (C_G e C_{MMT}) do planejamento experimental para os F.NC podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados do planejamento experimental DCCR2² para os filmes nanocompósitos de fécula de araruta e montimorillonita

Ensaio	C _G (%)	C _{MMT} (%)	RMT (Mpa)	DE (%)	ME (Mpa)	PVA (g.h ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹)*10 ⁷
1	1(40)	1 (7,5)	2,688	27,066	38,875	3,205
2	-1(10)	1 (7,5)	16,164	2,282	1201,875	2,354
3	1 (40)	-1 (2,5)	2,859	28,474	36,125	3,037
4	-1 (10)	-1 (2,5)	25,282	3,999	1147,125	2,690
5	0 (25)	√2 (8,5)	9,666	16,774	428,875	2,391
6	0 (25)	-√2 (1,5)	8,392	20,060	383,125	3,241
7	√2 (46,15)	0 (5)	2,305	29,064	31,1362	5,193
8	√-2 (3,85)	0 (5)	21,636	2,935	1218,500	2,884
9	0 (25)	0 (5)	7,844	23,540	332,500	3,514
10	0 (25)	0 (5)	6,225	15,484	237,625	3,664
11	0 (25)	0 (5)	6,515	15,211	277,500	3,464
12	0 (25)	0 (5)	7,054	27,721	269,750	3,407

C_G = concentração de glicerol; C_{MMT} = concentração de montimorillonita; RMT = resistência à tração; DE = deformação específica; ME = módulo de elasticidade; PVA = permeabilidade ao vapor de água.

5.1.1 Análise dos efeitos das concentrações de glicerol e de nanoargila.

Os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas de resistência à tração na força máxima (RTM), deformação específica (DE), módulo de elasticidade (ME) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) estão apresentados na Tabela 3. Os efeitos das variáveis indicam o quanto a variável independente exerce influência sobre a resposta. Um efeito positivo sobre a resposta indica que, ao passar de um valor de mínimo a um valor de máximo da variável independente, o valor da resposta aumenta. No caso de efeito negativo, indica diminuição no valor da resposta.

Analisando-se os efeitos dos fatores sobre as propriedades estudadas, observou-se que a concentração de glicerol (C_G) exerce influência em todas as propriedades já a concentração de montmorillonita (C_{MMT}) exerceu maior influência sobre permeabilidade ao vapor de água (PVA).

Para as propriedades de resistência à tração na força máxima (RTM) e módulo de elasticidade (ME) a C_G exerce efeito negativo, no caso do ME o efeito teve maior intensidade. Entretanto, um aumento na C_G afetou significativamente e positivamente a flexibilidade e propriedade de barreira destes filmes, incrementando seus valores de deformação e PVA.

As propriedades de barreira dos filmes foram influenciadas tanto pela C_G quanto pela C_{MMT} , sendo que, a C_{MMT} teve um efeito maior e negativo sobre a PVA, ao contrário da C_G . O efeito negativo da C_{MMT} sobre a PVA é um resultado favorável nesse projeto, uma vez que redução na PVA traduz uma melhora nas propriedades de barreira ao vapor de água em filmes hidrofílicos.

Tabela 3: Análise para as respostas estudadas segundo o DCCR2²

Variável	Fator	Coefficientes	Erro padrão	p-valor
Resistência máxima à tração	Média	6,914	1,111	0,0007
	C_G (L)	-7,886	0,784	5,623x10⁻⁵
	C_G (Q)	2,824	0,874	0,018
	C _{MMT} (L)	-0,931	0,784	0,280
	C _{MMT} (Q)	1,365	0,874	0,169
	C _G (L)x C _{MMT} (L)	2,237	1,111	0,091
Deformação específica	Média	20,481	2,421	0,0001
	C_G (L)	10,751	1,701	0,0001
	C_G (Q)	-2,664	1,701	0,0007
	C _{MMT} (L)	-0,967	1,708	0,591
	C _{MMT} (Q)	-1,465	1,903	0,470
	C _G (L)x C _{MMT} (L)	0,077	2,421	0,975
Módulo de elasticidade	Média	279,723	0,001	0,002
	C_G (L)	-492,986	37,384	1,174x10⁻⁵
	C_G (Q)	194,082	41,642	0,003
	C _{MMT} (L)	15,246	37,384	0,697
	C _{MMT} (Q)	85,563	41,642	0,086
	C _G (L)x C _{MMT} (L)	-13	52,977	0,814
PVA	Média	3,510	0,245	7,22 x 10⁻⁶
	C_G (L)	0,557	0,173	0,018
	C _G (Q)	0,112	0,192	0,582
	C _{MMT} (L)	-0,171	0,173	0,360
	C_{MMT} (Q)	-0,494	0,192	0,042
	C _G (L)x C _{MMT} (L)	0,126	0,245	0,625

Valores estatisticamente significativos: Negrito p<0,05

Os modelos quadráticos codificados que relaciona as variáveis dependentes com os fatores em estudo (C_G e C_{MMT}) são apresentados a seguir (Eq. 5 a 8).

Modelo codificado:

$$RTM = 6.914 - 7.886X_1 - 0.931X_2 + 2.824X_1^2 + 1.365X_2^2 + 2.237X_1X_2 \text{ (Eq. 5)}$$

$$DE = 20.482 + 10.751X_1 - 0.970X_2 - 2.664X_1^2 + 1.465X_2^2 + 0.077X_1X_2 \text{ (Eq. 6)}$$

$$ME = 279.723 - 492.986X_1 + 15.246X_2 + 194.082X_1^2 + 85.563X_2^2 - 13X_1X_2 \text{ (Eq. 7)}$$

$$PVA = 3.52 + 0.557X_1 - 0.171X_2 + 0.112X_1^2 - 0.494X_2^2 + 0.13X_1X_2 \text{ (Eq. 8)}$$

5.1.2 Análise da variância (ANOVA).

As análises de variância (ANOVA) (Tabela 4) foi realizada com a finalidade de verificar a qualidade dos ajustes dos modelos codificados gerados (Eq. 5 a 8). Verificou-se a significância da regressão e do resíduo ao nível de 95% de confiança.

As propriedades de resistência á tração na força máxima (RTM), deformação específica (DE) e módulo de elasticidade (ME) apresentaram coeficiente de correlação (R^2) acima de 0,87, já a permeabilidade ao vapor de água (PVA) apresentou $R^2 = 0,76$, indicando que o modelo explica 76% da variação dos dados observados para a PVA e acima de 87% para as demais propriedades, portanto, sendo considerado como aceitável para essas respostas.

Por outro lado, estas respostas obtiveram valores de F_{cal} superiores ao F_{tab} , podendo-se considerar a regressão significativa não apenas estatisticamente, mas também útil para fins preditivos. Assim, pode-se deduzir que os modelos obtidos (Eq. 5 a 8) foram preditivos, sendo possível sob este critério gerar as respectivas superfícies de resposta.

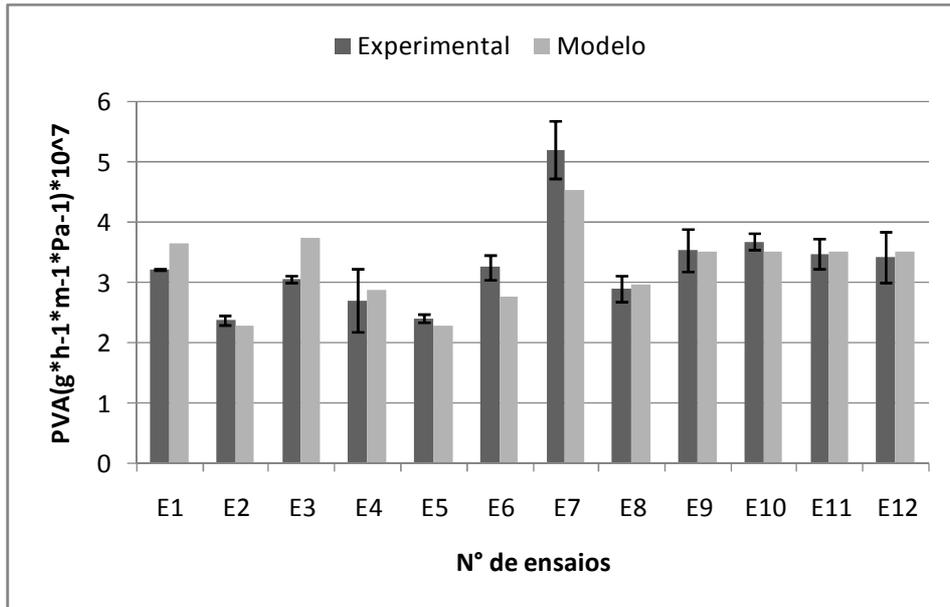
Tabela 4: Análise de variância (ANOVA) para as propriedades mecânicas e PVA

Variável	Fonte de variação	Soma de quadrados	de Graus de liberdade	Média quadrática	F (Cal.)	F (Tab.)	R ²
Resistência à tração	Regressão	582,44	5	116,49	23,56	4,39	0,88
	Resíduo	29,668	6	4,95			
	Total	612,11	11				
Deformação específica	Regressão	987,73	5	197,55	8,43	4,39	0,88
	Resíduo	140,66	6	23,44			
	Total	1128,40	11				
Módulo de elasticidade	Regressão	2212937,60	5	442587,52	39,42	4,39	0,97
	Resíduo	67356,87	6	11226,15			
	Total	2280294,47	11				
PVA	Regressão	4,68	5	0,94	3,90	4,39	0,77
	Resíduo	1,44	6	0,24			
	Total	6,12	11				

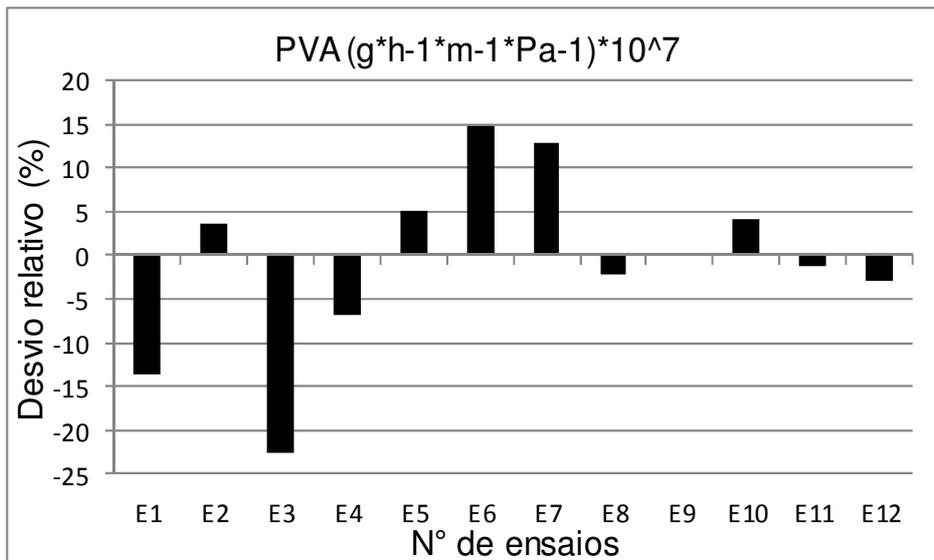
5.1.3 Comparação entre os valores preditos e experimentais.

Nas Figuras 10.a até a 13.a são apresentados os resultados, para efeito de comparação, entre o planejamento experimental e resultados preditos pelos modelos para as diferentes variáveis de resposta (módulo de elasticidade, resistência à tração na força máxima, deformação específica e permeabilidade ao vapor de água). Já nas Figuras 10.b a 13.b são apresentados os desvios relativos entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo. Assim, percebe-se que os modelos demonstram ajustar-se bem aos dados experimentais.

As variáveis de resposta à permeabilidade ao vapor de água foram adequadamente ajustadas, com desvios relativos inferiores a 5% em sua maioria. Os ensaios 1,4,6 e 7 alcançaram desvio entre 5% e 15%, o ensaio 2 teve um desvio inferior a 5% e apenas o ensaio 3 superou um desvio relativo de 20%. Para as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, resistência à tração na força máxima e deformação específica) a maior parte dos desvios relativos foram inferiores a 20%, e portanto também se ajustaram adequadamente. Nas respostas de módulo de elasticidade e deformação específica, os ensaios 7 e 8 respectivamente apresentaram desvios relativos superiores a 100%.

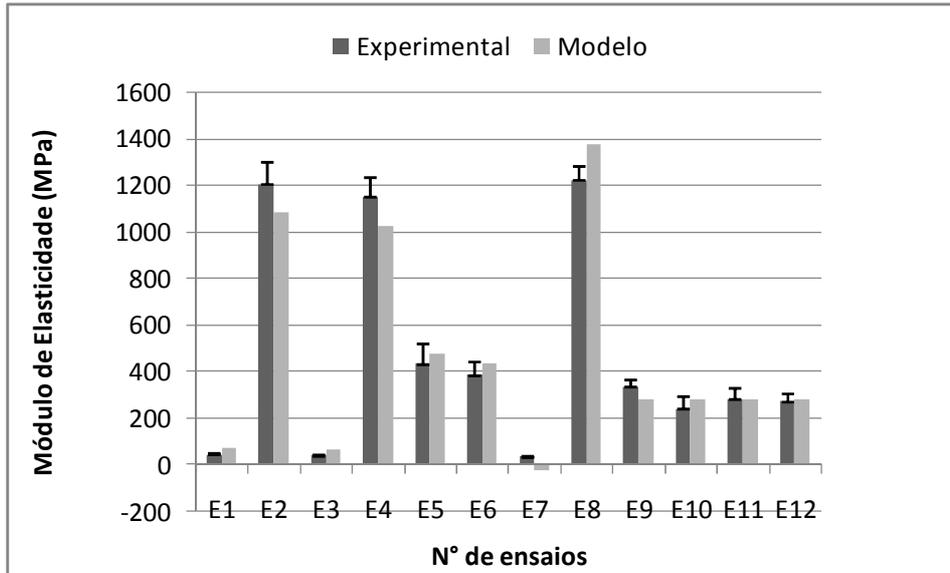


(a)

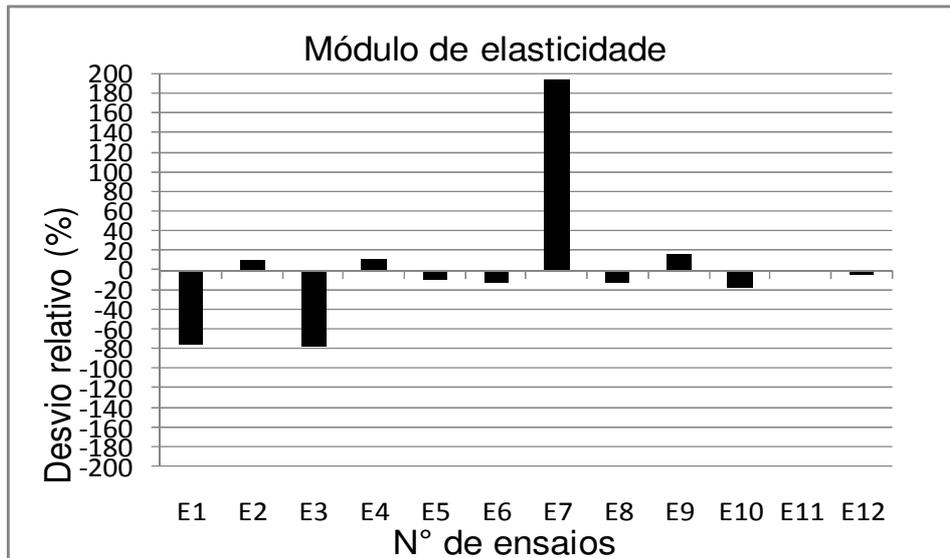


(b)

Figura 10: a) Comparação entre os resultados experimentais obtidos no planejamento experimental com seu respectivo desvio padrão e os resultados preditos pelo modelo, para as variáveis de resposta de permeabilidade ao vapor de água. b) Desvio relativo entre os resultados experimentais e preditos pelo modelo.

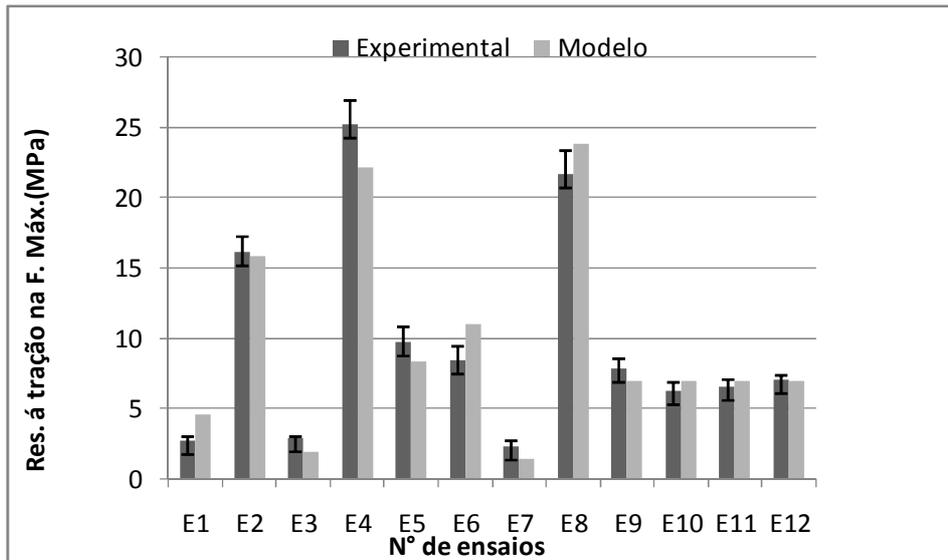


(a)

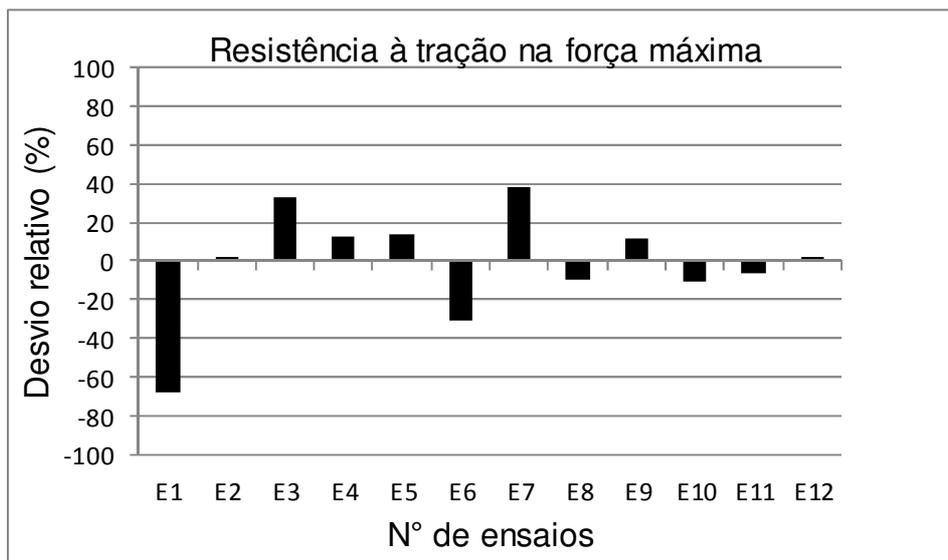


(b)

Figura 11: Comparação entre os resultados experimentais obtidos no planejamento experimental com seu respectivo desvio padrão e os resultados preditos pelo modelo, para as variáveis de resposta de módulo de elasticidade. b) Desvio relativo entre os resultados experimentais e preditos pelo modelo.

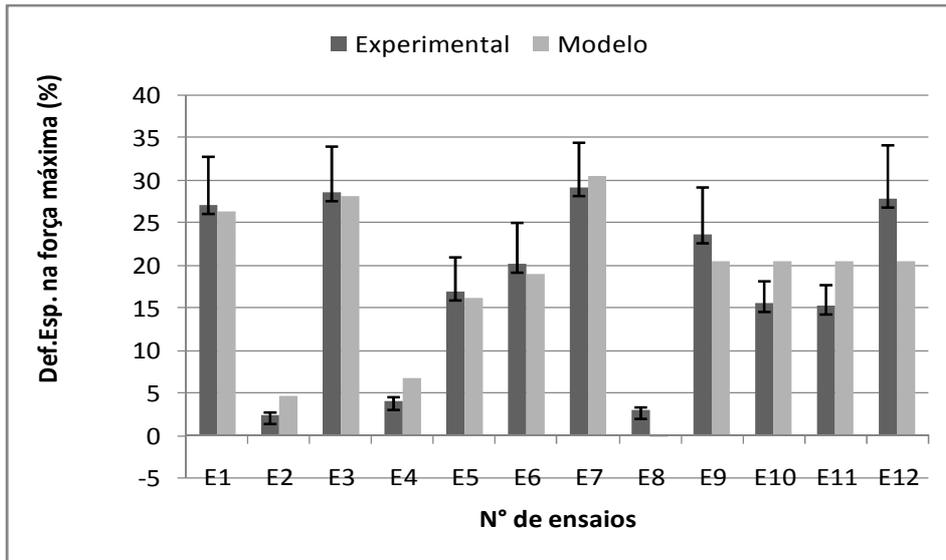


(a)

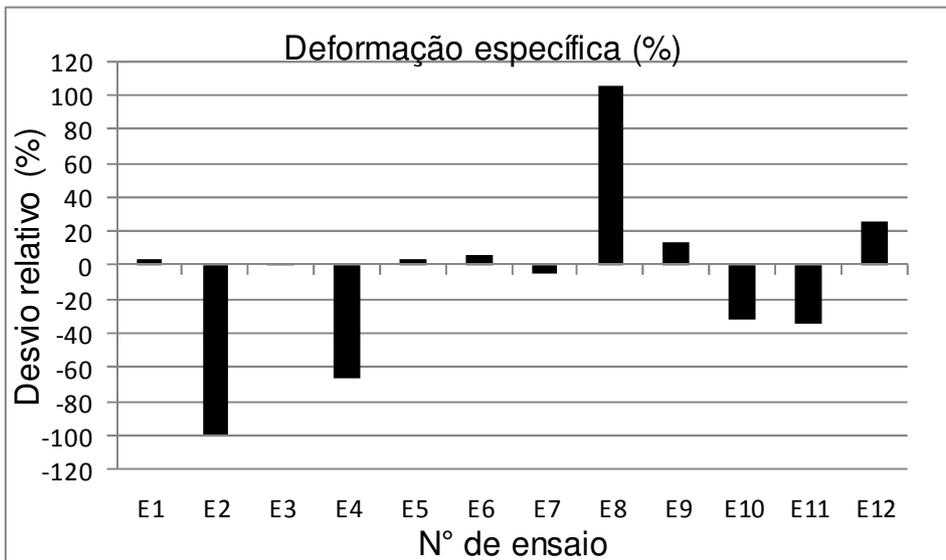


(b)

Figura 12: a) Comparação entre os resultados experimentais obtidos no planejamento experimental com seu respectivo desvio padrão e os resultados preditos pelo modelo, para as variáveis de resposta de resistência à tração na força máxima. b) Desvio relativo entre os resultados experimentais e preditos pelo modelo.



(a)



(b)

Figura 13: a) Comparação entre os resultados experimentais obtidos no planejamento experimental com seu respectivo desvio padrão e os resultados preditos pelo modelo, para as variáveis de resposta de deformação específica. b) Desvio relativo entre os resultados experimentais e preditos pelo modelo.

5.1.4 Geração da superfície de resposta.

Para análise e definição das faixas ótimas operacionais de cada variável do processo foram geradas superfícies de respostas utilizando os modelos obtidos, para as propriedades de resistência a tração na força máxima (Figura 14), deformação específica na força máxima (Figura 15), módulo de elasticidade (Figura 16), e permeabilidade ao vapor de água (Figura 17).

A resistência dos filmes foi influenciada pela interação entre as C_{MMT} e C_G . Na análise da superfície de resposta obtida para a resistência a tração (Figura 14) nota-se que, na região de alta C_G houve um efeito positivo da C_{MMT} sobre a resposta de resistência à tração, o que não foi observado na região de baixa C_G , onde um aumento da C_{MMT} provocou redução nos valores de resistência à tração dos filmes. Segundo Krotcha (1994) em altas concentrações de nanoargila pode ocorrer a incorporação de água em suas lamelas até a saturação, devido a seu caráter hidrofílico, o que reduz a resistência a tração dos filmes. Tais resultados estão de acordo com os encontrados nesta pesquisa quando se analisa o efeito da C_{MMT} na região de baixa C_G . Acredita-se que o incremento de nanoargila diminui a disponibilidade de grupos hidroxila do glicerol para interagir com as cadeias dos polímeros, o que modifica sensivelmente as propriedades mecânicas dos filmes (MALI, et al. 2004, GONTARD et al. 1993; MÜLLER, et al. 2008).

Na superfície de resposta da deformação específica na força máxima (Figura 15), nota-se que na região de alta C_G a propriedade em estudo diminui com o incremento da C_{MMT} , justamente o oposto do que é observado no ensaio de resistência a tração na força máxima, como já era esperado. Por outro lado, na região de baixa C_G o efeito da C_{MMT} na deformação específica foi menos significativo, mantendo estes valores praticamente constantes. Bergo e Sobral, (2006) produziram filmes biodegradáveis a base de gelatina plastificado com diferentes concentrações de glicerol e observou que, em baixas concentrações deste aditivo, os filmes apresentaram maiores valores de resistência à tração e menores valores de deformação, isto porque, segundo os autores, o aumento de plastificante diminui as interações entre cadeias adjacentes do polímero aumentando assim a mobilidade e flexibilidade do filme. As superfícies de

resistência máxima à tração e deformação específica demonstram que em valores de alta C_{MMT} e C_G intermediária é possível obter filmes mais rígidos sem perda significativa dos valores de deformação.

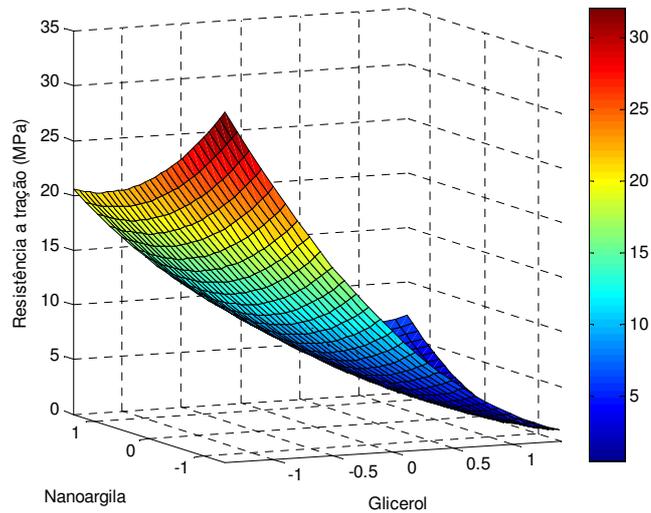


Figura 14: Efeito da concentração de montmorillonita (C_{MMT}) e concentração de glicerol (C_G) na tensão.

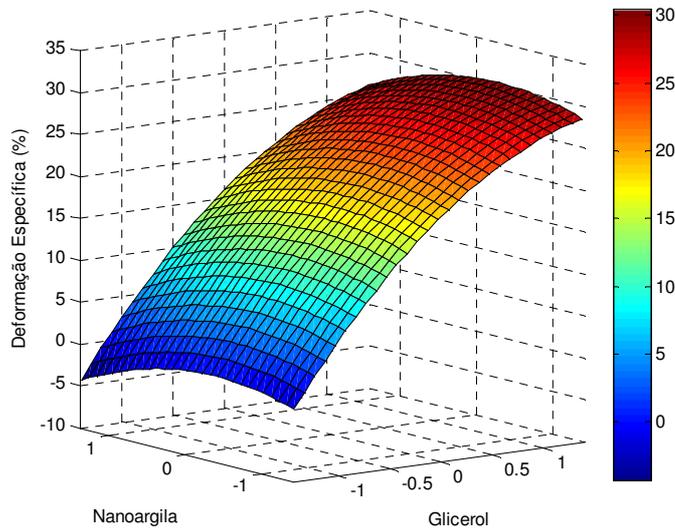


Figura 15: Efeito da concentração de montmorillonita (C_{MMT}) e concentração de glicerol (C_G) na deformação específica.

O máximo valor do módulo de elasticidade (Figura 16) foi registrado na região de baixa C_G independente da C_{MMT} estudada. Este resultado indica que o efeito da C_{MMT} é anulado pelo efeito da C_G nos filme de fécula de araruta. Os filmes formulados com baixa C_G demonstraram ser quebradiços e de difícil manuseio. O plastificante atua na matriz polimérica reduzindo as forças intermoleculares e conseqüentemente aumentando a mobilidade molecular e a flexibilidade dos filmes. Apesar do glicerol ser utilizado para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, em baixas concentrações (< 15%) pode causar o efeito de antiplastificação (GAUDIN et al. 1999). Segundo Lourdin et al. (1997) tal efeito indica a ocorrência de fortes interações entre o glicerol e a fécula, neste caso, ligações de hidrogênio são responsáveis pelo decréscimo da mobilidade molecular e da afinidade pela água nos filmes. Por outro lado, independente da C_{MMT} , o aumento da C_G provoca uma redução acentuada no módulo de elasticidade dos filmes, evidenciando a influência desta variável na propriedade em estudo.

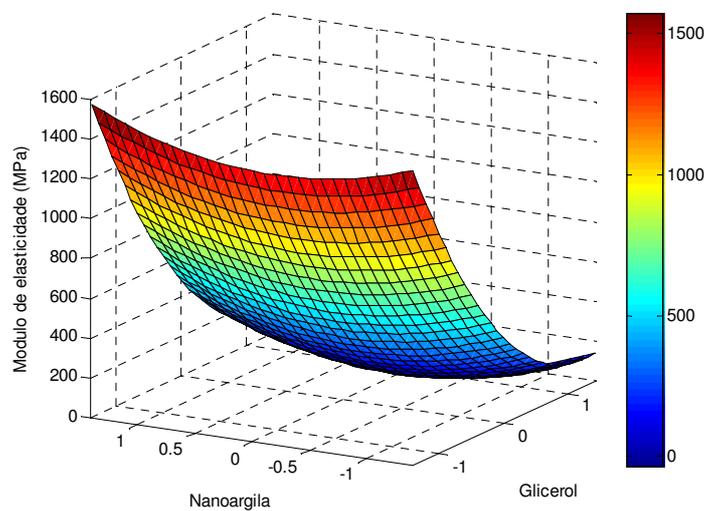


Figura 16: Efeito da concentração de montmorilonita (C_{MMT}) e concentração de glicerol (C_G) no módulo de elasticidade.

Na superfície de resposta para a PVA (Figura 17) observa-se que o menor valor para esta propriedade foi encontrado na área de baixa C_G e alta C_{MMT} . Na área de alta C_{MMT} o efeito da C_G é positivo sobre a propriedade em estudo. Já na área de alta C_G , a variação da C_{MMT} tem um comportamento parabólico sobre a PVA, sendo registrado valor máximo na região intermediária de C_{MMT} e uma leve inclinação ao se afastar em direção aos extremos desta variável. De modo geral o aumento na C_{MMT} provocou redução na PVA, este comportamento está de acordo com o observado por pesquisadores que analisaram filmes produzidos a partir de biopolímero incorporados com nanoargila. Para Tunc et al (2007) a diminuição da PVA provocada pela adição de nanoargila se deve às interações hidrofílicas produzidas entre o polímero e a nanoargila, a qual seria responsável pela diminuição de sítios hidrofílicos livre para a permeação do vapor de água. Rhim et al (2006) acredita que a diminuição da PVA provocada pela adição de nanoargila está relacionada à grande área de superfície de contato das lamelas da nanoargila que, quando bem dispersa, permeia através da matriz polimérica criando caminhos tortuosos que dificulta a migração das moléculas de vapor de água.

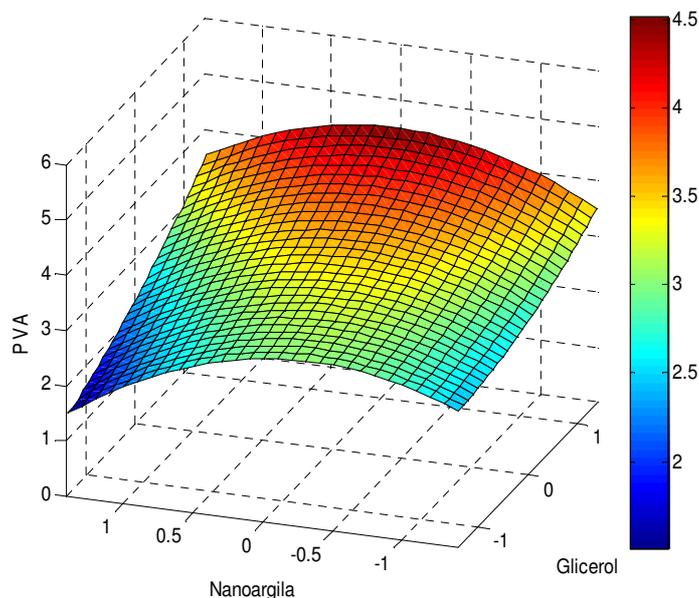


Figura 17: Efeito da concentração de montmorillonita (C_{MMT}) e da concentração de glicerol (C_G) na permeabilidade ao vapor de água (PVA).

5.2 Otimização da elaboração de filmes nanocompósitos (F.NC)

Da análise conjunta das superfícies de respostas foi possível observar que as condições ótimas para elaborar filmes nanocompósitos a partir de fécula de araruta, glicerol e nanoargila são: $C_G = 25\%$ e $C_{MMT} = 8,5\%$, (Tabela 5), correspondente ao ponto central do glicerol e máximo de MMT.

Foi elaborado filme de fécula de araruta (F.F) nas mesmas condições operacionais que os filmes nanocompósitos (F.NC), excetuando a concentração de MMT. A comparação entre essas duas formulações teve por objetivo avaliar a influência da adição de nanoargila em filmes de araruta.

Tabela 5: Resultados dos filmes elaborados com formulação otimizadas (F.NC) e filmes padrão (F.F).

Ensaio	C_G (%)	C_{MMT} (%)	RMT (Mpa)	DE (%)	ME (Mpa)	PVA ($g \cdot h^{-1} \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1}$) $\cdot 10^7$
F.NC	25	8,5	9,67	16,77	428,88	2,39
F.F	25	0	6,16	28,14	182,00	3,90

5.2.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA).

Os filmes sintetizados foram avaliados para a permeabilidade ao vapor de água. Como resultado, o valor de PVA para o F.NC ($C_G = 25\%$; $C_{MMT} = 8,5\%$) foi de 2,391 ($g \cdot h^{-1} \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1}$) $\cdot 10^7$. Tal valor foi considerado satisfatório, uma vez que para o filme F.F ($C_G = 25\%$; $C_{MMT} = 0\%$) foi observado um valor de 3,88 ($g \cdot h^{-1} \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1}$) $\cdot 10^7$, ou seja, a adição de 8,5% de MMT foi responsável pela redução de 38,4% na PVA.

Diferentes estudos realizados têm comprovado a redução da PVA através da adição de MMT. Tunc et al. (2007) observou uma redução de 55% ao ser adicionado 5% de MMT em filmes produzidos a partir de gluten de trigo. Já os filmes produzidos a partir de isolado proteico de trigo estudados por Sothornvit et al. (2009) e a partir de quitosana estudados por Rhim et al (2006) obtiveram uma redução de aproximadamente 30% na PVA ao se adicionar 5% de MMT.

Kampeerapappun et al. (2006), trabalhando com fécula de mandioca encontraram uma redução de 50% na PVA ao adicionar 10% de MMT. Para Cyras et al. (2008) a redução da PVA pode estar associada à diminuição do coeficiente de difusão aparente e a umidade de equilíbrio. O resultado de PVA encontrado para F.NC nesse projeto é muito favorável, uma vez que neste tipo de material umas das propriedades mais importantes a serem melhoradas é a propriedade de barreira ao vapor de água.

5.2.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, sendo essa resposta manifestada pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis, irreversíveis e resistirem à fratura (MANO, 2003).

Foi realizado ensaio de tração no filme de fécula de araruta com 25% de glicerol sem MMT (F.F), e no filme nanocompósitos de fécula de araruta com glicerol 25% de glicerol e 8,5% de MMT (F.NC), a fim de avaliar o efeito da adição da nanoargila ao filme. Para tal ensaio foram avaliadas a resistência à tração na força máxima (RTM), deformação específica na força máxima (DE) e módulo de elasticidade (ME).

A curva na Figura 18 representa os resultados obtidos nos ensaios mecânicos dos F.F foram: RMT = 6,160 (Mpa), DE = 28,143 (%) e ME = 182,0 (Mpa) . Portanto, pode-se observar que a adição de 8,5% de nanoargila hidrofílica foi suficiente para provocar um aumento de 56,9% e 135,5 % respectivamente para RTM e ME, enquanto para a DE foi registrado uma redução de 40,4 % no F.NC em relação ao F.F.

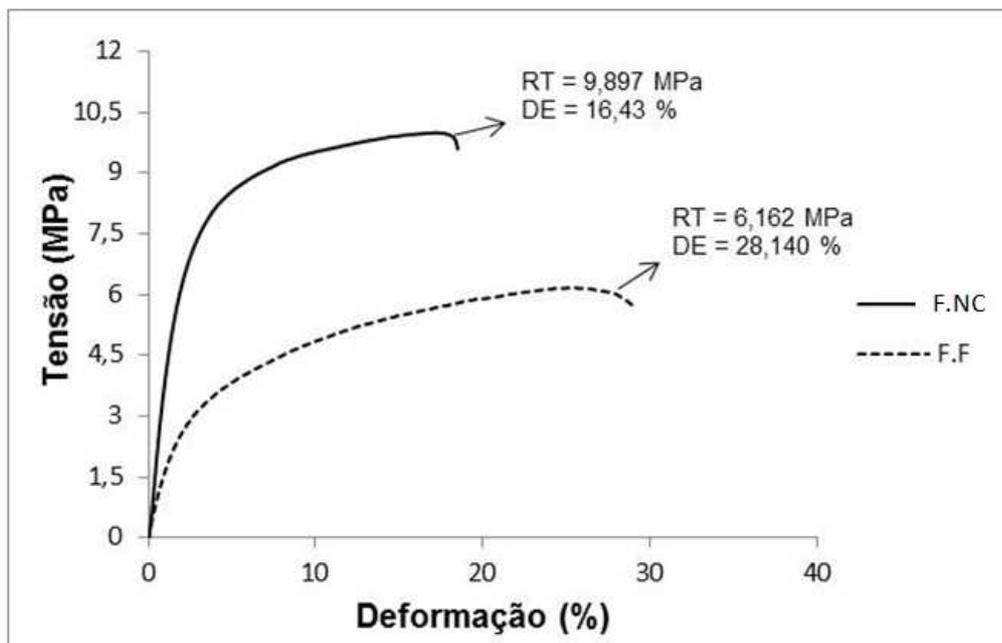
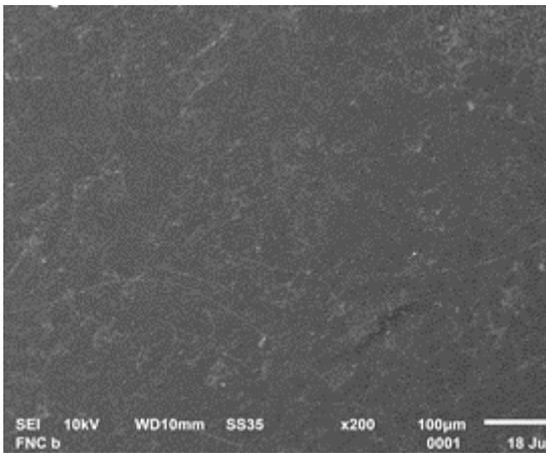


Figura 18: perfil do F.F e F.NC sob efeito de Tensão-Deformação

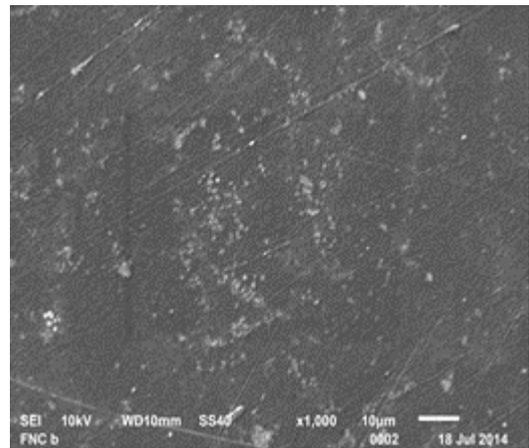
Moraes (2009) analisou as propriedades mecânicas de filmes produzidos a partir de fécula de mandioca adicionada de 10% de nanoargila hidrofílica e observou um aumento de 53,1% na RTM, 600% no ME e diminuição de 75,3% na DE quando comparada com filmes sem nanoargila. Este comportamento mecânico das amostras adicionadas de nanoargila corrobora com os resultados encontrados por outros pesquisadores que trabalharam com compósitos polímero-argila (PARK et al. 2003, CYRAS et al. 2008, WILHELM et al. 2003; HUANG, et al. 2004). Para CYRAS (2008) e WILHELM et al. (2003) o aumento da resistência à tração na máxima e decréscimo da deformação específica é resultado de uma interação sinérgica dos três componentes (fécula, glicerol e nanoargila) típicos de materiais de estrutura esfoliada. Já o decréscimo da flexibilidade dos filmes de fécula adicionados de nanoargila, tipo MMT, é causado pelo efeito reforçador da nanoargila na estrutura da matriz da fécula, em função do maior número de ligações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas da mesma com a da nanoargila.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

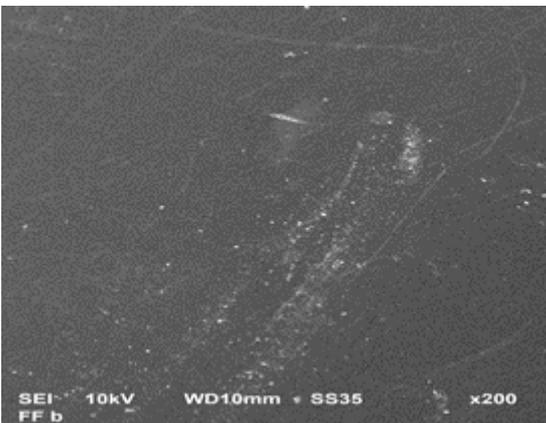
A microscopia eletrônica de varredura do F.NC ($C_G = 25\%$ e $C_{MMT} = 8,5\%$) permitiu uma visualização geral da estrutura do filme, mas não permitiu uma análise das nanoestruturas esperados, pois o MEV não tem esta resolução. Na Figura 19 têm-se imagens das superfícies dos F.NC e F.F ($C_G = 25\%$ e $C_{MMT} = 0\%$) que estavam em contato com a placa durante a secagem. A análise destas imagens permite observar a presença de aglomerados em algumas regiões de ambos os filmes (F.F e F.NC). Conseqüentemente uma análise conjunta dessas imagens permite concluir que tais aglomerados não foram formados devido à presença da nanoargila e sim a grumos provenientes da própria fécula; portanto, é possível que a nanoargila encontra-se bem dispersa no F.NC. Wilhelm et al. (2003), trabalhando com filmes amido-nanoargila, observaram através de MEV com aumento de 2000 vezes que as estruturas nanométricas podem ser dispersas e distribuída homogênea na matriz. Na Figura 19, percebe-se também uma superfície lisa e homogênea com ausência de rachaduras ou bolhas nos filmes produzidos com fécula de araruta, glicerol e MMT, o que é um indicativo da compatibilidade entre os três componentes da formulação.



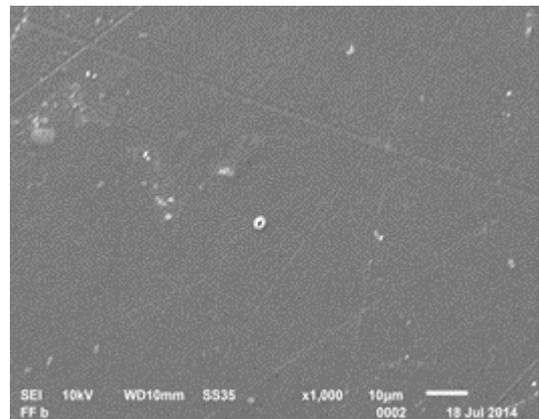
1.a



1.b



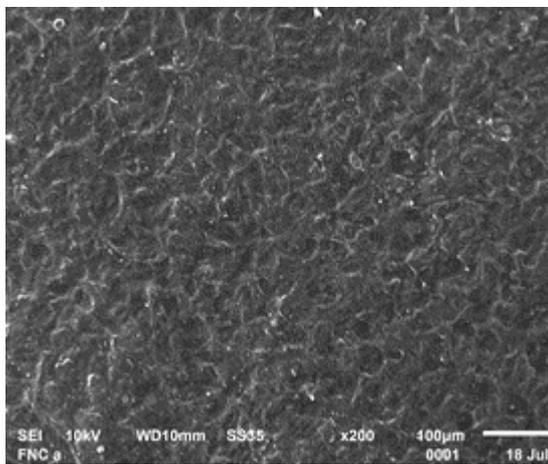
2.a



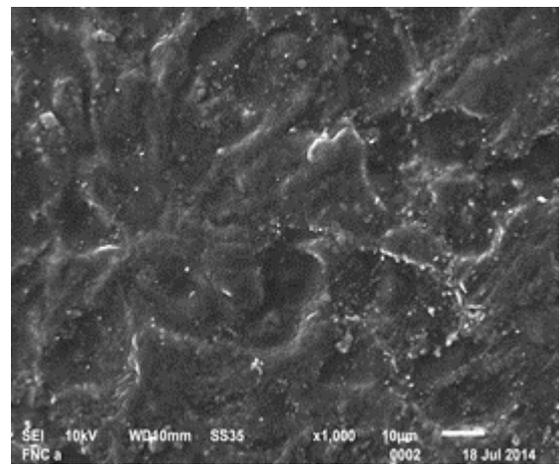
2.b

Figura 19: Microscopia dos filmes cuja superfície esteve em contato com a placa durante a secagem:1.a) F.NC - X200;1.b) F.NC - X1000. 2.a) F.F – X200; 2.b) F.F – X1000

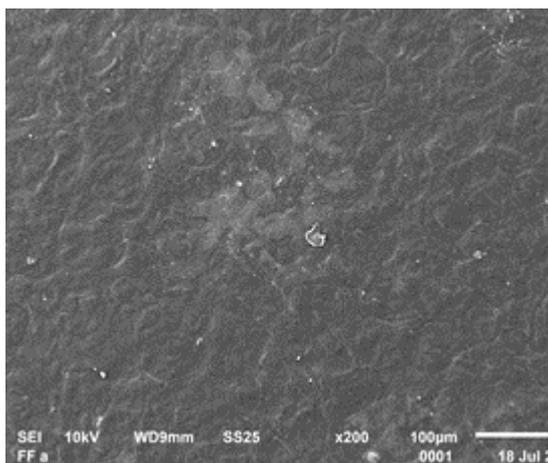
Na superfície exposta ao ar (Figura 20) percebe-se um aspecto de rugosidade em ambos os filmes (F.F e F.NC). Esta rugosidade não foi observada na superfície em contato com a placa; apesar disto, não foi observado, em nenhuma das superfícies, presença de rachaduras e/ou bolhas. As pequenas espessuras dos filmes desenvolvidos neste trabalho (aproximadamente 100 μm) não permitiram obter aumentos elevados, pois feixes eletrônicos mais intensos provocavam queimaduras na superfície dos filmes. A amostra de filme com 8,5% de nanoargila (F.NC) apresentou mesma característica de rugosidade da amostra sem nanoargila (F.F).



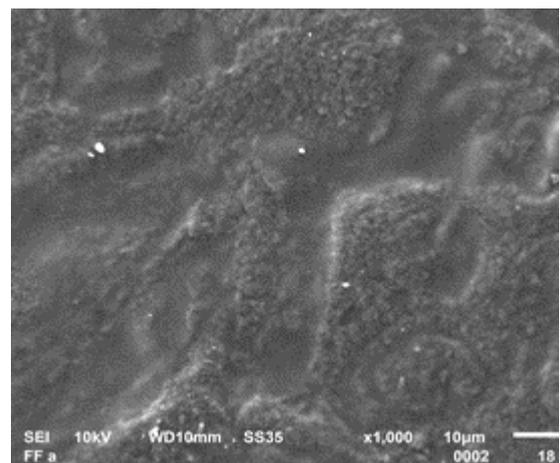
1.a



1.b



2.a



2.b

Figura 20: Microscopia dos filmes cuja superfície esteve exposta ao ar durante a secagem: 1.a) F.NC - X200; 1.b) F.NC - X1000. 2.a) F.F - X200; 2.b) F.F - X1000

5.2.4 Análise termogravimétrica (TG)

As Figuras 21 mostram as curvas de TG e DTG dos precursores e dos filmes. A perda de massa da MMT está relacionada à água adsorvida em sua superfície, nesta faixa de temperatura a mesma não se degrada. Para a fécula de araruta, percebem-se dois eventos relacionados à perda de massa, o primeiro ocorre devido à perda de água enquanto o segundo está relacionado à degradação do amido. Esse evento é provocado pela fragmentação de parte da cadeia polimérica, estando associado a um processo não-oxidativo recorrente em sistemas baseados em fécula (AGGARWAL,1997).

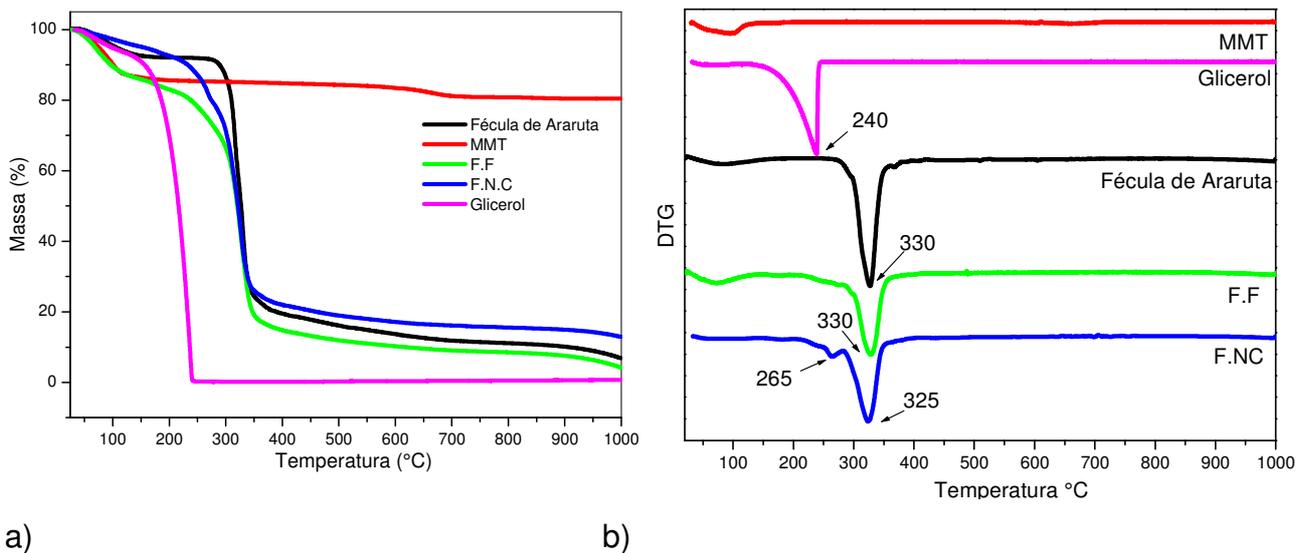


Figura 21: a) Curvas de TG. b) Curvas de DTA. Para os precursores e filme nanocompósito com 25% de glicerol e 8,5% de MMT (F.NC) e filme de fécula de araruta com 25% de glicerol sem MMT (F.F).

Ao analisar a estabilidade térmica dos filmes na Figura 21.a percebe-se que a maior perda de água dos filmes nanocompósitos de fécula de araruta (F.NC) está relacionado com o aumento da hidrofobicidade provocado pela adição de 8,5% de MMT. Embora seja esperado um aumento da hidrofiliidade dos filmes nanocompósitos provocado pela incorporação de MMT, devido a natureza hidrofílica deste tipo de argila, o efeito contrário já foi relatado na literatura. Para Tunc et al (2006) a pouca afinidade pela água desses materiais deve-se à presença de lamelas de argila que por ter uma grande superfície de contato cria caminhos tortuosos que limitam a penetração das moléculas de água na estrutura dos nanocompósitos. Tal fato é indícios de alta proporção de camadas de silicatos corretamente dispersas e/ou esfoliada na matriz. Outra hipótese para explicar o aumento da hidrofobicidade da membrana está relacionada à retenção de umidade do meio pelo mineral, que além de dificultar a hidratação da matriz hidrofílica previne a ocorrência de processos difusivos devido a interações entre a argila e o biopolímero (ROUILLY e RIGAL 2002). Para Yu et al. (2006) ligações de hidrogênio entre a argila e a fécula além de influenciar na redução da hidrofiliidade são responsáveis por melhorias significativas nas propriedades mecânicas, propriedades de barreiras e resistência à solventes.

Ao comparar os filmes F.F e F.NC observa-se que a adição de MMT (8,5%) proporcionou aumento na estabilidade térmica, conforme apresentado na Tabela 6. Observa-se também para os F.NC (Figura 21. b) uma competição entre o glicerol e a nanoargila uma vez que, além do mineral ocupar os sítios hidrofílicos da fécula, as lamelas da nanoargila pode ser envolvida pelas moléculas do plastificante tornando-o indisponível para interagir com o biopolímero (DEAN et al. 2007). Para Krotcha et al.(1994) a argila em maiores concentrações, dado seu caráter hidrofílico, pode promover a incorporação de água nos espaços lamelares até a saturação, para esses autores a hidratação das lamelas torna os filmes mais plastificados. Wilhelm et al. (2003) investigaram as estruturas de nanocompósitos amido/argila elaborada por *casting* e observaram a presença de estrutura intercalada, sugerindo que as moléculas do plastificante interagem com a nanoargila. Para esses autores, os

polióis interagem facilmente com a argila e isso modifica sensivelmente a estrutura lamelar dos minerais e conseqüentemente dos filmes.

Tabela 6: Resultados dos filmes elaborados com formulação otimizadas (F.NC) e filmes padrão (F.F).

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_{Máx} (°C)	Resíduo (%)
MMT	-	-	-	80
Glicerol	124	258	240	0
Fécula de araruta	244	448	330	8,5
F.F	150	450	330	8
F.NC	200	430	325	15

5.2.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Ao analisar as curvas de DCS dos precursores, Figura 22, observa-se um único evento para MMT referente à umidade, um único evento para o glicerol referente à degradação do mesmo e três eventos para a fécula de araruta. O primeiro evento endotérmico apresentado na curva de DSC para a fécula refere-se à perda de umidade e a temperatura de gelatinização. De acordo com Cereda (2001) o arranjo da amilose e da amilopectina nos grânulos leva à formação de zonas de deposição mais densas e menos densas. Geralmente os amidos apresentam natureza cristalina, ou regiões mais densas, atribuídas as organizações das moléculas de amilopectina no interior do grânulo (MOORTHY, 2002). A compreensão da fécula como um polímero semicristalino evidencia certa similaridade entre o fenômeno de gelatinização e a fusão em polímeros sintéticos semicristalinos (Tan et al., 2004). Para esses autores, a gelatinização é controlada pela mobilidade molecular da fase amorfa ao redor dos cristalitos. O segundo evento endotérmico, na curva de DSC (Figura 22 c), está relacionado a degradação nas regiões do grânulo mais ricas em fase amorfa, já o terceiro evento refere-se à degradação nas regiões de maior cristalinidade do grânulo.

Ao analisar os filmes sem e com nanoargila (F.F e F.NC) observa-se a diminuição do evento de degradação referente à região de menor cristalinidade para o filme contendo nanoargila, logo pode-se inferir uma provável interação entre o amido e a nanoargila. Corroborando com os dados encontrados na análise termogravimétrica (TG) e da permeabilidade ao vapor de água (PVA).

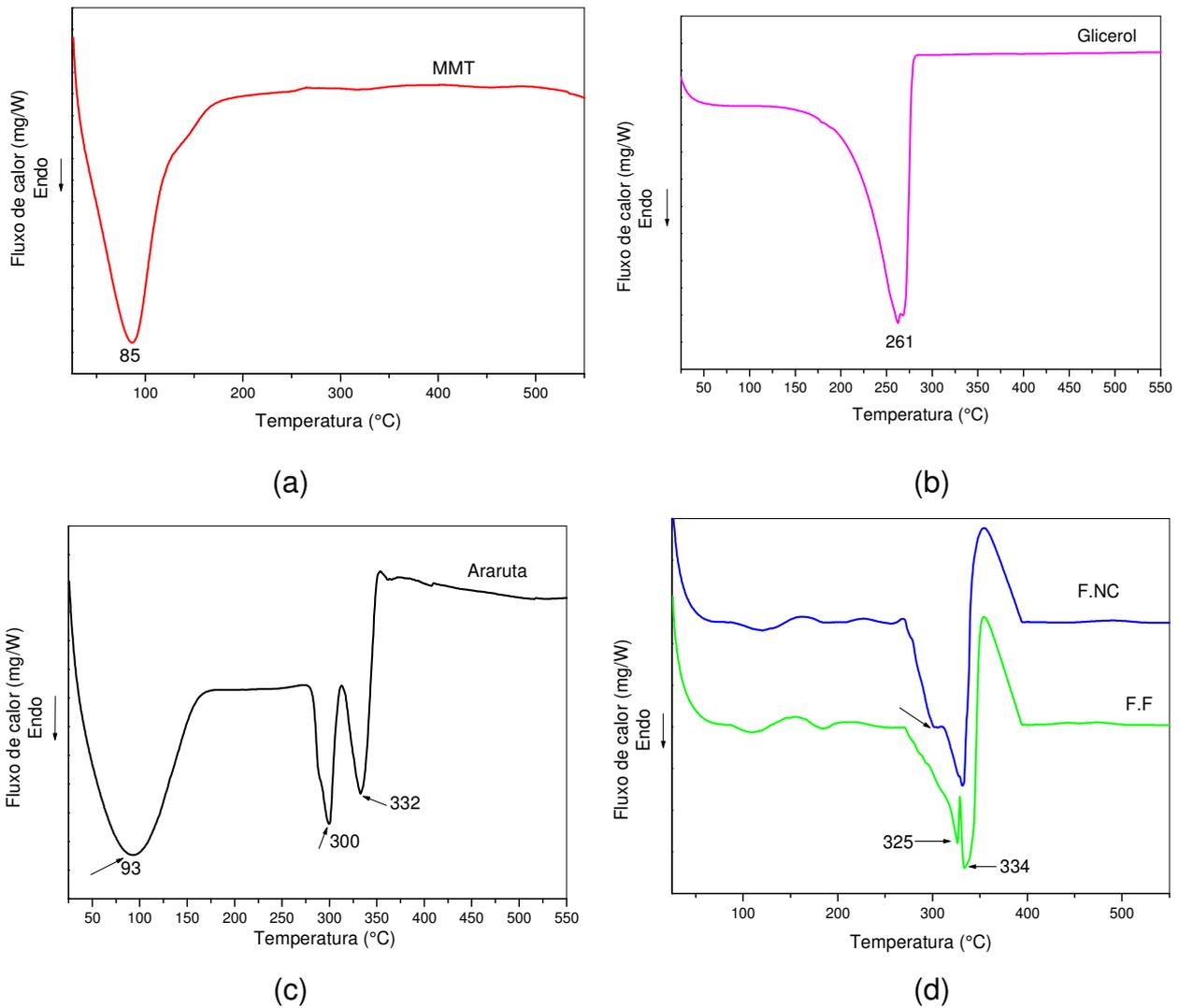


Figura 22: Análise DSC. a) MMT, b) Glicerol, c) Fécula de araruta, d) Filme nanocompósitos com 25% de glicerol e 8,5% de MMT (F.NC) e Filme de fécula de araruta com 25% de glicerol sem MMT (F.F)

5.2.6 Análise de difração de raios-X

Os difratogramas das amostras; MMT, F.F e F.NC estão apresentados na figura 23. Na Tabela 7 estão os picos característicos das amostras e suas respectivas distâncias interlamelares.

A estrutura cristalina é caracterizada de acordo com o perfil do difratograma em três padrões conhecidos como: tipo-A, tipo-B, tipo-C, que apresentam ângulos de difração específicos devido ao empacotamento das cadeias ramificadas da amilopectina (Teixeira 2007). O difratograma de raios-X para a fécula (Figura 23. c) contém planos difratados principais em $2\theta = 5,3^\circ$, $15,1^\circ$, um dubleto em $17,1^\circ$ e $18,0^\circ$ e um ombro em $11,3^\circ$. A presença de um pico em $2\theta = 5,3^\circ$ juntamente com o padrão dos picos mencionados são comuns em féculas de tuberosas (ANNISION e TOPPING, 1994).

A argila apresentou um pico característico de cristalinidade em $2\theta = 5,2$. Segundo Cyras et al. (2007) o aparecimento de picos secundários podem estar relacionados à presença de uma mistura de argilominerais.

No processo de formação de filme é necessário que ocorra a desestruturação dos grânulos do amido acarretando em mudanças no perfil cristalográfico (BULEON, 1998). Como pode-se observar na Figura 23.c, há perda de cristalinidade do filme em relação a fécula. Apesar da amilose encontrar-se no estado amorfo no amido granular, e a cristalinidade dos grânulos ser atribuída principalmente à amilopectina, quando há formação do filme a amilose cristaliza-se rapidamente (BULEON, 1998 e PARKER et al. 2001). Portanto, a formação das estruturas cristalinas em filmes depende tanto da razão amilose/amilopectina como das condições de armazenamento; tempo, temperatura e umidade (PARKER et al. 2001).

Ao analisar os filmes produzidos com fécula, glicerol e argila não é observado a presença o pico característico da argila ($2\theta = 5,82$), entretanto percebe-se grande similaridade com o difratogramas do filme produzido sem argila. Para Ray et al. (2006) em nanocompósitos completamente delaminados não é esperado nenhum pico no difratogramas de raios-X, já que as camadas estão completamente separadas e a distância entre elas tende a ser menor do que o limite de detecção do equipamento. De acordo com Schlemmer (2011) o

comportamento do filme de fécula de araruta produzido com 8,5% de MMT indica que a estrutura cristalina da argila foi dispersa e que as camadas das argilas podem ter sido delaminadas dentro da matriz polimérica em nível nanométrico, ou seja, podem ter formado nanocompósitos delaminados.

Tabela 7: Pico (2 θ), distância interplanar (d_{00}) para a MMT, F.F,F.NC

Amostra	Pico (2 θ)°	Distância interplanar (Å)
MMT	5,82	15,4
F.F	4,7	19,2
	7,2	12,8
F.NC	4,6	19,2
	7,3	11,8

MMT = Nanoargila Montmorilonita, F.F = Filme sem nanoargila, F.NC = Filme com 8,5% de nanoargila.

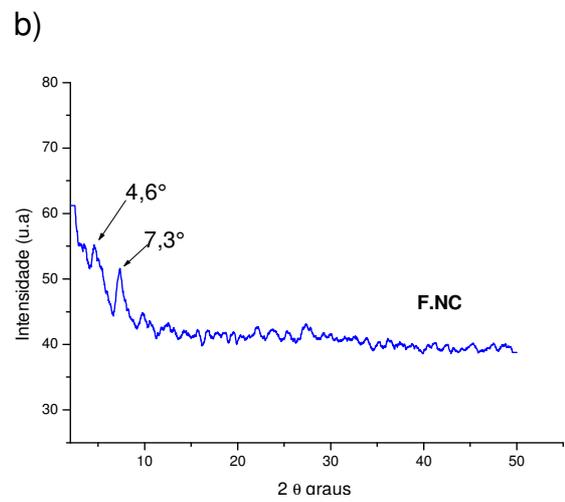
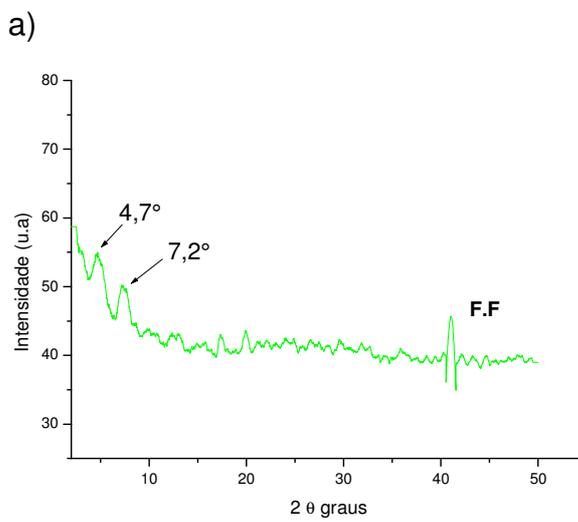
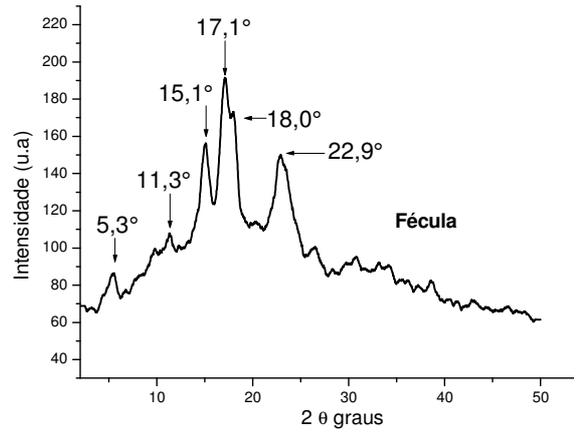
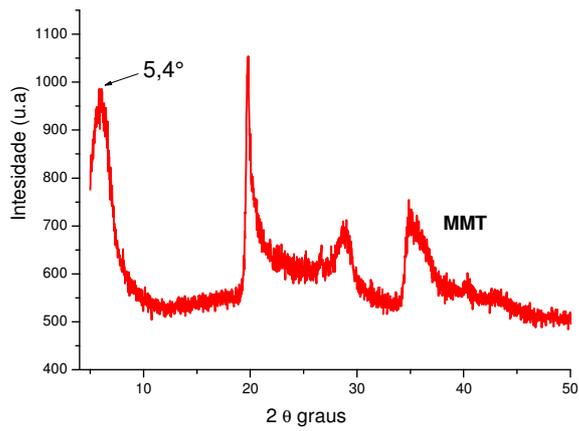


Figura 23: Difração de raios-X da montmorilonita a), Fécula b), Filmes da fécula c) e Filme nanocompósito d).

6 Conclusão

Foi possível elaborar filmes a partir de fécula de araruta plastificados com glicerol. A adição de nanoargila hidrofílicas a esses filmes resultou em materiais homogêneos, no entanto, é necessária agitação forte tanto no processo de dispersão da nanoargila quanto na elaboração da solução filmogênica.

Nos filmes elaborados nas condições ótimas (8,5% de MMT e 25% glicerol) foi observado alteração nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. Além de atuar como reforço a nanoargila foi responsável por melhorias na propriedade de barreira ao vapor de água.

Embora os resultados da microscopia eletrônica tenham demonstrado filmes com boa uniformidade e homogeneidade, foi observada presença de grumos de amido em ambos os materiais. Tais grumos estão relacionados a uma deficiência na solubilização da fécula durante o preparo da solução filmogênica.

As análises térmicas indicaram aumento da estabilidade térmica dos filmes ao adicionar 8,5% de MMT, isso pode ser comprovado através do aumento da temperatura de início decomposição térmico do filme. Foi possível observar da análise conjunta do TG e DSC que a nanoargila e o glicerol interagirão com a matriz polimérica.

7 Referências

ALBANEZ; N. E. F. K; **Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose**. 2008. 91p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo, 2008.

ALBERS; A. P. F; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O.; Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v.48, n. 305; p 34-37; 2002.

AMANTE, E.R. Caracterização de amidos de variedades de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) e de Batata-doce (*Ipomoea batatas*). Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Viçosa. Minas Gerais. 1986.

AMORIM, L. V.; **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. 2003. 290 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

AMORIM, L. V., VIANA, J. D., FARIAS, K. V., BARBOSA, M. I. R; FERREIRA, H.C., Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1; p 30-40; 2006.

ANNISION, G.; TOPPING, D. L. Nutritional role of making a reduced fat product. *Food Science and Technology abstracts*. 1994).

ASTM. Standard test method for tensile properties oh thin plastic sheeting, D-882-91. In Annual Book of ASTM; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, (1996).

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L.; Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 339-345, 2007.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, K.; HEON, K., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, p.50-57, 1997.

BADENHUIZEN, N.P.; CHANDORKAR, K.R. UDPG-ALPHA-GLUCAN Glucosyltransferase and Amylose Content Of Some Starches During Their Development And Under Various External Conditions. Presented at the 49th annual meeting. Department of Botany, University of Toronto, Ontario, Canada, April, 1965.

BERGO, P.; SOBRAL, P.J.A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. Food Hydrocolloids. Article in Press, 2006. Doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.09.014.

BERTAN, L.C.; TANADA-PALMU, P.S.;SIANI, A.; GROSSO, C.R.F. Effect of fatty acids and “Brazilian elemi” on composite films based on gelatin. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.37-82, 2005.

BOURBIGOT, S., VANDERHART, D. L., GILMAN, J. W., BELLAYER, S., STRETZ, H.,PAUL, D. R.; Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite. **Polymer**; v. 45; p. 7627-7638; 2004.

BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V. Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules, v. 23, n. 2, p. 85-112.1998.

BULÉON, A., GALLANT, D.J., BOUCHET, B., MOUILLE, G., D`HULST, C., KOSSMAN, J., BALL, S. Plant physiology, v. 115, p. 949, 1997.

BILIADERIS, C. G.; GRANT, D.R.;VOSE,J.R.Structural characterization of legume starches. II Studies on acid-treated starches. *Cereal Chemistry*, 5.481-566,1991.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. 2. ed. São Paulo: Varela, 1995. 151 p.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros. 2º ed. São Paulo: Artlibler , 2007.

CARASTAN, D. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. 2007.262 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007.

CEREDA, M. P. Propriedades gerais do amido. Série: **Cultura de tuberosas amiláceas latino americanas**. vol. 1. Fundação Cargill, 2001.

COELHO; A. C. V.; SANTOS; P. S.; SANTOS; H. S.; Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. **Química Nova**; v. 30, n. 5; p.1282-1294;2007.

CYRAS, V.P.; MANFREDI, L.B.; TON-THAT, M-T; VÁZQUEZ, A.; Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites films.**Carbohydrate Polymer**, v.73, p.55-63, 2008.

CHIEN-HSIEN,C.;LIH-SHIUH, L.Mechanical and water vapour barrier properties of tapioca Starch/ decolorized hsian-tsoo leaf gum in the presence of plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v.22, n,8,p.1584-1595, 2008.

CHIOU, B. S.; YEE, E.; GLENN, G. M.; ORTS, W. J.; Rheology of starch–clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 4, P. 467-475, 2005.

CHIVRAC, F.; GUEGUEN, O.; POLLET, E.; AHZI, S.; MAKRADI, A.; AVEROUS, L.;Micromechanical modeling and characterization of the effective

properties in starchbased nano-biocomposites. **Acta Biomaterialia**; v. 4; p. 1707–1714; 2008.

DEAN, K.; YU, L.; WU, D. Y.; Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**; v. 67, p. 413–421, 2007.

FRANCO,C.M.L.;DAIUTO,E.R.;DEMIATE,I.M.;CARVALHO,L.J.C.B.;LEONEL,M .;CEREDA,M.P.;VILPOX,O.F.;SARMENTO,S.B.S). **Culturas de Tuberosas amiláceas latino americanas-Propriedades gerais do amido**. Fundação Cargill, Campinas, 2002.

FRENCH, D. organization of starch granules. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHAL, E.F. Starch: chemistry and technology. 2.ed.London: Academic Press, 1984. cap.7, p.183-247. 1984.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; Edible films and coating from wheat and corn proteins. **Food Technology**; v. 44, p. 63-69; 1990.

GIANNELIS, E.P. polymer layered silicate nanocomposites. **Advance Materials**, v.8,n.1,p.29-35,1996.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**. V. 58(1), p. 206-211. 1993.

HUANG, M.F.; YU, J.G.; MA, X.F.; Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer**; v. 45; n. 20, p. 7017–7023; 2004.

HUANG, M.; YU, J; MA, X. High mechanical performance MMT-urea and formamideplasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocompósitos. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 393-399, 2006.

JENKINS, P. J.; CAMERON, R. E.; DONALD, A.M.(1993). A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources. *Starch/Stärke*, 45, 12, 417-420, 1993.

KAMPEERAPAPPUN, P., AHTONG, D., PENTRAKON, D., SRIKULKIT, K., Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p 155-163, 2007.

KROTCHA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPERO-CARRIEDO, M. O.; In: *Edible Coating and Films to Improve Food Quality*. Ed. Technomic Publishing Company, Inc. USA, 10a. ed379p, 1994.

KRISHNAMOORTI, R.; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.* 6, p. 464, 2001.

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. Ponta Grossa, 2006. 81p. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia de alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2006.

LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T.J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy/Clay Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, 7, p. 2144-2150, 1995.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer : The Chemistry, Physics And Technology Of High Polymer*, London, v.38, n.21, p.5401- 5406, Oct. 1997.

LEONEL, M., CEREDA, M.P.; SARMENTO, S.B.S. Processamento de araruta (*Maranta arundinacea*) para extração e caracterização da fração amilácea. *Brazilian Journal*, p. 151-155, 2002.

LEONEL, M., Análise de tamanho e forma de grânulo de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas**, v.27, n. 3, p. 579-588, jul./set. 2007.

MANO, E. B. **Polímero como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. 197 p.48, 111, 112, 115-119.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129-135, 2004.

MÁRQUEZ, L. Nanocompuestos poliméricos. Revista Ambiente Plástico, DF, Disponível em:<http://ambienteplastico.com/artman/publish/article_461.php>. 2006.

MOORTHY, S.N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. *Starch/Stärke*, v. 54, p.559-592, 2002.

MONTEIRO, D.A; PERESSIN, V.A. Cultura da araruta. In: CEREDA, M.P.(Coord.). **Agriculta: tuberosa amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.2, p.440-447.2002.

MORAES, J.O. Propriedade de filmes de amido incorporados de nanoargila e fibras de celulose. Florianópolis; 2009; 74 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)-Departamento de Engenharia de Alimentos; Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2009.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B.; Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymer**, v. 72, n. 1, p. 82-87. 2008.

PAIVA; L. B.; MORALES; A. R.; GUIMARÃES; T. R.; Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16; nº 2; p. 136-140; 2006.

PARK, H. W., LEE, W. K., PARK, C. Y., CHO, W. J., HA, C.-S; Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 909–915, 2003.

PARKER, R.; RING, S.G.; J. Cereal Sci. Ed.1, p.34, 2001.

RAY, S.; QUEK, S. Y.; EASTEAL, A.; CHEN, X. D.; The Potential Use of Polymer-Clay Nanocomposites in Food Packaging. **International Journal of Food Engineering**; v. 2, n 4; Article 5; 2006.

RIBEIRO, A.P.L., **Estudos dos amidos de mandioca nativos, modificados e modificados por via químicas para uso na indústria alimentícia**. João Pessoa – PB, 2011. 111p. Tese apresentada ao programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de alimentos. Universidade Federal da Paraíba. 2011.

RICKARD, J. E.; ASAOKA. M.; BLANSHARD, J.M.V. The physicochemical properties of cassava starch. *Tropical Science*. 31,189-207, 1991.

ROUILLY A.:RIGAL, L. Agro-Materials: A bibliographic review. **Journal of Macromolecular Science**, Part C – polymers Review, v. C42, n. 4,p. 441-479, 2002.

RHIM, J.W.; HONG, S.I.; PARK, H.M.; PERRY, K. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.54, n.16,p.5814-5822, 2006.

SANTOS; P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1989.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C.; Embalagens Plásticas Flexíveis - Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades. 1. Ed. Campinas: CETEA/ITAL; 267 p. 2002.

SCHELEMMER, D.; Estudo das Propriedades de nanocompósitos amido/montmorilonita, utilizando óleos vegetais como plastificantes. Brasília; 2011; 180 p. Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Química. Universidade de Brasília. 2011.

SILVA; A. R. V.; FERREIRA; H. C.; Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**; v.3.2; p 26-35; 2008.

SILVA; M. M. F; **Nanocompósitos Resultantes da Reação de Mineral Argiloso com Agentes Sililantes – Síntese, Caracterização e Aplicação. 2007. 83p. Dissertação** (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba-UFPB/ CCEN, Paraíba, 2007.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layerred silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, v. 28, n. 11,p.1539-1641,2003.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 6, p. 1-14, 2000a.

SOTHORNVIT,R.;RHIM,J.W.;HONG, S.I. Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films. *Journal of Food Engineering*, v.91, n.3, p.468-473, 2009.

STRINIVANASA, P.C.; RAMESH, M.N.; THARANATHAN, R.N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 7, p. 1113-1112, 2007.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSAMANN, M.V.E. Efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciência de Agrárias**, Londrina, v.28, n. 1, p. 79-88, jan./mar. 2007.

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

TAN, I.; WEE, C.C.; SOPADE, P.A.; HALLEY, P.J.; *Carbohydr. Polym.* v.58, 2004.

TÁPIA-BLÁCIDO, D. **Filmes a base de derivados do amaranto para uso em alimentos**. 2006. 348 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

TÁPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C. Development and characterization of biofilms based on amaranth flour (*Amaranthus Caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v.67, n. 1-2, p. 215-223, 2005.

TUNC,S.;ANGELLIER, H.; CAHYANA, Y.; CHALIER, P.; GONTARD, N.; GASTALDI, E. Funcional properties of wheat gluten/montmorillonite films processed by casting. *Journal of Membrane Science*, v.289,n.(1-2),p.159-168,2007.

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

VEIGA, P.; VILPOUX, O.; CEREDA, M.P. Possíveis usos da fécula de mandioca: critérios de qualidade, p.25. Botucatu: **Centro de raízes e amidos tropicais- Universidade Estadual Paulista**, 1994.

ZOBEL, H.F.; YOUNG, S.N.; ROCCA, L.A. Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. *Cereal Chemistry*, v.65, n.6, p.443-446, 1988c

WILHELM, H.M.; Sierakowski, M. R.; Souza, G. P.; Wypych, F.; **Carbohydr. Polym.**, v. 52, p.101. 2003.

WHISTLER, R.L., DANIEL, J.R. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. 10 ed. New York: Mareei Dekke. cap.3. p. 69-137, 1984.

YU, L.; DEAN, K.; LI. Polymers blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer Science*, v. 31, p. 576-602, 2006.