UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

JAIBER HUMBERTO RODRIGUEZ LLANOS

**Desenvolvimento e caracterização de bionanocompósitos pelo
método de extrusão**

Pirassununga

2018

JAIBER HUMBERTO RODRIGUEZ LLANOS

**Desenvolvimento e caracterização de bionanocompósitos pelo
método de extrusão**

(Versão corrigida)

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria

Orientador: Profa. Dra. Carmen Cecilia Tadini

Pirassununga

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R696d Rodriguez Llanos, Jaiber Humberto
Desenvolvimento e caracterização de
bionanocompósitos pelo método de extrusão / Jaiber
Humberto Rodriguez Llanos ; orientadora Carmen
Cecilia Tadini. -- Pirassununga, 2018.
193 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade
de São Paulo.

1. Amido de mandioca. 2. Quitosana. 3.
Montmorilonita. 4. Nanofibras de bambu. 5. Filmes
biodegradáveis. I. Tadini, Carmen Cecilia , orient.
II. Título.

Teu sorriso sempre será a sua
melhor arma!

*Aos meus Pais,
Adelaida e Humberto*

*A Você que me
mostrou o mundo com
outros olhos*

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar sempre meu caminho.

A meus pais Adelaida Llanos e Samuel Humberto Rodriguez pelo constante apoio e colaboração, tendo sempre uma voz de ânimo para nunca desfalecer.

À Profa. Dra. Carmen Cecilia Tadini pela orientação, confiança e apoio durante o tempo do doutorado.

À Dra. Emmanuelle Gastaldi pela orientação e confiança durante meu estágio de doutorado na França e ao pessoal do INRA que sempre me apoiou.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e CAPES pela concessão da bolsa de doutorado no país (2014/01100-1) e da bolsa BEPE (2016/18157-1) para realizar o estágio no exterior as quais permitiram dedicação exclusiva para o desenvolvimento do trabalho.

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos pela oportunidade de realizar esse trabalho. Assim, como às professoras Cynthia Ditchfield e Isabel Cristina Freita Moraes, por permitirem usar o laboratório para o desenvolvimento da parte experimental e a técnica de laboratório Camila Molina pelo apoio ao longo desses quatro anos de doutorado.

Ao LEA e FoRC, pelo apoio e contribuição no desenvolvimento e publicações dos resultados obtidos

À Prof. Dr. Rogers, pelo grande apoio e sugestões ao longo das aulas PAE.

Aos Professores, técnicos e demais pessoas que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao grande mestre Guilherme pela ajuda, conselhos e as tardes de café para dar aquela acordada para continuar com os trabalhos.

À Evelyn que sem dúvida é a pessoa que me ajudou a edificar e traçar esse caminho, uma pessoa que caminhou ao meu lado apesar das circunstâncias e ganhou mais do que a minha admiração e apoio, sempre levarei comigo esse grande aprendizado, não obstante faz parte de uma família que me brindou um apoio incondicional, família de respeito que amo e que com certeza sentirei muita saudade; a Naime pelos conselhos, Elio pelas risadas e papos de economia, Erich, Renato, Michele, Regina e Nick pelas risadas.

À esse grupo doido de marmotas que mesmo alguns estando longe, sem dúvida fizeram das noites do vôlei todo um espetáculo digno de grandes ligas, Porco, Palu, Dan, Canga, Giovanni, Victoria, Kazu, Danete, Novinha, Dalsin e os Matheuses, sempre vou levar vocês comigo.

Aos amigos e colegas que aportaram de algum jeito para a conclusão desse longo caminho: Tiara, Jessica, Monique, Kakau, Lais, Vanessa, Carla, German, Christian Andrea, Carolina, Julian, Carolino, Juan e todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado.

RESUMO

RODRIGUEZ LLANOS, J. H. **Desenvolvimento e caracterização de bionanocompósitos pelo método de extrusão**. 2017. 196 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018

Visando o desenvolvimento de materiais biodegradáveis para embalagens, blendas de amido/quitosana estruturadas com nanopartículas de montmorilonita (MMT) ou nanofibras de bambu (NFBs) em concentrações de (0,0; 0,5 e 1,0) g de NPs/100 g de polímero foram obtidas pelas técnicas de *casting* e extrusão. Os bionanocompósitos obtidos das duas técnicas foram caracterizados, bem como foi avaliada a influência da dispersão das nanopartículas sobre as principais propriedades físico-químicas dos bionanocompósitos. Para os filmes produzidos de blendas de amido/quitosana por *casting*, foram avaliadas as proporções de (5/0; 3,75/0,25; 2,5/2,5; 1,25/0,75 e 0/1) g/100 g base polímero, e a adição dos reforçadores na solução filmogênica. Observou-se uma dispersão assim como uma intercalação satisfatória da MMT nos bionanocompósitos, confirmadas pelas mudanças da cristalinidade devido ao deslocamento do pico característico de $7,2^\circ$ para $5,2^\circ$; e os filmes estruturados com NFBs apresentaram variações nas frequências vibracionais dos arranjos moleculares indicando a formação de ligações fortes entre as blendas e os reforçadores.

A partir da extrusão da mistura de *homo pellets* e *pellets masterbatch*, das blendas de amido/quitosana nas proporções de (100/0; 75/25 e 50/50) g/100 g, foram obtidos compósitos em processo contínuo os quais exibiram propriedades qualitativas satisfatórias assim como mudanças de cristalinidade e interações moleculares. Em relação às propriedades mecânicas, os bionanocompósitos apresentaram um aumento da resposta à tensão assim como da elongação e módulo de elasticidade em relação às concentrações dos reforçadores em cada umas blendas avaliadas. Por outro lado, tanto a formação das blendas como as interações dos reforçadores modificaram significativamente a rede tridimensional dos filmes em relação à taxa de transferência de vapor de água, obtendo-se valores de $(155 \text{ e } 139) \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para os compósitos obtidos da blenda amido/quitosana 100/0 estruturados com (0,5 e 1,0) g MMT/100 g, respectivamente. Os valores de PVA obtidos são inferiores aos reportados por produtos comerciais como o (PBS) Bionolle™ ($330 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e (PBAT) Ecoflex® ($272 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Neste trabalho foi possível desenvolver um material promissor com características diferenciadas e alta aplicabilidade no setor de embalagens biodegradáveis para uso industrial.

Palavras-chave: Amido de mandioca. Quitosana. Montmorilonita. Nanofibras de bambu. Filmes biodegradáveis.

ABSTRACT

RODRIGUEZ LLANOS, J. H. **Development and characterization of bionanocomposites by the extrusion method**. 2017. 196 f. PhD Thesis – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018

Aiming at the development of biodegradable packaging materials, starch/chitosan blends structured with montmorillonite nanoparticles (MMT) or bamboo nanofibers (NFBs) at concentrations of (0.0, 0.5 and 1.0) g NPs/100 g of polymer were obtained by the casting and extrusion techniques. The obtained bio-nanocomposites were characterized, as well as, how the dispersion of nanoparticles influenced the main physicochemical properties of the films. For the films from starch/chitosan blends produced by the casting method, the proportions of (5/0, 3.75/0.25, 2.5/2.5, 1.25/0.75 and 0/1) g/100 g based on polymer, were tested and the introducing of the reinforcers into filmogenic solution were evaluated.

Satisfactory dispersion and exfoliation of MMT in bio-nanocomposites were confirmed by changes of crystallinity due to displacement of the characteristic peak from 7.2 ° to 5.2 °. In the same way, films structured with NFBs showed variations of the vibrational frequencies of the molecular arrangements indicating strong bonds between the polymer blends and the reinforcers.

By the extrusion from the mixture of homo pellets and masterbatch pellets, from starch/chitosan blends at proportions of (100/0, 75/25 and 50/50) g/100 g, the obtained films have exhibited changes of the crystallinity and the molecular interactions. In relation to mechanical properties, the films presented increase of the tension response as well as the elongation and modulus of elasticity in relation to the reinforcer concentration in each evaluated blend. On the other hand, the formation of polymer blends and the interactions of reinforcers with the matrix changed significantly the three-dimensional network and consequently the water vapor transmission (WVT). Films produced from starch/chitosan 100/0, nanostructured with (0.5 and 1.0) g MMT/100 g, exhibited lower values of WVT 155 e 139) $\text{gm}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectively, when compared to commercial products such as Bionolle™ (PBS) 330 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and (PBAT) Ecoflex® (272 $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$). In this work, it was possible to develop a promising material with desired characteristics in the biodegradable packaging sector with wide application in the industry.

Keywords: Cassava starch. Chitosan. Montmorillonite. Bamboo nanofibers.

Biodegradable films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da montmorilonita	25
Figura 2 – Esfoliação idealizada dos agregados de montmorilonita	26
Figura 3 – Estrutura da celulose.....	31
Figura 4 – Estrutura básica das fibras naturais.	32
Figura 5 – Estrutura química da quitosana totalmente desacetilada.	36
Figura 6 – Estrutura morfológica e química da amilopectina e amilose.....	39
Figura 7 – Componentes básicos de uma extrusora de parafuso único.....	44
Figura 8 – Micrografia da MMT em pó.....	64
Figura 9 – Difratoograma da MMT em pó.....	65
Figura 10 – Espectros FTIR da MMT.	66
Figura 11 – Micrografia das fibrilas de celulose de bambu.....	67
Figura 12 – Difratoograma das NFBs.	67
Figura 13 – Espectros FTIR das nanofibras de celulose de bambu.	68
Figura 14 – Micrografia das partículas de MMT obtidas após o processo de dispersão por alta energia (A) e distribuição do tamanho de partícula (B).....	70
Figura 15 – Micrografias das NFBs após o processo de dispersão (A) e distribuição do tamanho de partícula (B).....	71
Figura 16 – Imagem das nanopartículas de MMT (A) e de NFBs (B) obtidas a partir da microscopia de força atômica.....	72
Figura 17 – Difratoogramas dos filmes de quitosana nanoestruturados com 1 g de MMT/100 g de polímero (A), 0,5 g de MMT/100 g de polímero (B), as nanopartículas de MMT (C) e os filmes controle (D).	73
Figura 18 – Difratoogramas dos filmes de quitosana nanoestruturados com 1 g de NFBs/100 g de polímero (A), 0,5 g de NFBs/100 g de polímero (B), as nanofibras de celulose de bambu (C) e os filmes controle (D).	74
Figura 19 – Difratoogramas dos filmes de amido nanoestruturados com 1 g de MMT/100 g de polímero (A), 0,5 g de MMT/100 g de polímero (B), as nanopartículas de MMT (C) e os filmes controle (D).	76

Figura 20 – Difractogramas dos filmes de amido nanoestruturados com 1 g de NFBs/100 g de polímero (A), 0,5 g de NFBs/100 g de polímero (B), as nanofibras de celulose de bambu (C) e os filmes controle (D).	77
Figura 21 – Espectro FTIR dos filmes de quitosana (a) estruturados com MMT (b) e NFBs (c) em concentrações de 1,0 g /100 g de polímero.	79
Figura 22 – Espectro FTIR dos filmes de amido (A) estruturados com MMT (B) e NFBs (C) em concentrações de 1,0 g /100 g de polímero.	80
Figura 23 – Filmes obtidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido de mandioca (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com MMT as concentrações de (0,0; 0,5; 1,0) g/100 g	96
Figura 24 – Parâmetros de cor da escala CIELab, dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com argila (MMT)	100
Figura 25 – Parâmetros de cor da escala CIELab, dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanofibras de celulose de bambu (NFBs).....	101
Figura 26 – Opacidade dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com argila (MMT)	102
Figura 27 – Opacidade dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanofibras de celulose de bambu (NFBs)	103
Figura 28 – Difractogramas dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com MMT nas concentrações de 0,5 g/100 g (A), 1,0 g/100 g (B) e NFBs nas concentrações de 0,5 g/100 g (C) e 1,0 g/100 g (D)	106
Figura 29 – Mudança na cristalinidade dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com MMT nas concentrações de 0,5 g/100 g (A), 1,0 g/100 g (B) e NFBs nas concentrações de 0,5 g/100 g (C) e 1,0 g/100 g (D)	108
Figura 30 – Espectro FTIR dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) sem nanopartículas...	111
Figura 31 – Espectro FTIR dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) estruturadas com MMT nas concentrações de 0,5 g/100 g (A) e 1,0 g/100 g (B)	112

Figura 32 – Espectro FTIR dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com NFBs nas concentrações de 0,5 g/100 g (A) e 1,0 g/100 (B) 114

Figura 33 – Micrografias da superfície e área transversal dos filmes produzidos a partir de amido (A e A1), da blenda de amido (St) e quitosana (Qs) na proporção de 50:50 (St50/Qs50) (B e B1) e quitosana (Qs) (C e C1) sem nanopartículas..... 115

Figura 34 – Micrografias da superfície e área transversal dos filmes produzidos a partir de amido, da blenda de amido (St) e quitosana (Qs) na proporção de 50:50 (St50/Qs50) e quitosana (Qs) estruturados argila (MMT) na proporção de 0,5 g/100 g (A e A1), (B e B1) e (C e C1) e 1,0 g/100 g (D e D1), (E e E1) e (F e F1), respectivamente..... 117

Figura 35 – Micrografias da superfície e seção transversal dos filmes produzidos a partir de amido, da blenda de amido (St) e quitosana (Qs) (St50/Qs50) e quitosana (Qs) estruturados com NFBs na proporção de 0,5 g/100 g (A e A1), (B e B1) e (C e C1) e 1,0 g/100 g (D e D1), (E e E1) e (F e F1), respectivamente..... 120

Figura 36 – Imagens da superfície topográfica dos filmes produzidos a partir das blendas St100/Qs0 (A), St0/Qs100 (B), estruturadas com 1,0 g/100 g de MMT (C) e (D) respectivamente; e estruturadas com 1,0 g/100 g de NFBs (E) e (F) respectivamente. 124

Figura 37 – Derivada das curvas termogravimétricas das matérias primas (A), dos filmes produzidos sem reforçadores (B) e do filme produzido da blenda St50/Qs50 nanoestruturada com (0,5 e 1,0 g de MMT ou NFBs/100 g) 131

Figura 38 – Umidade dos filmes produzidos a partir das blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanopartículas de argila (A) e nanofibras de celulose de bambu (B) 134

Figura 39 – Solubilidade dos filmes produzidos a partir das blendas St100/Qs0 (■), St75/Qs25 (●), St50/Qs50 (▲), St25/Qs75 (▼) e St0/Qs100 (◆) estruturadas com MMT (A) e NFBs (B) 137

Figura 40 – Extrusão das pré-misturas (A), para a formação de *pellets* (B), filme de amido (C), filme obtido a partir das blendas de amido e quitosana (D), *pellets* obtidos da blenda St50/Qs50 *pellets* (E) e filme obtido da blenda St50/Qs50 (F)..... 143

Figura 41 – Difrátogramas do amido de mandioca puro (A), da quitosana (B), nanopartículas de argila (C) e nanofibras de celulose de bambu (D), matérias primas em pó empregadas para produzir os filmes por extrusão..... 147

Figura 42 – Imagens da microestrutura do amido (A), quitosana (B), da MMT (C), das NFBs (D), aglomerados de MMT na seção transversal do filme produzido da blenda St100/Qs0 (E), NFBs na seção transversal do filme produzido da blenda St100/Qs0 (F), superfície do filme produzido da blenda St100/Qs0 (G), da St50/Qs50 (H), poro presentes nas fibras de bambu (I), grânulos de quitosana esmagados sobre a superfície do filme produzido da blenda St 50/Qs 50 (J).	148
Figura 43 – Difratoograma dos filmes obtidos a partir das blendas St100/Qs0 (A), St75/Qs25 (B) e St50/Qs50 (C), sem reforçadores	151
Figura 44 – Difratoograma dos filmes obtidos a partir das blendas St100/Qs0 (A), St75/Qs25 (B), St50/Qs50 (C) nanoestruturadas com MMT; em detalhe a região com as principais mudanças.	152
Figura 45 – Difratoograma dos filmes obtidos a partir das blendas St100/Qs0 (A), St75/Qs25 (B), St50/Qs50 (C) nanoestruturadas com NFBs.....	153
Figura 46 – Espectros FTIR dos filmes produzidos sem reforçadores (A) e daqueles produzidos das blendas St100/Qs0 nanoestruturadas com NFBs (B) e MMT (C).	155
Figura 47 – Derivada das curvas termogravimétricas das matérias primas (A), dos filmes produzidos sem reforçadores (B), e dos filmes produzidos das blendas St/Qs 100/0 (C), 75/25 (D) e 50/50 (E) estruturadas com MMT ou NFBs respectivamente.	164
Figura 48 – Mudanças nos termogramas no processo de obtenção dos compósitos baseados na blenda St100/Qs0	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana estruturados com nanopartículas de MMT ou NFBs.....	82
Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos filmes de amido estruturados com nanopartículas de MMT ou NFBs.....	82
Tabela 3 – Umidade (MC), teor de matéria solúvel em água (SM), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e permeabilidade ao oxigênio ($P'O_2$) dos filmes de amido estruturados com nanopartículas de argilas ou nanofibras de celulose de bambu.	86
Tabela 4 – Umidade (MC), porcentagem de matéria solúvel em água (SM), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e permeabilidade ao oxigênio ($P'O_2$) dos filmes de quitosana estruturados com nanopartículas de argilas e fibras de celulose de bambu.	87
Tabela 5 – Brilho e cor dos filmes de amido estruturados com nanopartículas de MMT ou NFBs.	91
Tabela 6 – Brilho e cor dos filmes de quitosana estruturados com nanopartículas de MMT ou NFBs.....	91
Tabela 7 – Ângulo de contato dos filmes de amido e quitosana nanoestruturados com MMT ou NFBs.....	94
Tabela 8 – Brilho e ângulo de contato dos filmes obtidos a partir das blendas biopoliméricas de amido e quitosana nanoestruturadas com diferentes tipos e concentrações de nanopartículas.....	98
Tabela 9 – Rugosidade média (R_a) e quadrática (R_q) dos filmes produzidos de blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturados com nanopartículas de argila (MMT)	122
Tabela 10 – Rugosidade média (R_a) e quadrática (R_q) dos filmes produzidos de blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturados com nanofibras de celulose de bambu (NFBs).....	123
Tabela 11 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e ao oxigênio $P'O_2$ dos filmes produzidos a partir das blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanopartículas de argila (MMT).....	126
Tabela 12 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e ao oxigênio $P'O_2$ dos filmes produzidos a partir das blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanofibras de celulose de bambu (NFBs)	127

Tabela 13 – Propriedades mecânicas dos filmes obtidos a partir das blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) estruturados com nanopartícula de argila (MMT) e nanofibras de celulose de bambu (NFBs) .. 139

Tabela 14 – Ângulo de contato e espessura dos filmes obtidos pelo método de extrusão a partir das blendas de amido e quitosana estruturadas com MMT e NFBs 145

Tabela 15 – Tensão na ruptura (*TS*), alongação na ruptura (*EB*), módulo de elasticidade (*EM*) e permeabilidade ao vapor de água (*PVA*) dos compósitos obtidos pelo método de extrusão reforçados com MMT e NFBs..... 158

Tabela 16 – Temperatura de fusão (*T_m*), Entalpia de fusão (ΔH) e temperatura de transição vítrea (*T_g*), dos compósitos obtidos pelo método de extrusão reforçados com MMT e NFBs..... 163

Tabela 17 – Temperatura de fusão (*T_m*), Entalpia de fusão (ΔH) e temperatura de transição vítrea (*T_g*), das pre-misturas dos polímeros (premix) usadas no processo de extrusão para a obtenção dos compósitos. 163

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS	22
3	HIPÓTESE.....	23
4	REVISÃO DA LITERATURA.....	24
4.1	MONTMORILONITA SÓDICA (MMT)	24
4.2	NANOFIBRAS DE CELULOSE DE BAMBU	30
4.3	MATRIZES POLIMÉRICAS	35
4.3.1	Quitosana	35
4.3.2	Amido de mandioca.....	37
4.3.3	Blendas poliméricas.....	39
4.4	EXTRUSÃO	43
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
5.1	MATERIAIS.....	48
5.2	MÉTODOS.....	49
5.2.1	Caracterização das nanopartículas.....	49
5.2.2	Obtenção das dispersões contendo as nanopartículas.....	49
5.2.3	Produção das soluções filmogênicas de amido e quitosana	50
5.2.4	Produção dos compósitos.....	51
5.2.4.1	Casting.....	51
5.2.4.2	Extrusão.....	51
5.2.4.2.1	<i>Homo pellets</i>	52
5.2.4.2.2	<i>Produção de pellets nanoestruturados masterbatch</i>	53
5.2.4.2.3	<i>Produção dos compósitos</i>	53
5.2.5	Caracterização dos compósitos.....	54
5.2.6	Métodos de caracterização	54
5.2.6.1	Propriedades de superfície	54
5.2.6.1.1	<i>Brilho</i>	54
5.2.6.1.2	<i>Ângulo de contato</i>	54
5.2.6.1.3	<i>Cor e opacidade</i>	55
5.2.6.2	Propriedades morfológicas	55
5.2.6.2.1	<i>Tamanho de partícula e densidade de carga superficial (Potencial Zeta)</i>	56
5.2.6.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	56

5.2.6.2.3	<i>Microscopia de Força Atômica (MFA)</i>	57
5.2.6.2.4	<i>Difração de raios – X (DRX)</i>	58
5.2.6.2.5	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	58
5.2.6.3	Propriedades de barreira	59
5.2.6.4	Propriedades térmicas	60
5.2.6.5	Propriedades físicas	61
5.2.6.5.1	<i>Solubilidade e umidade</i>	61
5.2.6.5.2	<i>Propriedades mecânicas</i>	61
5.3	TRATAMENTO DOS DADOS	62
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	64
6.1.1	Montmorilonita sódica (MMT)	64
6.1.1.1	Propriedades estruturais	64
6.1.2	Nanofibras de celulose de bambu (NFBs)	66
6.1.2.1	Propriedades estruturais	66
6.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM DISPERSÃO	68
6.2.1	Tamanho de partícula e densidade de carga superficial (potencial zeta)	69
6.2.2	Propriedades estruturais	70
6.2.3	Topografia com resolução ao nível atômico (MFA)	71
6.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E AMIDO NANOESTRUTURADOS COM MMT OU NFBs OBTIDOS PELO MÉTODO DE CASTING	72
6.3.1	Propriedades estruturais dos filmes	72
6.3.2	Propriedades mecânicas	81
6.3.3	Umidade (MC) e solubilidade em água (SM)	85
6.3.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e ao oxigênio (P'O₂)	87
6.3.5	Brilho	90
6.3.6	Cor	92
6.3.7	Ângulo de contato	93
6.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DE BLENDS DE AMIDO E QUITOSANA NANOESTRUTURADAS COM MMT OU NFBs OBTIDOS PELO MÉTODO DE CASTING	96
6.4.1	Propriedades de superfície	97

6.4.1.1	Brilho	97
6.4.1.2	Cor e opacidade	99
6.4.1.3	Ângulo de contato.....	103
6.4.2	Propriedades morfológicas	105
6.4.2.1	Cristalinidade	105
6.4.2.2	Mudanças moleculares (FT-IR)	109
6.4.2.3	Morfologia a partir do MEV	115
6.4.2.4	Mudanças na topografia do filme (MFA)	121
6.4.3	Propriedades de barreira	125
6.4.3.1	Permeabilidade ao vapor de água e oxigênio.....	125
6.4.4	Propriedades térmicas	129
6.4.5	Propriedades físicas.....	132
6.4.5.1	Umidade (MC) e solubilidade em água (SM).....	132
6.4.5.2	Propriedades mecânicas	138
6.5	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DAS BLENDS DE AMIDO E QUITOSANA NANOESTRUTURADAS COM MMT E NFBs OBTIDAS PELO MÉTODO DE EXTRUSÃO	141
6.5.1	Produção dos compósitos.....	141
6.5.2	Propriedades de superfície.....	144
6.5.3	Propriedades estruturais	145
6.5.4	Mudanças moleculares (FTIR).....	153
6.5.5	Propriedades de barreira	156
6.5.6	Propriedades mecânicas	159
6.5.7	Propriedades térmicas	161
7	CONCLUSÕES.....	168
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	171
	ANEXO	172
	REFERÊNCIAS.....	174

1 INTRODUÇÃO

As características de biodegradabilidade, não toxicidade, baixo custo e diversas linhas de aplicação fazem dos biopolímeros motivo de estudo na produção de filmes ambientalmente amigáveis, dada a incapacidade de biodegradabilidade de materiais sintéticos em curto prazo. Materiais de origem agrícola e renovável como o amido e de fontes marítimas como a quitosana têm sido empregados como base biopolimérica em diversos segmentos industriais como o de alimentos. Pesquisas envolvendo estes biopolímeros têm sido conduzidas na área da ciência dos materiais, possuindo grande capacidade de substituição aos filmes sintéticos usados no setor de embalagens (LÓPEZ; GARCÍA; ZARITZKY, 2008; MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010). De acordo com Sorrentino, Gorrasi e Vittoria (2007), o uso dos filmes produzidos a partir de fontes fósseis para o desenvolvimento dos diversos tipos de embalagens representa um grave problema ambiental em nível global. A fim de garantir a ótima qualidade, estender a vida útil dos produtos embalados e reduzir o volume de descarte de materiais não degradáveis, pesquisadores têm focado no desenvolvimento de novos materiais para embalagens, usando como matriz base compostos de origem biológica para produzir filmes tanto comestíveis como biodegradáveis (THARANATHAN, 2003). Materiais biodegradáveis como o amido e a quitosana têm sido empregados como recobrimento em vegetais e frutas, embalagens de alimentos minimamente processados, estendendo a sua vida de prateleira (DUTTA et al., 2009; SIRIPATRAWAN; HARTE, 2010; TRIPATHI; MEHROTRA; DUTTA, 2010).

Entre os materiais filmogênicos de origem biológica que extensamente tem sido estudado nas últimas décadas, está a quitosana, a qual é produzida

pela desacetilação alcalina total ou parcial da quitina; sendo um polissacarídeo que possui na sua cadeia um grupo amino no carbono 2, e é constituído por unidades de 2-amino-2-desoxi-D-Glucosamina. Por ser pouco solúvel em água, a solubilização é feita mediante a adição de ácidos (minerais ou orgânicos) com os quais é formado um policação devido à protonação dos grupos aminos livres na cadeia polimérica, sendo a amina primária da quitosana responsável pela obtenção de compostos derivados, os quais também estão diretamente ligados ao grau de desacetilação (um dos parâmetros mais importantes sob o aspecto químico) (RINAUDO, 2006; SHAHIDI; ARACHCHI; JEON, 1999).

O amido é considerado um biopolímero com alto uso potencial como base na produção de embalagem para produtos alimentícios, devido a sua total e natural biodegradabilidade, baixo custo, desempenho global e alta capacidade de customização já que possui uma grande habilidade de suportar modificações físicas e químicas (ELLIS et al., 1998; LÓPEZ; GARCÍA; ZARITZKY, 2008).

O amido vem atraindo consideravelmente a atenção, por parte dos pesquisadores, por ser um biopolímero que após a sua obtenção pode ser transformado em um material termoplástico biodegradável. Os filmes à base apenas de amido apresentam propriedades mecânicas insatisfatórias (quebradiços), o que torna necessário o uso de plastificantes ou da mistura deste com outros polímeros para melhorar as suas propriedades físicas (BONILLA et al., 2013b; PERESSINI et al., 2003). A mistura de quitosana e amido de diferentes origens tem sido usada por diversos pesquisadores com o objetivo de melhorar as características físico-químicas das blendas, obtendo filmes com características desejáveis, devido à presença dos grupos amino e

hidroxila, além das ligações de hidrogênio inter e intra moleculares (MATHEW; ABRAHAM, 2008; SHEN et al., 2010; VÁSCONEZ et al., 2009; XU et al., 2005). Bonilla et al. (2013b) concluíram que a quitosana consegue inibir a retrogradação do amido dependendo da sua concentração na blenda.

O caráter hidrofílico presente tanto no amido como na quitosana é uma limitação importante no desenvolvimento de materiais que tem matriz biopolimérica como base. De fato, as propriedades mecânicas da matriz vão depender da umidade relativa do ambiente, sendo que o uso de amidos modificados ou blendas, bem como agentes reticulantes e reforçadores nas formulações dos filmes são alternativas viáveis para à diminuição dessa dependência. Além disso, o uso desses compostos conferem elasticidade, flexibilidade e melhoria das propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000; LAFARGUE; LOURDIN; DOUBLIER, 2007; SHOGREN; FANTA; DOANE, 1993; TEIXEIRA et al., 2009; THARANATHAN, 2003).

A utilização de fibras e argilas em escala nanométrica para o melhoramento das propriedades físico-químicas dos filmes é recente (DUNCAN, 2011; SOUZA et al., 2012), demonstrando alta compatibilidade, sinergismo e fácil manipulação na obtenção de filmes com características superiores (mecânicas, térmicas e de barreira), não tóxicos e biodegradáveis (DUNCAN, 2011; SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007).

Os compósitos, formados com nanoargilas e nanofibras, oferecem vantagens tanto do ponto de vista econômico como ambiental. Entre as vantagens que podem ser citadas se tem o aumento da taxa de biodegradabilidade do compósito o qual está diretamente ligado com a

dispersão da nanopartícula no polímero. Vários estudos mostram que os compósitos apresentam propriedades mecânicas e de barreira com desempenho comparável aos filmes de origem sintética, com a diferença que os compósitos apresentam maior biodegradabilidade (CROISIER; JÉRÔME, 2013; DUNCAN, 2011; RAY et al., 2002; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; SHI et al., 2013).

A montmorilonita sódica (MMT), uma nanoargila natural a qual é amplamente usada visando melhorar algumas das propriedades físico-químicas das matrizes biopoliméricas como as mecânicas e de barreira sendo que em função da concentração do reforçador é possível obter uma perda na transparência, dureza ou resistência ao impacto do compósito (JO; PARK; KIM, 2008).

De acordo com a literatura, a adição de nanofibras aos materiais à base de amido melhoram as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira (CAO et al., 2008; CHANG et al., 2010; CHEN et al., 2009; WOEHL et al., 2010). Além das propriedades já mencionadas, CHEN et al. (2009) relataram que os filmes nanoestruturados com fibras celulósicas apresentaram transparência muito próxima à da matriz de amido puro, o que foi atribuído ao tamanho da nanofibra e à sua dispersão homogênea no filme.

Nos últimos anos, o uso do bambu como um material ambientalmente amigável com ampla gama de aplicações na engenharia de materiais e construção civil, tem despertado grande interesse devido a sua composição fibrilar lignocelulósica, alto rendimento como recurso natural e rigidez na direção longitudinal devido aos fortes feixes de fibras que penetram a partir do fundo até o topo da planta (BISWAS; SATAPATHY, 2010; RAY et al., 2005). O

bambu apresenta monofilamentos de comprimento menor que 2 mm e, no processo de fibrilação da polpa, as fibrilas extraídas apresentam grande variação tanto no seu diâmetro quanto no comprimento (variando entre nanômetros e micrômetros), o que justifica o nome de micro/nanofibras de bambu (NFBs) (HUANG; NETRAVALI, 2009; LAVOINE et al., 2012; PHONG et al., 2013).

O processamento industrial de filmes poliméricos por extrusão é um processo promissor que permite escalonar a produção e confere versatilidade de moldagem. No entanto, há poucos estudos publicados sobre o processo de extrusão de blendas biopoliméricas nanoestruturadas (HIETALA; MATHEW; OKSMAN, 2013).

Nesta pesquisa foram caracterizados os filmes nanoestruturados com montmorilonita sódica (MMT) e nanofibras de bambu (NFBs), produzidos a partir de blendas de amido e quitosana obtidos pelo método de *casting* e extrusão com o intuito de identificar o efeito da inclusão das nanopartículas em duas concentrações (0,5 e 1,0) g/100 g base polímero, assim como o efeito do mecanismo de produção dos filmes sobre as propriedades físico-químicas dos filmes.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver bionanocompósitos à base de amido e quitosana, reforçados com nanopartículas de montmorilonita sódica (MMT) ou nanofibras de celulose de bambu (NFBs). Foram estudados os efeitos das concentrações das nanopartículas e o método de produção, sobre o desempenho dos filmes.

Assim, para atingir os objetivos específicos deste trabalho, as seguintes etapas foram conduzidas:

- Compreender os mecanismos de dispersão das nanopartículas (MMT e NFBs).
- Caracterizar as nanopartículas dispersas nas soluções filmogênicas.
- Estabelecer a melhor proporção dos polímeros de amido e quitosana, além da concentração de nanopartículas nos filmes a partir da técnica de *casting* e sua caracterização.
- Elaborar filmes a partir das blendas de amido e quitosana empregando a técnica de extrusão.
- Caracterizar os filmes em relação a suas propriedades físico-químicas e morfológicas.
- Correlacionar o efeito da inclusão das nanopartículas de montmorilonita sódica ou nanofibras de celulose de bambu na blenda biopolimérica sobre a microestrutura dos filmes e as propriedades físico-químicas, mecânicas, de barreira, térmicas e morfológicas dos filmes.

3 HIPÓTESE

A hipótese relacionada com este trabalho foi se a inclusão das nanopartículas na blenda biopolimérica melhoraria as principais propriedades físico-químicas dos bionanocompósitos produzidos por extrusão, o que viabilizaria a sua produção em larga escala.

4 REVISÃO DA LITERATURA

A maioria dos materiais usados no desenvolvimento de embalagens para alimentos é de origem sintética, apresenta um período de biodegradabilidade extenso e não atende as crescentes demandas da sociedade em termos de sustentabilidade e segurança ambiental. Os polímeros de origem biológica têm sido amplamente estudados para desenvolvimento de filmes com aplicação na área de alimentos, mas o uso dos polímeros nativos apresenta restrições em função de algumas das propriedades físicas tornando-se indispensável o uso de reforçadores em escala nanométrica para superar essas limitações.

Neste capítulo, o emprego dos reforçadores de montmorilonita sódica e nanofibras de celulose de bambu, os polímeros amido de mandioca e quitosana, bem como o método de extrusão para a produção de filmes biodegradáveis, são assuntos que serão abordados.

4.1 MONTMORILONITA SÓDICA (MMT)

A montmorilonita sódica (MMT), uma nanoargila natural com fórmula química $[(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (DUNCAN, 2011), é composta por camadas de silicato de 1 nm de espessura e de (0,2 - 2,0) μm nas dimensões laterais, sendo que as camadas consistem de uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas. A MMT possui grande capacidade de adsorção de moléculas poliméricas devido à sua estrutura cristalina única. As partículas de montmorilonita são de forma irregular, apresentando uma formação compacta devido às camadas de silicato, que podem ser esfoliadas ou intercaladas (GÜNIŞTER et al., 2007; LAGALY; ZIESMER, 2003).

O arranjo da montmorilonita consiste de uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas (TOT) do tipo 2:1 (Figura 1), com cargas localizadas nos sítios octaédricos (VARMA, 2002). Os agregados de montmorilonita apresentam dimensões na faixa de 0,1 mm até 2,0 mm de diâmetro, e tamanhos médios de 0,5 mm, cujas partículas são de forma irregular e os silicatos apresentam uma orientação quase paralela (LAGALY, 2006; LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2006; VACCARI, 1999). A desarticulação (delaminação) ou esfoliação dos agregados de montmorilonita em camadas de silicato individuais (Figura 2) pode ser atingida a partir da troca de cátions alcalinos, de preferência Li^+ e Na^+ em uma solução com uma concentração baixa de sal (0,02 mol/L) (LAGALY, 2006).

Figura 1 – Estrutura da montmorilonita

Fonte: adaptado de: DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 363, n. 1, p. 1–24, 2011.

O grupo de montmorilonita apresenta uma alta concentração de cátions entre as camadas, sendo que a capacidade de troca de cátions (CEC) é tipicamente de (70 a 120) mequiv/100 g de argila seca. Devido a isso, a

capacidade de entumecer está diretamente ligada com a solvatação dos cátions presentes entre as camadas e da carga superficial. A substituição isomórfica dada pelos íons de Mg^{2+} para Al^{3+} no octaedro e de Al^{3+} para Si^{4+} nos tetraedros produz cargas negativas nas camadas da argila, que podem ser equilibradas por cátions intercambiáveis nas intercalares e na superfície. Dessa forma, o uso de compostos orgânicos permite estabilizar as cargas dos espaços interlamelares a partir dos mecanismos de interação, como a troca catiônica, adsorção de compostos polares ou ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio das folhas tetraédricas (HRACHOVÁ; KOMADEL; FAJNOR, 2007; VARMA, 2002).

Figura 2 – Esfoliação idealizada dos agregados de montmorilonita.

Fonte: adaptado de: LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 100–102, p. 105–128, 2003.

A esfoliação dos agregados da montmorilonita permite a obtenção de partículas com menor tamanho devido à formação de coloides. As partículas coloidais podem apresentar dimensões nanométricas, sendo que este tipo de

partícula tem recebido grande atenção devido às suas diversas aplicações na indústria. A indústria farmacêutica e cosmética tem usado a montmorilonita em lubrificantes, dessecantes, agentes emulsionantes, transportadores de ingredientes ativos, excipiente entre outros (AGUZZI et al., 2007; CARRETERO, 2002; CARRETERO; POZO, 2009; DEL HOYO, 2007; VISERAS et al., 2007). Na biomedicina, a montmorilonita também tem sido usada como agente para a liberação de drogas (DONG; FENG, 2005) e em aplicações biomédicas, especialmente no campo da engenharia de tecidos (KATTI; KATTI; DASH, 2008). A montmorilonita também tem sido aplicada na proteção do meio ambiente a partir do manejo de efluentes (HE et al., 2010; ZHANG et al., 2015) e na remoção de poluentes da água (RYTWO et al., 2007). E atualmente, a montmorilonita também tem apresentado potencial uso na indústria de alimentos como reforçador no desenvolvimento de embalagens estruturadas.

As primeiras pesquisas de desenvolvimento de compósitos apontam o uso da montmorilonita em polímeros provenientes da indústria petroquímica, tais como poli (etileno tereftalato) (PET) (KE; YONGPING, 2005), poli (cloro eteno) (PVC) (WAN et al., 2003), poli (eteno) (PE) (WANG et al., 2001), poli (1-metileteno) (PP) (LIU; WU, 2001), poli (1-feniletano) (PS) (FU; QUTUBUDDIN, 2000) e poliamida (PA) (YANG et al., 1999). Isto, devido a sua disponibilidade e relativo baixo custo, além do seu bom desempenho mecânico, termo selagem e adequadas propriedades de barreira ao oxigênio, ao dióxido de carbono e compostos aromáticos. Em contra partida, estes compósitos, não são totalmente recicláveis e/ou biodegradáveis, impactando o meio ambiente (SIRACUSA et al., 2008; SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007).

Com o objetivo de mitigar os danos ambientais gerados pelas embalagens sintéticas e a sua não biodegradabilidade total, diversas pesquisas foram realizadas na última década usando polímeros orgânicos com alta biodegradabilidade e não toxicidade. Além das pesquisas para o desenvolvimento de embalagens para a indústria de alimentos, o emprego da nanotecnologia para melhorar as propriedades mecânicas, de barreira e propriedades antimicrobianas, juntamente com nanosensores para rastrear e monitorar o estado dos alimentos durante o transporte e armazenamento tem sido objeto de estudo, definidos como embalagens ativas e inteligentes (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011; SIRACUSA et al., 2008).

Yu, Dean e Li (2006), na revisão apresentam os avanços obtidos a partir das misturas de polímeros assim como o desenvolvimento de compósitos, informando que os primeiros compósitos de amido com poliolefinas foram obtidos entre as décadas de 1970 e 1980. No entanto, apesar do uso do polissacarídeo biodegradável, estes compósitos não mantinham dita propriedade.

Kampeerapappun, Srikulkit e Pentrakoon (2004) obtiveram compósitos (amido/MMT) a partir da técnica de *casting* e a capacidade da dietanolamina cationizada de laminar os agregados da montmorilonita foi estudada, a fim de dispersar homogeneamente as nanopartículas na matriz de amido. Os resultados indicaram um aumento do espaçamento basal das nanopartículas de montmorilonita presentes na matriz polimérica de 1,82 Å, valor que foi confirmado pela análise de cristalinidade.

Liu et al. (2011) avaliaram a influência de diferentes concentrações de glicerol/MMT sobre as características estruturais, morfológicas, térmicas e de

biodegradabilidade dos compósitos obtidos a partir da extrusão do amido com alto conteúdo de amilose (75 g/100 g de amido total). Estes autores observaram que a concentração de 15 g de glicerol/100 g de amido resultou no maior valor de espaçamento basal entre as lamelas de silicato, gerou ligações fortes glicerol/MMT e o uso do glicerol permitiu esfoliar de forma satisfatória os agregados de montmorilonita. Pandey e Singh (2005) concluíram que a ordem de mistura dos componentes do compósito influencia de forma significativa a interação da MMT com o amido na presença de glicerol, afirmando que a melhor dispersão da MMT foi obtida quando o amido e a MMT foram misturados sem glicerol.

Souza et al. (2012) estudaram a influência do conteúdo de glicerol e montmorilonita sobre as propriedades mecânicas, de barreira e térmicas de filmes de amido de mandioca obtidos pelo método de *casting*. Estes autores concluíram que o método de incorporação do glicerol não influenciou os resultados, mas o conteúdo de glicerol e a presença das nanopartículas influenciaram de forma significativa as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes: a presença das nanopartículas diminuiu significativamente a permeabilidade dos filmes, enquanto que não foi observada uma diferença significativa na transição vítrea.

Jalalvandi et al. (2013) estudaram as propriedades mecânicas (tração uniaxial), morfológicas e a biodegradabilidade de filmes de amido de tapioca obtidos por extrusão, com diferentes concentrações de montmorilonita (0,00; 0,02; 0,04; 0,06 e 0,08) g de MMT/100 g de polímero. Estes autores notaram um aumento significativo no módulo de elasticidade e na resistência à tração usando concentrações menores que 0,06 g de MMT/100 g de polímero,

atribuído à esfoliação das camadas de silicato. Para concentrações maiores de 0,06 g de MMT/100 g de polímero, foi obtida uma estrutura intercalada, além de uma possível aglomeração, causando uma diminuição no módulo de elasticidade e um incremento da elongação até a ruptura dos filmes. Em relação à biodegradabilidade, os filmes nanoestruturados apresentaram uma maior taxa de degradação, avaliados pelo teste de solo. Os autores citam que resultados similares foram obtidos por Sinha Ray et al. (2002), concluindo que a maior taxa de degradação dos filmes nanoestruturados é devido a uma possível ruptura das ligações das cadeias poliméricas causada pela presença das nanopartículas.

Müller, Kapin e Fekete (2014) desenvolveram compósitos de amido termoplástico pelo método de *casting* e termocompressão a partir de diferentes concentrações de nanopartículas de montmorilonita, a temperatura de 150 °C por 10 min. Os citados autores concluem que as nanopartículas apresentaram uma distribuição de estruturas intercaladas após o processo de obtenção dos filmes, independentemente do conteúdo de montmorilonita e glicerol, bem como do método de preparação.

4.2 NANOFIBRAS DE CELULOSE DE BAMBU

A celulose é considerada o componente orgânico mais abundante do planeta derivado principalmente da biomassa, sendo o constituinte principal das plantas herbáceas e madeiras. Do ponto de vista da comercialização industrial, a celulose tem sido extraída de árvores e outras plantas, atingindo uma produção mundial estimada entre (10^{10} e 10^{11}) ton/ano, assim, seis partes da produção tem sido utilizadas como matéria-prima na indústria do papel e

celulose, têxtil, de materiais e química (CORREIA, 2011; UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015).

A celulose (Figura 3) é um polímero de fórmula comum $(C_6H_{10}O_5)_n$, constituído por uma cadeia linear de centenas de unidades β -D-glicose unidas por ligações glicosídicas formando a celobiose, que são as unidades repetitivas da celulose.

Figura 3 – Estrutura da celulose.

Fonte: adaptado de: UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA, H. A critical review on cellulose: from fundamental to an approach on sensor technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 41, p. 402–412, 2015.

O bambu é um material renovável que apresenta um crescimento rápido e um processo simples de produção, é considerado um material natural de engenharia sustentável devido às propriedades mecânicas próprias, alta flexibilidade, baixo peso, alta eficiência como captadora de CO_2 da atmosfera e baixo custo (ABDUL KHALIL et al., 2012; CORREIA, 2011).

O bambu é encontrado em abundância nas áreas tropicais e temperadas da Ásia, América e África (ABDUL KHALIL et al., 2012). Segundo Grombone-Guaratini, Nascimento e Santos-Gonçalves (2011), o Brasil possui a maior diversidade de bambus do mundo, abrigando 22 dos gêneros e 345 das espécies atualmente conhecidas (MERCEDDES, 2006). A espécie *Bambusa tuldoides*, Munro é uma das mais difundidas no Brasil, a qual foi introduzida pelos portugueses na época da colonização, e os seus colmos apresentam uma maior quantidade de massa fibrosa (61,19 g de fibra/100 g de colmo) em

relação às outras espécies de bambu, como a *Bambusa vulgaris* (53,32 g de fibra/100 g de colmo) e a *Dendrocalamus giganteus* (46,09 g de fibra/100 g de colmo) (CORREIA, 2011).

De acordo com Mokhothu e John (2015), o uso de fibras naturais (Figura 4) como reforço em matrizes poliméricas tem sido explorado nos últimos anos, para a obtenção de materiais biodegradáveis, apontando uma expansão da sua utilização no futuro próximo. A utilização de fibras naturais como reforço em materiais compósitos está em constante crescimento e com ampla aplicação na indústria, devido às suas vantagens, que incluem baixa densidade, alta resistência a esforços mecânicos, baixo custo de manutenção e resistência à corrosão (AZWA et al., 2013).

Figura 4 – Estrutura básica das fibras naturais.

Fonte: adaptado de MOKHOTHU, T. H.; JOHN, M. J. Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 131, p. 337-354, Oct. 2015.

Alvarez, Kenny e Vázquez (2004) avaliaram o comportamento do módulo de fluência e flexão de compósitos de amido e fibras de sisal em ambientes controlados em diferentes temperaturas. Os compósitos foram produzidos a partir da moldagem por injeção. Os autores observaram que o reforço da matriz polimérica com fibras de sisal causou diferenças significativas

em comparação à matriz sem reforço; e o módulo de fluência decresceu de forma significativa com o aumento do tempo do ensaio e a temperatura.

Alvarez et al. (2004) avaliaram o comportamento pseudoplástico de sistemas compostos fundidos (taxa de cisalhamento, temperatura e teor de fibras), dos sistemas propostos por Alvarez, Kenny e Vázquez (2004), por reometria de placas paralelas. Os autores relatam que o comportamento reológico dos compósitos foi significativamente influenciado devido a mudanças na intercalação das fibras na matriz polimérica causadas pela taxa de cisalhamento. No entanto, as técnicas de mistura com altas taxas de cisalhamento podem promover a abertura dos feixes das fibras, aumentando significativamente a interação entre o reforçador e a matriz levando a mudanças significativas na temperatura de fusão do compósito.

Liu et al. (2010) estudaram a estrutura e morfologia de compósitos obtidos a partir do reforço de amido com cristais celulósicos de bambu por difração de raios-X. Os autores observaram que os compósitos apresentaram uma estrutura típica de celulose e as mudanças na morfologia ocorreram em função da concentração das partículas devido à formação de agregados. Além disso, o módulo de elasticidade e a resistência à tração aumentaram significativamente, enquanto a elongação até a ruptura diminuiu significativamente. Os filmes mostraram caráter hidrofóbico evidenciado pela redução da absorção de água equivalente a 12 g de água/100 g de matéria seca.

Azeredo et al. (2010) avaliaram o efeito de diferentes concentrações de nanofibras de celulose e glicerol sobre as propriedades mecânicas, a permeabilidade ao vapor de água e temperatura de transição vítrea de filmes

comestíveis de quitosana. Estabeleceram como condições ótimas para os filmes: concentração de glicerol de 18 g/100 g de quitosana e de nanofibras de celulose de 15 g/100 g de quitosana. O módulo de elasticidade e a resistência à tração apresentaram um aumento significativo, enquanto a elongação até a ruptura diminuiu, porém manteve o valor mínimo aceitável de 10 % para esta propriedade. A otimização foi baseada na maximização dos resultados de tração, o módulo de elasticidade e da temperatura de transição vítrea, seguidos da redução da permeabilidade ao vapor de água. As micrografias de força atômica indicaram uma boa dispersão das partículas, além da boa interação entre os componentes, o que está diretamente ligado ao bom desempenho dos filmes nanoestruturados.

Sionkowska e Płancka (2013) misturaram fibroínas de seda com quitosana para obter filmes pelo método de *casting*, com o objetivo de determinar as propriedades superficiais do compósito após a irradiação com UV. A irradiação com UV causou uma redução na rugosidade dos compósitos, e a energia livre de superfície do compósito foi maior em relação aos filmes sem partículas, indicando uma forte presença das fibroínas de seda na superfície dos mesmos.

Guimarães et al. (2015) estudaram o efeito de diferentes concentrações de nanofibras de celulose de bambu sobre as propriedades físicas, mecânicas, morfológicas e estruturais de compósitos, tendo como matriz polimérica a blenda de PVA/amido de mandioca. Os resultados apresentados mostraram que a adição de 6,5 g de nanofibras/100 g de blenda polimérica aumentou a resistência à tração e a elongação até a ruptura em 24 % e 51 %, respectivamente, em relação aos filmes sem nanofibras. Por outro lado, a

presença das nanofibrilas diminuiu significativamente a transparência dos filmes. A solubilidade em água e a permeabilidade ao vapor de água também diminuíram em 20 % e 30 %, respectivamente, em relação aos filmes controle.

4.3 MATRIZES POLIMÉRICAS

Os polímeros são os principais componentes dos compósitos e são usados em função da aplicação. Os polímeros biodegradáveis são classificados de acordo com a fonte de obtenção como: polissacarídeos (amido, quitosana, alginato) ou proteínas (soja, colágeno, seda). Assim, são diversas as vantagens e desvantagens que possuem as duas classes de biomateriais, portanto para o desenvolvimento de nanocompositos é necessário ter um claro foco de uso e aplicação gerando um balanço dos componentes do compósito em função das características a serem melhoradas quando comparado com seus componentes individuais (ARMENTANO et al., 2010).

4.3.1 Quitosana

A quitosana, principal derivado da quitina produzida pela sua desacetilação alcalina total ou parcial, é um polissacarídeo que tem na sua cadeia um grupo amino no carbono 2, constituído por unidades de 2-amino-2-desoxi-D-Glucosamina. A quitosana é insolúvel em meios alcalinos, e a adição de ácidos (minerais ou orgânicos), permite a formação do polícatión devido à protonação dos grupos aminos livres na cadeia polimérica (Figura 5). A amina primária da quitosana é a responsável pela obtenção dos compostos derivados e as ligações de compostos à cadeia polimérica. A quantidade de amina primária disponível está diretamente ligada ao grau de desacetilação, sendo um dos parâmetros mais importantes sob o aspecto químico (LLANOS, 2014; RINAUDO, 2006; SHAHIDI; ARACHCHI; JEON, 1999).

Figura 5 – Estrutura química da quitosana totalmente desacetilada.

Fonte: adaptado de: SANKALIA, M. G. et al. Reversed chitosan-alginate polyelectrolyte complex for stability improvement of alpha-amylase: optimization and physicochemical characterization. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Stuttgart, 65, n. 2, p. 215–32, fev. 2007.

A dissolução da quitosana em solução é atingida com o rompimento das ligações intermoleculares nas quais estão envolvidos os grupos acetil da quitina e também das propriedades hidrofílicas das unidades glucosaminas (Glc-NH₂), que em valor baixo de pH são protonadas, induzindo o equilíbrio molecular como apresentado na equação 1 (LLANOS, 2014; RINAUDO, 2006):

A versatilidade da quitosana está ligada à presença dos grupos aminos na posição C-2, o que confere ao polímero propriedades químicas de poliamina catiônica linear, a capacidade de formar géis com poliânions, viscosidade aparente característica, grupos amino reativos, grupos hidroxilo reativos disponíveis e propriedade quelante (DUTTA; DUTTA; TRIPATHI, 2004). Algumas das propriedades biológicas da quitosana são: biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, estimulação do sistema imunológico, efeitos regenerativos do tecido conectivo, acelerador na formação de osteoblastos, além de ser responsável pela formação de osso, assim como hemostático, fungistático, espermicida e antiolesterêmico. As propriedades antibacterianas da quitosana podem estar ligadas às interações eletrostáticas

entre os grupos aminas da quitosana e os grupos aniônicos das paredes celulares, pela presença dos ácidos carboxílicos e dos fosfolipídios. Dentre as propriedades físicas que os filmes de quitosana apresentam, destacam-se a permeabilidade ao vapor de água, razão de intumescimento e estabilidade a solventes; propriedades térmicas e propriedades mecânicas diferenciadas em comparação a outros tipos de biopolímeros como é no caso do amido (DASH et al., 2011; DUTTA; DUTTA; TRIPATHI, 2004; GENG; KWON; JANG, 2005; HEJAZI; AMIJI, 2003; HUANG et al., 2005; LLANOS, 2014; RAVI KUMAR, 2000; RINAUDO, 2006; SENCADAS et al., 2012).

4.3.2 Amido de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta*, Cranz.) é um alimento rico em carboidratos, composto por mais de 80 g de amido/100 g de mandioca seca. É considerada como a terceira maior fonte de carboidratos depois do arroz e do milho, além disso, é considerada como um dos principais alimentos básicos nos países em desenvolvimento (TEIXEIRA et al., 2012). Segundo a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* – FAO (2015), a mandioca ocupa o oitavo posto no *ranking* da produção mundial de alimentos, sendo que para o ano de 2013 teve uma produção mundial de 276 milhões de toneladas. O Brasil é o maior produtor de mandioca da América do Sul e seu aporte na produção mundial está em torno de 30 mil toneladas (FAO, 2015).

A mandioca é um tubérculo que exhibe alta resistência às condições ambientalmente adversas em que a maioria das culturas não sobreviveria, mas apresenta uma vida curta pós-colheita, o qual limita sua estocagem. Devido a sua senescência rápida, o melhor meio para o aproveitamento da mandioca é o processamento para obtenção dos seus diversos componentes (IYER;

MATTINSON; FELLMAN, 2010; TEIXEIRA et al., 2012). O amido é o produto obtido em maior quantidade após o processamento da mandioca, o que o torna extremamente versátil para o desenvolvimento de novos produtos em nível industrial para o uso diário, além de melhorar a economia do setor rural.

O amido é um biopolímero semicristalino com ramificações de glicose, o qual está composto por grânulos que podem variar em tamanho, forma, estrutura e composição química em função da fonte botânica (ZAVAREZE; DIAS, 2011). Os grânulos estão compostos por dois tipos de polímeros (Figura 6), os quais possuem uma ampla distribuição entre tamanhos e pesos moleculares, que vão estabelecer o diâmetro médio do grânulo. A amilose é uma molécula linear composta por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 (SMITH, 2001), com peso molecular médio de 1×10^5 g/mol a 1×10^6 g/mol. Com poucas ramificações ao longo da cadeia polimérica exibe uma estrutura helicoidal, com a presença de átomos de hidrogênio no seu interior, e grupos hidroxilos presentes na sua superfície (SMITH, 2001; ZAVAREZE; DIAS, 2011). A amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada com cadeias lineares D-glicose unida por ligações glicosídicas α -1,6 (SMITH, 2001; ZAVAREZE e DIAS, 2011). Segundo Zavareze e Dias (2011), o peso molecular da amilopectina é cerca de 1000 vezes superior ao da amilose, e varia de 1×10^9 g/mol a 5×10^{10} g/mol, sendo que as suas cadeias estão dispostas radialmente dentro do grânulo.

Figura 6 – Estrutura morfológica e química da amilopectina e amilose.

Fonte: adaptado de: SWEEDMAN, M. C. et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 92, n. 1, p. 905–920, 2013.

A funcionalidade do amido está diretamente ligada à proporção de cada uma das macromoléculas e sua distribuição dentro do grânulo. Segundo Sweedman et al. (2013), os amidos nativos geralmente possuem uma solubilidade limitada em água, devida às fortes ligações de hidrogênio das macromoléculas. Porém, quando uma suspensão de amido é aquecida ocorre a gelatinização, que resulta do colapso do arranjo das moléculas presentes no grânulo, modificando de forma significativa as propriedades físicas, como a perda da cristalinidade e o aumento da absorção de água (SWEEDMAN et al., 2013; ZAVAREZE; DIAS, 2011).

4.3.3 Blendas poliméricas

As blendas poliméricas são obtidas a partir da mistura de dois ou mais polímeros com a finalidade de obter um novo material com propriedades físicas diferenciadas; a obtenção de blendas poliméricas é uma tecnologia nova iniciada na década de 1970 (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013). Segundo Parameswaranpillai, Thomas e Grohens (2014), existem cinco tipos principais de blendas poliméricas que têm sido extensivamente estudadas:

termoplásticas-termoplásticas; termoplásticas-borrachas; termoendurecíveis-termoplásticas; borrachas-termofixas; e blendas de polímero-compósitos. As blendas poliméricas tem atraído muito a atenção dos pesquisadores devido ao seu custo-benefício e a versatilidade que oferecem para diversas aplicações na indústria, com o objetivo de substituir os polímeros tradicionais (PARAMESWARANPILLAI; THOMAS; GROHENS, 2014).

De acordo com Imre e Pukánszky (2013), as desvantagens dos biopolímeros podem ser reduzidas a partir do desenvolvimento de blendas biopoliméricas visando a redução do custo de fabricação, melhorar as propriedades mecânicas e o aumento da barreira ao vapor de água, e principalmente a redução do impacto ambiental.

As propriedades de todos os sistemas poliméricos, incluindo os reforçados com fibras, compósitos e blendas, são determinadas pelas propriedades de seus componentes e de sua interação, composição e estrutura, sendo que as interações de maior importância para determinar a solubilidade das fases são a espessura e as propriedades da interface formada durante a blenda, além da própria estrutura (IBRAHIM; KADUM, 2010; IMRE; PUKÁNSZKY, 2013).

As blendas poliméricas, geralmente, são classificadas entre homogêneas (miscíveis em nível molecular) e heterogêneas (imiscíveis), sendo que as blendas miscíveis são opticamente transparentes e de uma única fase (PARAMESWARANPILLAI; THOMAS; GROHENS, 2014).

O grau de miscibilidade das blendas poliméricas é relacionado com o valor de ΔG_M , que faz referência à energia livre de Gibbs (equação 2) (IMRE;

PUKÁNSZKY, 2013; IUPAC, 2004; PARAMESWARANPILLAI; THOMAS; GROHENS, 2014):

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (2)$$

Sendo: ΔG_M a energia livre de Gibbs (kJ/mol), ΔH_M a variação de entalpia (kJ/mol), T é a temperatura (K) e ΔS_M a variação de entropia (J/mol·K).

Para estabelecer que uma blenda binária seja miscível, duas condições devem ser cumpridas: a primeira é que $\Delta G_M < 0$; enquanto que a segunda condição deve seguir a relação:

$$\left[\frac{\partial^2 (\Delta G_M)}{\partial \Phi_i^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (3)$$

Sendo: Φ a composição (usualmente expressa como a fração volumétrica dos componentes), e P a pressão (Pa).

Devido à presença de monômeros de alguns polímeros com alto peso molecular, a variação de entalpia (ΔH_M), na forma de calor consumido (endotérmico) ou gerado (exotérmico) durante a mistura, também deve ser considerada para determinar o grau de miscibilidade (IUPAC, 2004; PARAMESWARANPILLAI; THOMAS; GROHENS, 2014).

As blendas biopoliméricas se destacam por sua aplicação em áreas de embalagem, agricultura e biomedicina. Entre as características próprias das blendas é necessário melhorar algumas propriedades como as mecânicas, sem afetar as características de biocompatibilidade, de fácil adaptação, adequado custo-benefício e a biodegradabilidade.

Pawlak e Mucha (2003) estudaram a estabilidade térmica das blendas biopoliméricas de quitosana com álcool polivinílico, amido e hidroxipropilcelulose, por termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os autores observaram que cada um dos componentes

presentes na blenda melhorou a estabilidade da quitosana, podendo-se estabelecer a cinética de degradação.

Xu et al. (2005) avaliaram as propriedades mecânicas e de barreira de blendas de amido e quitosana observando que a adição de amido na formação das blendas diminuiu de forma significativa a cristalinidade da quitosana, concluindo que houve uma miscibilidade molecular. Em relação às propriedades mecânicas, a resistência à tração e a elongação até a ruptura aumentaram após a adição do amido, mas as propriedades de barreira diminuíram de forma significativa. Estes autores sugerem que os dois polímeros são compatíveis para a formação de filmes, além de que é possível obter uma boa interação entre eles.

Mathew e Abraham (2008) avaliaram as características das blendas de amido/quitosana impregnadas com ácido ferúlico, apresentando potencial para o uso como filme comestível ou de recobrimento. Os resultados indicaram que a propriedade de barreira ao vapor de água e oxigênio dos filmes aumentou consideravelmente em relação aos filmes controle. No entanto, para concentrações superiores a 75 mg ácido ferúlico/100 g de solução filmogênica, os filmes apresentaram separação de fases que foi observada a partir da microscopia de força atômica.

Abdou, El-Hennawi e Ahmed (2013) avaliaram diferentes concentrações de amido/quitosana para obter blendas biopoliméricas para serem testadas como espessantes em serigrafia têxtil usando *Curcuma tinctoria* como corante natural. Os tecidos estampados produzidos com os novos espessantes apresentaram maior intensidade de cor, significando que a quitosana melhorou a absorção do corante no tecido.

Silva-Pereira et al. (2015) testaram uma mistura de quitosana, amido e extrato de repolho roxo para uso como embalagem inteligente, em um sistema de monitoramento da alteração do pH em tempo real. A blenda foi caracterizada a partir da degradação térmica (TG-DSC) e em relação a sua barreira ao vapor de água. O sistema foi avaliado como sensor de detecção na deterioração de peixe em função do incremento do pH no produto devido à alta concentração de bases nitrogenadas voláteis produzidas no momento da deterioração. Os autores observaram que os filmes responderam às mudanças de pH e concluíram que apresentam grande potencial para serem usados como indicador em tempo real. As propriedades térmicas e de barreira dos filmes produzidos com o extrato apresentaram maior estabilidade térmica e permeabilidade maior ao vapor de água em comparação aos filmes controle.

4.4 EXTRUSÃO

A extrusão é o método mais importante no processamento de materiais poliméricos com aplicação em diversos setores industriais, tais como: embalagens, automotivo, aeroespacial, marinho, construção e eletrônicos, além de aplicações médicas (ABEYKOON et al., 2012).

O primeiro equipamento para extrusão de materiais termoplásticos foi desenvolvido em 1935 por Paul Troester, na Alemanha. Até 1930, esses equipamentos, do tipo mono rosca e com aquecimento a vapor, eram principalmente utilizados para a extrusão de borracha. Aproximadamente na mesma época, o equipamento com rosca dupla para a extrusão de termoplásticos foi concebido na Itália por Roberto Colombo, quando estava produzindo uma mistura de acetato de celulose. Colombo desenvolveu a

extrusora de parafuso duplo co-rotativa entrelaçada, obtendo patentes em diversos países (RAUWENDAAL, 2001).

Diferentes tipos de extrusoras de processamento de polímeros estão disponíveis na indústria: extrusoras com um ou múltiplos parafusos, sendo que a extrusora de rosca individual (Figura 7) de operação contínua é a mais comumente usada na indústria de plásticos (ABEYKOON et al., 2012). O parafuso é a componente chave de uma extrusora podendo ser dividido em três zonas funcionais (alimentação ou de transporte de sólidos, compressão ou fusão, e de medição ou transporte do material fundido). O material de alimentação é introduzido na máquina através de um funil e transportado ao longo do parafuso, enquanto absorve o calor fornecido pelos aquecedores no tambor e através do processo mecânico. Eventualmente, um fluxo de material fundido é forçado a entrar em moldes para adquirir uma forma específica ou desejada (ABEYKOON et al., 2014; DENG et al., 2014; RAUWENDAAL, 2001).

Figura 7 – Componentes básicos de uma extrusora de parafuso único.

Fonte: adaptado de: ABEYKOON, C. et al. A review and evaluation of melt temperature sensors for polymer extrusion. **Sensors and Actuators, A: Physical**, Lausanne, v. 182, p. 16–27, Aug. 2012.

De acordo com Abeykoon et al. (2012), entre as variáveis, a temperatura de fusão é uma das mais importantes a serem controladas, para evitar a degradação ou sobreaquecimento do polímero durante o processamento. O produto fundido deve apresentar cor, composição e temperatura homogêneas para a obtenção de um produto de boa qualidade, pelo qual é indispensável o controle da temperatura de fusão (ABEYKOON et al., 2012; RAUWENDAAL, 2001).

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de produzir materiais biodegradáveis por extrusão, com ampla aplicação na indústria, entre as quais se destacam:

Santos et al. (2002) obtiveram *pellets* compostos por quitosana, celulose microcristalina, povidona, diclofenaco de sódio e excipientes de enchimento, como modelos de drogas, a partir de extrusão. Para a obtenção dos *pellets* foi usado um molde de tela com uma abertura de 1 mm, a uma frequência rotacional de extrusão de 60 rpm. Os *pellets* foram diretamente influenciados pela concentração de quitosana, sendo que o aumento da carga de quitosana resultou em valores inferiores de porosidade, devido à capacidade de formação de estruturas mais densas por parte da quitosana.

Steckel e Mindermann-Nogly (2004) também produziram *pellets* de quitosana e celulose microcristalina, avaliando diferentes concentrações dos componentes da blenda, com mínima quantidade de excipientes, sobre a morfologia e propriedades mecânicas. No processo de obtenção dos *pellets* foi usada uma extrusora de parafuso duplo fixando o consumo de energia em 200 W, 180 W e 150 W, a uma vazão de alimentação de 15 g/min. Os autores concluíram que é possível produzir *pellets* morfológica e mecanicamente

satisfatórios com uma relação de concentração de 50 g/100 g quitosana/celulose microcristalina, sem excipientes, além de uma elevada porosidade.

Pelissari et al. (2012) produziram filmes tubulares compostos de amido de mandioca, quitosana e glicerol. Avaliaram os efeitos dos componentes da mistura sobre as propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e opacidade dos filmes. A produção dos filmes foi feita através da extrusão de sopro com uma extrusora de parafuso único (diâmetro de 25 mm, comprimento equivalente a 28 D e frequência rotacional de 35 rpm), com quatro zonas de aquecimento e o *die* (parte final da extrusora, onde o polímero extrusado pode ser coletado) com dois orifícios de 3 mm de diâmetro para a produção dos *pellets*, sendo que para produzir a “bolha” os *pellets* foram soprados a 50 mm da zona de saída *die* com o ar interno. Os resultados indicaram que diferentes concentrações de componentes resultam em alterações significativas nas propriedades dos filmes, impactando o desempenho do mesmo. No entanto, os autores consideraram os resultados promissores no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis para alimentos.

Quiroz-Castillo et al. (2014) avaliaram diferentes concentrações de polietileno de baixa densidade, PEgMA (enxerto de anidrido maleico em polipropileno) como compatibilizante, quitosana e glicerol, com o objetivo de obter uma blenda polimérica com a máxima concentração de quitosana possível conservando as propriedades próprias do filme. Os autores obtiveram uma blenda polimérica de polietileno de baixa densidade e quitosana com um teor máximo de 20 g de quitosana/100 g de mistura total e 5 g de PEgMA/100 g de mistura total. A blenda foi extrusada a uma frequência rotacional de 40 rpm

e temperatura controlada de 130 °C e 140 °C para o rotor e o cabeçote, respectivamente. Os autores concluíram que a adição de quitosana na formação da blenda polimérica diminuiu a fluidez dos polímeros fundidos. O módulo de elasticidade da blenda apresentou o maior valor em relação às demais concentrações avaliadas, enquanto que a resistência à tração e a alongação até ruptura apresentaram os menores valores em comparação as demais concentrações das blendas avaliadas.

Dang e Yoksan (2015) focaram no melhoramento da processabilidade da extrusão de filmes soprados de amido termoplástico a partir da incorporação de quitosana plastificada em uma concentração de (0,37; 0,73; 1,09 e 1,45) g de quitosana/100 g de solução total, considerando as propriedades físicas e mecânicas como os parâmetros para avaliar os filmes. Os componentes foram dissolvidos e misturados, seguido de uma secagem a 65 °C por 18 h e moídos até a obtenção do pó, o qual foi extrusado em uma extrusora de parafuso duplo (diâmetro = 20 mm, relação L/D = 40 e frequência rotacional de 170 rpm) para obter os *pellets*. A incorporação da quitosana diminuiu a extensibilidade e a fluidez do produto fundido, seguido do aumento da opacidade dos filmes, embora estes exibiram uma melhor processabilidade, além de um aumento do módulo de elasticidade e da resistência à tração com alta aplicabilidade no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento dos filmes controle, assim como os produzidos a partir das blendas de amido (St) e quitosana (Qs) e estruturados com nanopartículas de argila (MMT) ou nanofibras de celulose de bambu (NFBs), foram usados produtos biodegradáveis além da sua fácil aquisição.

5.1 MATERIAIS

Neste trabalho os seguintes materiais foram empregados: quitosana com grau de desacetilação de 85 g /100 g (Aldrich Chemical Company Ltda., Brasil); fécula de mandioca (amilose: 19,7 g/100 g, amilopectina: 80,3 g/100 g, Cargill Agrícola S.A.); glicerol P.A. (pureza: 99,5 g/100 g, umidade máxima: 0,5 g/100 g, Synth); etanol P.A. (pureza: 99,5 g/100 g, umidade máxima: 0,2 g/100 g, Synth); argila montmorilonita sódica (nome comercial: Argel T, usada sem purificação, Bentonit União); ácido acético glacial P.A. (NEOBIO); água Milli-Q (18,2 MΩ.cm a 25 °C), e nanofibras de celulose de bambu, doadas pelo Laboratório de Construções Rurais da FZEA – USP, sob a coordenação do Professor Dr. Holmer Savastano Junior (para testes preliminares). Posteriormente, as nanofibras de celulose de bambu foram obtidas de acordo com a metodologia proposta por Correia (2015) e Correia et al. (2014). No processo de extrusão foi utilizada quitosana com grau de desacetilação de 85 g/100 g e peso molecular médio 190-310 kDa (Polymar, Brasil); fécula de mandioca (Cargill Agricole França); glicerol (Pure Chem, Trade Chem, UK); Natural –Na⁺ montmorilonita com CEC 129 meq 100 g⁻¹ e distância interlamelar de $d_{001} = 12,7$ nm (Dellite HPS, Laviosa, Italy); fibras de bambu doadas por NMBFT Co Ltda (Ningbo-Malvy Bamboo Fiber Technology, Tailândia) ácido acético glacial (Sigma, Aldrich, França); ácido esteárico (Prolabo, França)

usados como solvente para a quitosana e antioxidante das blendas, respectivamente.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Caracterização das nanopartículas

As nanopartículas usadas como reforçadores dos bionanocompósitos foram caracterizadas quanto a sua morfologia e degradação térmica conforme métodos descritos no item 5.2.6.

5.2.2 Obtenção das dispersões contendo as nanopartículas

A dispersão das nanopartículas de montmorilonita foi padronizada e usada como solução mãe a partir da obtenção de um coloide com uma concentração de 1 g/100 mL. As nanofibras de celulose de bambu para os testes preliminares foram doadas em solução (base úmida) devido ao processo de nanofibrilação (CORREIA et al., 2014).

As dispersões de montmorilonita foram obtidas a partir da combinação de duas técnicas de dispersão:

- Dispersão por alto cisalhamento: as nanopartículas de montmorilonita foram dispersas usando um dispersor (ULTRA-TURRAX®, IKA, T 25 digital, MERSE, Brasil), a uma frequência rotacional de 23.000 rpm por 30 min (JORGE, 2012). Após esta etapa, o material disperso foi mantido em repouso por 3 h, e em seguida passou por uma nova dispersão por ultrassom.
- Dispersão por ultrassom: conduzida em banho de ultrassom (Ultronique, Q 5.9/25A, Brasil), com uma frequência de 25 kHz, durante 30 min, seguida de repouso por 24 h antes de ser usada como reforçador dos filmes. A solução até o seu uso, foi mantida armazenada

a temperatura de 8 °C em frascos com tampa de rosca e protegidos da luz.

As nanofibras de celulose de bambu foram dispersas (1 g de nanofibras (base úmida) em 100 mL de água destilada), por agitação magnética por 15 min seguida de imersão em banho de ultrassom por um período de 30 min.

A caracterização das nanopartículas nas dispersões foi conduzida conforme métodos descritos no item 5.2.6.

5.2.3 Produção das soluções filmogênicas de amido e quitosana

Inicialmente os filmes foram preparados pela técnica de *casting*. Uma vez estabelecida a melhor proporção dos polímeros na matriz, os filmes foram produzidos pela técnica de extrusão.

Para a produção dos compósitos, foram testadas as seguintes formulações:

- Proporção de amido/quitosana em base úmida (St/Qs): 100/0; 75/25; 50/50; 25/75 e 0/100 g/100 g.
- Proporção de amido/quitosana em base seca (St/Qs): 5/0; 3,75/0,25; 2,5/0,5; 1,25/0,75 e 0/1 g/100 g.
- Concentração das nanopartículas: 0,0; 0,5 e 1,0 g/100 g polímero.
- Concentração de glicerol: 30 g/100 g de polímero.

Os compósitos foram obtidos a partir das seguintes técnicas:

As soluções formadoras de filme (SFF) de amido foram preparadas pela solubilização do amido em água e com a presença das nanopartículas para assegurar a sua boa interação com a matriz polimérica. A gelatinização do amido ocorreu a 80 °C por 30 min sob agitação constante, empregando um agitador mecânico (Tecnal TE 039, Brasil), em banho de água termostatizado

com controle digital da temperatura (Ultronique, Q 5.9/25A, Brasil) (BERGO et al., 2010). O glicerol, usado como plastificante, foi acrescentado 15 min após iniciado o processo de gelatinização para assegurar a dispersão total na SFF.

As SFF de quitosana foram preparadas pela solubilização de 1 g/100 mL de quitosana em solução aquosa de ácido acético 1 mL/100 mL, sob agitação constante à temperatura ambiente, com o emprego de um agitador mecânico (Tecnal TE 039, Brazil). Em seguida, sob agitação, foi acrescentada a dispersão das nanopartículas e após 10 min foi adicionado o glicerol (30 g/100 g), mantendo-se a agitação por mais 5 min.

5.2.4 Produção dos compósitos

5.2.4.1 Casting

Para produção dos filmes pela técnica de *casting*, as SFF foram dispostas em placas quadradas de acrílico com dimensões de 12 x 12 cm e secas em estufa (Marconi, MA037, Brasil) com controle PID de temperatura e recirculação de ar a uma temperatura de $(30 \pm 2) ^\circ\text{C}$, por período entre 18 e 20 h. No processo de obtenção dos bionanocompósitos, um dos pontos de controle foi a espessura, por isso diferentes quantidades de SFF foram vertidas nas placas de acrílico: 30,6 g; 38,9 g; 47,3 g; 55,7 g e 64,1 g para as respectivas proporções dos polímeros St/Qs: (5/0; 3,75/0,25; 2,5/0,5; 1,25/0,75 e 0/1,0) g/100 g base polímero.

5.2.4.2 Extrusão

Inicialmente pré-misturas a partir da mistura simples dos materiais em uma amasseira (Continental Edison, SM-168-A/CECFP68, China) a uma frequência rotacional de 200 rpm por 15 min foram preparadas. O amido termoplástico (TPS) foi obtido a partir da mistura de amido:glicerol:água:ácido

esteárico (58:25:15:2) g/100 g. Por outro lado, a quitosana termoplástica (TPC) foi obtida pela mistura da quitosana:glicerol:água:ácido acético (34:39:22:5) g/100 g. Primeiramente o glicerol foi misturado com a quitosana seguido pela adição de ácido acético em solução a concentração de 3 g/100 g para formar uma pasta de quitosana seguindo o procedimento descrito por Epure et al. (2011). Após 24 h, o TPC foi moído usando um processador de alimentos (DPA141/35B 1409, França).

As pré-misturas de TPS/TPC em concentrações de 100/0; 75/25 e 50/50 foram obtidas a partir de mistura simples na amasseira (Continental Edison, SM-168-A/CECFP68, China) e armazenadas a 25 °C em sacolas plásticas termo seláveis até sua utilização.

Para produzir filmes extrusados com uma carga de reforçadores determinada foi necessário inicialmente produzir *pellets* livre de cargas (*homo pellets*) e *pellets* estruturados com uma carga elevada, conhecidos como *masterbatch*.

5.2.4.2.1 *Homo pellets*

As pré-misturas foram extrusadas em uma extrusora de dupla rosca co-rotativa (Thermo Scientific™ EuroLab 16), L/D 40 e diâmetro dos parafusos de 16 mm equipada com dez zonas de aquecimento e um perfil de saída (*die*) de 3 mm. As pré-misturas foram alimentadas por meio de um alimentador (K-Tron, K-SFS-24, Suíça), a uma taxa de 0,5 kg/h, para todas as pré-misturas. O perfil de temperatura usado desde a zona de alimentação até a zona 7 (desde o alimentador até a saída do extrusado) foram iguais para todas misturas como segue: (120, 120, 130, 135, 135, 135 e 135) °C. As últimas zonas de aquecimento assim como a velocidade dos parafusos para as pré-misturas

TPS/TPC 100/0; 75/25 e 50/50 foram as seguintes: (135, 125 e 120) °C a 275 rpm; (125, 115 e 110) °C a 250 rpm e (130, 125 e 115) °C a 275 rpm, respectivamente. As blendas extrusadas foram peletizadas usando uma peletizadora automática Varicut Pelletizer, 16 mm, (Thermo Scientific, Alemanha) produzindo *pellets* de 2 mm de comprimento.

5.2.4.2.2 *Produção de pellets nanoestruturados masterbatch*

Os *pellets* nanoestruturados foram produzidos misturando as pré-misturas com os reforçadores em uma extrusora co-rotativa de duplo parafuso (ver item 5.2.4.2.1.). As pré-misturas foram alimentadas usando um alimentador (K-Tron, K-SFS-24, Suíça) a 0,5 kg/h, enquanto os reforçadores foram alimentados por meio de um alimentador gravimétrico Brabender (DDW-MD1-MT-2) a 0,02 kg/h. O perfil de temperatura utilizado foi o mesmo usado para obter os *homo pellets*.

5.2.4.2.3 *Produção dos compósitos*

Os bio-nanocompósitos foram obtidos a partir da mistura simples dos *homo pellets* com o *masterbatch* até ajustar a concentração final dos reforçadores em 0,5 e 1,0 g de nanopartículas/ 100 g de blenda polimérica. Os filmes foram obtidos pelo processo de extrusão utilizando uma extrusora co-rotativa de duplo parafuso (Thermo Scientific™ EuroLab 16), equipada com um molde de placa e conectada a um sistema de calandragem (2 Roll Haul 567-5040, Alemanha), permitindo obter filmes com 160 mm de largura e 0,3 mm de espessura. O perfil de temperatura desde a zona de alimentação até a quinta zona de aquecimento foi o mesmo para todas as blendas e foi o seguinte: (120, 120, 130, 135 e 135) °C. As últimas seis zonas de aquecimento, assim como a velocidade dos parafusos para as pré-misturas TPS/TPC 100/0,

75/25 e 50/50 foram: (135, 135, 145, 145, 125 e 125) °C a 150 rpm; (140, 140, 140, 138, 125 e 120) °C a 175 rpm e (145, 145, 135, 130, 125 e 115) °C a 200 rpm, respectivamente.

A temperatura do sistema de calandragem foi fixada em 55 °C. Os *pellets* foram alimentados usando um alimentador volumétrico Brabender (DSR28, Alemanha) a (0,6; 0,75 e 0,9) kg/h para as pré-misturas TPS/TPC 100/0, 75/25 e 50/50, respectivamente. Todos os filmes foram condicionados em uma umidade relativa controlada de 75 % durante sete dias a 25 °C antes dos testes de caracterização. O ambiente de alta umidade foi escolhido para avaliar o desempenho do filme em uma condição típica de clima tropical (SOUZA et al., 2012).

5.2.5 Caracterização dos compósitos

Os filmes pré-condicionados foram caracterizados quanto às suas propriedades de superfície, morfológicas, mecânicas, de barreira, térmicas e físicas, conforme métodos descritos no item 5.2.6.

5.2.6 Métodos de caracterização

5.2.6.1 Propriedades de superfície

5.2.6.1.1 *Brilho*

O brilho dos filmes foi medido no ângulo de 60° utilizando um glossímetro Rhopoint 20/60 (VILLALOBOS et al., 2005), acondicionados previamente por no mínimo 48 h, seguindo a norma ASTM D523-14 (2014).

5.2.6.1.2 *Ângulo de contato*

As medidas do ângulo de contato dos filmes obtidos pelo método de *casting* foram realizadas utilizando goniômetro G1 Kruss (Kruss, GmgH, Alemanha) e software de análise de imagem (Drom Shape Analysis, Kruss

GmgH, Alemanha) à temperatura ambiente (MARCUIZZO et al., 2010). Água Milli-Q foi usada como fluido umectante em um volume de 5 μL , sobre um corpo de prova de 3 x 3 cm, previamente condicionado a umidade relativa de 75 % (ASTM D5725, 2008). Por outro lado, os filmes extrusados (previamente condicionados) foram analisados em um goniômetro equipado com uma câmera CCD (25 quadros s^{-1}) (Digidrop, GBX, França). As medidas do ângulo de contato foram feitas em equilíbrio após deposição de 5 μL de água Milli-Q em forma de gota na superfície de cada película. As medições foram realizadas em triplicata à temperatura e umidade relativa do ambiente seguindo a mesma norma ASTM D5725 (2008).

5.2.6.1.3 Cor e opacidade

A cor dos filmes expressas como diferença total de cor (ΔE^*), foi determinada de acordo com a norma da *American Society For Testing And Materials* ASTM D7251 (2011) e Sobral et al. (2001), usando como padrão os valores de $L^* = 97,75$; $a^* = -0,49$ e $b^* = 1,96$ (valores considerados do fundo branco) e utilizando um colorímetro Miniscan XE (HunterLab). A opacidade foi calculada ($Y = Y_p/Y_b$) de acordo com a relação entre a opacidade da amostra sobre o padrão preto (Y_p) e sobre o padrão branco (Y_b).

5.2.6.2 Propriedades morfológicas

O tamanho médio das nanopartículas de argila e das nanofibras foi determinado a partir do espalhamento de luz e densidade de carga superficial. Enquanto que a microestrutura dos filmes foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). A cristalinidade dos filmes foi determinada por difração de raios – X (DRX) e as

ligações moleculares a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

5.2.6.2.1 Tamanho de partícula e densidade de carga superficial (Potencial Zeta)

O tamanho médio das partículas em dispersão de MMT e NFBs, bem como a densidade de carga superficial foram determinados, em triplicata, por um medidor de tamanho de partículas por espalhamento de luz quasi-elástico e do potencial Zeta “Zeta Plus” (Brookhaven Instruments Company, EUA) (CHEN; ZHANG, 2006).

5.2.6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da MMT em pó, as nanofibras de celulose de bambu, as dispersões das nanopartículas, as superfícies dos filmes e a estrutura da seção transversal, obtida por criofratura, foi observada a partir das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura MEV Hitachi, TM3000 (Tokyo, Japão), a 15 kV. As nanopartículas em pó não precisaram de pré-condicionamento, enquanto que, para as nanopartículas dispersas, uma gota da solução foi espalhada sobre uma fita de carbono aderida ao porta-amostras e seco em sílica gel por 24 h em temperatura ambiente (25 ± 2)°C (CHEN; ZHANG, 2006). Para as nanofibras de celulose de bambu, uma quantidade de 8 g da solução de NFBs foi seca em estufa com recirculação de ar a temperatura de 32 °C com o objetivo de obter um filme capaz de resistir ao manuseio e permitir a sua caracterização. As amostras dos filmes foram condicionadas previamente em dessecadores contendo sílica gel, para eliminação da umidade, e inseridas nos *stubs* para leitura no equipamento. Por outro lado, os materiais utilizados no processo de extrusão, assim como os compósitos foram caracterizados usando

um microscópio eletrônico de varredura SEM S-4500 (Hitachi, Japão) com uma fonte de elétrons de tungstênio a 2 kV. As amostras foram armazenadas em atmosfera seca (sílica), sob vácuo, por sete dias antes das análises.

5.2.6.2.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A dispersão bem como a superfície das amostras foram avaliadas por microscopia de força atômica (NT-MDT SOLVER NEXT SPM, Rússia), pelo modo de contato intermitente com o *cantilever* macio, à frequência de ressonância de 240 Hz e frequência de varredura de 0,5 Hz (CHEN; ZHANG, 2006). Para a análise, as partículas foram suspensas em água Milli-Q na proporção de 1:100 e dispersas em banho de ultrassom por 5 min. Em seguida, 10 µL dessa solução foram dispostos em discos de mica, armazenados em placa de Petri livre de impurezas por 24 h e secos em sílica gel à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) (BALNOIS; DURAND-VIDAL; LEVITZ, 2003). Para a análise dos compósitos, foi feita uma varredura de $60 \times 60 \mu\text{m}$, podendo obter assim a rugosidade média e a rugosidade quadrática de cada amostra pelas Equações 4 e 5, respectivamente (BONILLA et al., 2013c):

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j| \quad (4)$$

R_a é a média aritmética dos valores absolutos dos desvios de altura em relação a uma superfície média.

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N Z_j^2}{N}} \quad (5)$$

R_q é a média do quadrado médio da raiz dos desvios da altura tomados da média dos dados do plano.

5.2.6.2.4 Difração de raios – X (DRX)

Os difratogramas das nanopartículas e a cristalinidade dos filmes foram obtidos com um difratômetro de raios - X RU200B (Rigaku Rotaflex, The Woodlands, TX), com ânodo de Cu (radiação Cu K α λ = 0,15405 nm), operando a 40 kV e 80 mA. As amostras foram colocadas em uma placa de vidro, sendo que os filmes cortados em retângulos de aproximadamente 3,5 X 3,5 cm. O conjunto foi colocado dentro da câmara do aparelho para a realização das medições. A análise foi realizada a temperatura ambiente em uma faixa de ângulos entre 2θ = 2° e 40°, a velocidade de varredura de 2 °/min (BERGO; SOBRAL, 2007). O espaçamento interplanar, d (nm), foi determinado pela Equação 6:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

Sendo: λ o comprimento de onda e n a ordem de reflexão ($n = 1$).

Por outro lado, os materiais usados no processo de extrusão assim como os compósitos foram analisados em um difratômetro Philips X'Pert MPD θ - θ equipado com o detector X'Celerator com radiação Cu K α (λ = 1,5418 Å) e filtro de níquel no modo de reflexão. As amostras de filmes foram armazenadas em atmosfera seca, sob vácuo, durante sete dias. O difratograma foi registrado a 25 °C, em uma faixa de ângulos de difração entre 2θ = 2° e 40° com uma taxa de varredura de 2° (2θ) por minuto e um tamanho de passo de 0,02° (2θ).

5.2.6.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As interações moleculares das nanopartículas e dos compósitos foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer (Spectrum one FT-IR, Perkin Elmer, EUA) adaptado com o acessório UATR (*Universal Attenuator*

Total Reflectance), de acordo com Vicentini et al. (2005). Foram realizadas varreduras na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 16 varreduras em cada ponto. Os espectros da varredura foram coletados e analisados com o programa FTIR Spectrum Software (Perkin Elmer).

5.2.6.3 Propriedades de barreira

A permeabilidade ao vapor de água (Equação 7) foi determinada pelo método gravimétrico com modificação da norma ASTM E96/E96M, (ASTM, 2014), utilizando o equipamento PVA/4 (REGMED). Foram usadas cápsulas de permeação feita de alumínio com área de transferência igual a 32,17 cm^2 , contendo 50 g de sílica gel, sendo a tampa da cápsula os filmes obtidos. As cápsulas foram armazenadas em uma BOD a uma temperatura de $25 \pm 0,2$ °C por um período de até 7 dias, e o ganho de peso foi medido em intervalos de 12 h. Foi usada água destilada para gerar uma umidade relativa de 100 % (BITENCOURT et al., 2014).

$$PVA = \frac{w}{t} \frac{x}{A P_0 (RH_1 - RH_2)} \quad (7)$$

Sendo: x a espessura do filme (mm), A a área da superfície exposta do filme (32,17 cm^2), P_0 a pressão do vapor de água a 25 °C (3,169 kPa) (POLING et al., 2007). $(RH_1 - RH_2)$ é a diferença da umidade relativa, e w/t é o coeficiente angular da regressão linear da relação entre o ganho de peso vs. tempo. Os compósitos extrusados foram analisados com área exposta de 9,1 cm^2 .

A permeabilidade ao oxigênio foi determinada segundo a metodologia da ASTM F1927-14 (2014), no equipamento OXTRAN 2/21 (MOCON), o qual permite determinar a quantidade de oxigênio que passa através de uma área específica e paralela à superfície da amostra por um período de tempo determinado. As amostras foram previamente acondicionadas a uma umidade

relativa de 75 %, no mínimo 48 h. O fluxo de oxigênio usado foi de 20 mL/min e a purga foi de 0,98 partes de N₂ e 0,02 H₂ a uma razão de 10 mL/min (SOUZA et al., 2012). O equipamento fornece o valor da taxa de permeabilidade ao oxigênio TPO_2 (cm³ m⁻² d⁻¹). Assim é usado o maior valor de permeabilidade obtido após a estabilização do TPO_2 no tempo. A permeabilidade ao oxigênio PO_2 (cm³ m⁻² d⁻¹ Pa⁻¹) é calculada a partir da Equação 8.

$$PO_2 = \frac{TPO_2}{\Delta P} \quad (8)$$

Sendo: ΔP a diferença de pressão parcial de oxigênio entre os dois lados do filme (kPa), o qual corresponde à pressão atmosférica (101,3 kPa) quando as amostras estão sujeitas ao oxigênio puro (100 %) de um lado e gás de arrastre contendo 98 partes de nitrogênio e 0,2 de hidrogênio do outro lado.

Assim o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio $P'O_2$ (cm³ m⁻¹ d⁻¹ Pa⁻¹) que é o valor utilizado como resultado da análise, é obtido após multiplicar a permeabilidade ao oxigênio PO_2 pela espessura (x) da amostra.

5.2.6.4 Propriedades térmicas

As análises termogravimétricas foram realizadas usando um analisador termogravimétrico (Netzsch STA 449 F3 Jupiter, EUA) com fluxo de nitrogênio gasoso a taxa de 30 mL/min. As amostras das nanopartículas e compósitos foram submetidas a um processo de aquecimento de 30 até 800 °C, à taxa de aquecimento de 10 °C/min. As perdas de massa e as suas derivadas foram obtidas a partir da curva termogravimétrica por meio do programa *Proteus® Software for Thermal Analysis*.

Por outro lado, os filmes extrusados foram analisados em um TG *Mettler Toledo* (TGA 2 star System model, sob fluxo de ar à 60 mL/min) para analisar a estabilidade térmica e o conteúdo de reforçadores no compósito. Amostras de

aproximadamente 20 mg foram aquecidas entre 25 e 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As propriedades térmicas foram calculadas usando o software *STARe Evaluation Software*.

O calorímetro diferencial de varredura (DSC) foi utilizado para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), ponto de cristalização (T_c), e temperatura de fusão (T_m), assim como a entalpia de fusão (ΔH) dos compósitos. As análises foram realizadas utilizando um calorímetro termo modulado (Q200 modulado DSC, TA Instruments, New Castle, EUA). Amostras de 15 mg foram colocadas em recipientes TA de alumínio fechados hermeticamente e aquecidas a uma taxa de 10 °C min⁻¹, desde 25 a 200 °C na primeira rampa, de 200 a -40 °C na segunda rampa e de -40 a 200 °C na rampa final, sob atmosfera de nitrogênio (45 mL min⁻¹) e um cadinho vazio e selado foi usado como referência.

5.2.6.5 Propriedades físicas

5.2.6.5.1 *Solubilidade e umidade*

A solubilidade em água dos compósitos foi determinada a partir da imersão dos corpos de prova em água, sob agitação mecânica (Mesa Agitadora Marconi-MA141), por 24 h a 25 °C (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992). Por outro lado o teor de umidade foi determinado a partir da perda de massa das amostras depois de secá-las em um forno (FANEN-515, São Paulo, Brasil) a 105 °C por 24 h (BITENCOURT et al., 2014).

5.2.6.5.2 *Propriedades mecânicas*

Para o ensaio de tração uniaxial foi usado um texturômetro TA.XT plus (TA Instruments, NC, EUA) de acordo com a norma ASTM D882-10 (ASTM, 2010). Os corpos de prova com um comprimento de 10 cm e largura de 2,5 cm

foram previamente acondicionados em ambiente de umidade relativa controlada de 75 %, por 7 dias, como descrito no item 5.2.6. A espessura dos filmes foi medida em 10 pontos aleatórios usando um micrômetro digital de ponta plana (Mitutoyo absolute, Japão), com resolução de 0,001 mm. O teste de tração uniaxial foi realizado à velocidade de tração de 50 mm/min. A tensão na ruptura (TR , em MPa) e a deformação na ruptura (DR , em %) foram obtidas diretamente das curvas de tensão *versus* deformação. O módulo elástico (E , em MPa) foi determinado calculando-se o coeficiente angular da parte linear da curva de tensão *versus* elongação.

As propriedades mecânicas dos filmes extrusados foram avaliadas usando um texturômetro TA.XT plus (Stable Micro Systems, UK) de acordo com ASTM D882-10 (ASTM, 2010). Curvas de tensão *versus* deformação foram obtidas usando 9 corpos de prova padrão (*dogbone* de 4 mm de largura e 45 mm de comprimento) para cada blenda e concentração avaliada. A tensão na ruptura (TR), a deformação na ruptura (DR) e o módulo de elasticidade (E) foram determinados a partir das curvas de tensão-deformação. A distância inicial de aderência e a velocidade do teste foram 45 mm e 0,9 mm s⁻¹, respectivamente.

5.3 TRATAMENTO DOS DADOS

Os resultados obtidos na caracterização dos filmes foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e eventuais diferenças entre médias foram determinadas com teste de Tukey, com nível de significância de 5 %

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de obtenção de embalagens a partir de fontes naturais apresentando características de biodegradabilidade para serem usados na indústria de alimentos expõe um desafio o qual está ligado ao seu uso final. De acordo com Souza (2011), se o filme for utilizado para garantir um isolamento e manipulação do produto deve possuir propriedades mecânicas diferenciadas; agora se o filme for para armazenar produtos com alto nível de crocância, deve possuir baixos níveis de permeabilidade ao vapor de água para conservar as características próprias do alimento. Porém, altos níveis de permeabilidade ao oxigênio são requeridos para embalar carnes vermelhas frescas, pois o oxigênio é o responsável pela formação da oximioglobina, pigmento característico da carne.

O uso de misturas de polímeros ou blendas biopoliméricas permite mudar as características próprias dos polímeros empregados em relação ao seu uso de forma isolada, obtendo características físico-químicas diferenciadas.

A aplicação da nanotecnologia no desenvolvimento de novos materiais para serem usados na indústria de alimentos é uma área de pesquisa que está chamando a atenção dos pesquisadores devido a possibilidade de mudar o desempenho dos materiais manipulados frente às características físico-químicas iniciais. De acordo com Duncan (2011), quando o tamanho da partícula é reduzido abaixo de 100 nm, o material resultante apresenta propriedades físico-químicas significativamente diferentes em relação ao material inicial em escala macrométrica. O uso de nanopartículas no desenvolvimento de embalagens biopoliméricas está diretamente ligado com a

mudança significativa das propriedades de barreira, resistência mecânica, e resistência ao calor em comparação aos polímeros puros e compósitos convencionais (ARORA; PADUA, 2010).

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

6.1.1 Montmorilonita sódica (MMT)

6.1.1.1 Propriedades estruturais

Os agregados de MMT que são basicamente organizações de tactóides dispostos de forma aleatória e como uma distribuição de cargas diferentes nas bordas apresentaram tamanhos irregulares, entre 3 μm e 50 μm (Figura 8) observados nas micrografias de MEV. Resultados similares foram obtidos por Anirudhan, Gopal e Sandeep (2014) e Ezquerro et al. (2015), indicando que a formação de aglomerados é devido ao arranjo das suas camadas.

Figura 8 – Micrografia da MMT em pó.

Fonte: Própria autoria.

No difratograma (Figura 9) observa-se os picos característicos da MMT em pó, exibindo difração $2\theta = 7,2^\circ$, o que corresponde a um espaço interlamelar de $d = 1,26 \text{ nm}$ (GÜNIŠTER et al., 2007). De acordo com Díaz et al. (2014), a MMT apresenta um ângulo de inflexão (θ) entre 2 e 10° ,

característico do silicato no plano cristalográfico (001). Pico nessa região é um indicativo de agregados de MMT inalterados

Figura 9 – Difratoograma da MMT em pó.

Fonte: Própria autoria.

Foram observados espectros característicos obtidos a partir das diversas bandas de absorção como ilustrado na Figura 10. De acordo com Aouada, Mattoso e Longo (2013), as absorções estão na região espectral de 400-800 cm^{-1} (Si-O e Al-O vibrações), 800-900 cm^{-1} (vibrações nas folhas octaédricas; Si-O de alongamento), 916 cm^{-1} (O-H vibrações angulares da Al-OH-Al ligados na região octaédrica), 455, 1045, 1095 e 1110 cm^{-1} (Si-O-Si vibração de alongamento no plano Si-O; alongamento simétrico do Si-O), 1640 cm^{-1} (H-O-H vibração da região) e 3430-3630 cm^{-1} (O-H alongamento; água livre que pode estar presente na superfície da MMT).

Figura 10 – Espectros FTIR da MMT.

Fonte: Própria autoria.

6.1.2 Nanofibras de celulose de bambu (NFBs)

6.1.2.1 *Propriedades estruturais*

Na micrografia obtida das nanofibras de celulose de bambu (Figura 11), observa-se um aglomerado de nanofibras apresentando largura inferior a 5 µm e comprimentos superiores a 50 µm.

Figura 11 – Micrografia das fibrilas de celulose de bambu.

Fonte: Própria autoria.

Observa-se no difratograma das nanofibras de celulose de bambu (Figura 12) reflexões típicas em $2\theta = 16,2^\circ$, $22,7^\circ$ e $34,8^\circ$, o que faz referência ao polimorfismo próprio da estrutura da celulose tipo I, sendo que o maior pico é atribuído a uma característica (200) no plano cristalográfico (CHANG et al., 2010; LU et al., 2014).

Figura 12 – Difratograma das NFBs.

Fonte: Própria autoria.

De acordo com Cai et al. (2013) e Tomak et al. (2013) o espectro das nanofibras de celulose de bambu possui picos característicos da celulose, com as vibrações de alongamento do grupo -OH em 3344 cm^{-1} , o alongamento dos grupos carbonila presentes na lignina a 1636 cm^{-1} , a vibração de flexão pela absorção dos grupos C-H em 1430 cm^{-1} , a deformação do grupo C-H na celulose e hemicelulose em 1317 cm^{-1} , a vibração no grupo C-O presente no xilano a 1260 cm^{-1} e, em 1167 cm^{-1} , as vibrações nos grupos C-O-C presentes na celulose e hemicelulose. A partir do espectro obtido o qual apresenta as vibrações dos principais grupos funcionais, pode-se inferir que as NFBs (Figura 13), terão alta capacidade de formar ligações de hidrogênio e consequentemente reforçar os filmes no processo de nanoestruturação.

Figura 13 – Espectros FTIR das nanofibras de celulose de bambu.

Fonte: Própria autoria.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM DISPERSÃO

Após o processo de dispersão das nanopartículas usando o dispersor Ultraturrax a uma frequência rotacional entre 20.000 e 25.000 rpm, notou-se que não houve uma redução significativa do tamanho dos agregados à escala

manométrica (1 – 100 nm) da MMT identificado a partir da análise de tamanho de partícula. No entanto, notou-se uma instabilidade no equipamento quando a frequência rotacional foi superior a 23.000 rpm. Assim foi fixado que o processo de dispersão deveria ser conduzido a uma frequência rotacional de 22.000 rpm por 30 min, seguido da imersão da dispersão em banho de ultrassom por 30 min. No caso das fibras de bambu, não foi necessário conduzir o processo de dispersão por alta energia já que elas apresentam uma dimensão nano. Por ser uma dispersão concentrada (2,4 g fibras/100 g), a agitação magnética seguida de imersão em banho de ultrassom por um período de 30 min foi suficiente para obter a dispersão desejada.

6.2.1 Tamanho de partícula e densidade de carga superficial (potencial zeta)

Para as dispersões de MMT, foi obtida uma distribuição de tamanho de partícula com um diâmetro médio de 354 nm, indicando que o processo combinado de Ultraturrax e ultrassom, não delaminou todos os aglomerados de MMT, mas foi a melhor combinação que permitiu obter partículas perto da faixa nanométrica. Segundo Pham e Nguyen (2014), as nanopartículas são tipicamente estabelecidas em uma escala entre 1 e 100 nm, apresentando maior área superficial, o que contribui para provocar mudanças significativas das propriedades mecânicas, térmicas, óticas e químicas em filmes quando são usadas como material de reforço. Embora as dispersões tenham apresentado uma distribuição de tamanho médio acima do tipicamente estabelecido para as nanopartículas, sua estabilidade ao longo do tempo foi verificada pelo potencial zeta apresentando valores na região negativa com carga superficial de -31,78 mV. Resultados similares obtidos por Wu, Xie e

Yang (2009), os quais usaram uma concentração de 0,05 g de MMT/100 mL de água, e indicaram um diâmetro médio das partículas de 251 nm, apresentando uma diferença de 103 nm inferior em relação às nanopartículas obtidas pelo processo de dispersão combinado.

No caso das dispersões das nanofibras de celulose de bambu, o método combinado de agitação magnética e imersão em banho de ultrassom resultou em uma dispersão com diâmetro médio de 62,5 nm e carga superficial de -20,77 mV.

6.2.2 Propriedades estruturais

As micrografias obtidas por MEV indicam uma diminuição significativa do tamanho dos aglomerados da MMT os quais passaram e 3 μm para 900 nm após o processo de dispersão por alta energia, mas sem atingir a escala nanométrica compreendida entre 1 e 100 nm. A Figura 14 A, apresenta partículas ainda aglomeradas de MMT após o processo de dispersão por alta energia em água, enquanto que a Figura 14 B apresenta a distribuição de tamanho das partículas após os processos combinados.

Figura 14 – Micrografia das partículas de MMT obtidas após o processo de dispersão por alta energia (A) e distribuição do tamanho de partícula (B).

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 15 A se observa a micrografia obtida após a dispersão das NFBs por agitação magnética e imersão em banho de ultrassom, indicando claramente uma diminuição dos aglomerados mostrados na Figura 11, devido a uma presença maior da fase aquosa e consequentemente, permitindo uma maior dispersão das fibras. Além disso, na Figura 15 B se apresenta a distribuição de tamanho das NFBs.

Figura 15 – Micrografias das NFBs após o processo de dispersão (A) e distribuição do tamanho de partícula (B).

Fonte: Própria autoria

6.2.3 Topografia com resolução ao nível atômico (MFA)

Visando a caracterização das partículas isoladas para analisar as unidades fundamentais que compõem as dispersões das nanopartículas, foi empregada a técnica de microscopia de força atômica, embora as partículas com tamanhos maiores que 100 nm fazem parte dos agregados. Na Figura 16A, a representação topográfica de uma área de 3 x 3 μm mostra as nanopartículas de MMT com dimensões menores que 1 nm, confirmando a sua presença nas dispersões produzidas a partir do uso da combinação de agitação de alta energia e imersão em ultrassom. Na Figura 16B a mesma região topográfica de análise é mostrada com a presença das NFBs, fibras com

comprimentos maiores que 2 nm e diâmetros menores que 0,5 nm, remetendo em uma maior área útil das fibras para o seu uso como reforçador de matrizes poliméricas.

Figura 16 – Imagem das nanopartículas de MMT (A) e de NFBs (B) obtidas a partir da microscopia de força atômica.

Fonte: Própria autoria.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E AMIDO NANOESTRUTURADOS COM MMT OU NFBs OBTIDOS PELO MÉTODO DE CASTING

Os filmes nanoestruturados foram caracterizados quanto à morfologia e propriedades mecânicas, físicas, de barreira e de superfície para avaliar as interações das partículas com as matrizes poliméricas.

6.3.1 Propriedades estruturais dos filmes

Na Figura 17 são mostradas as curvas de difração de raios-X, dos filmes nanoestruturados de quitosana com as duas concentrações de MMT estudadas (curva A e B). A curva A representa o difratograma dos filmes com a maior concentração de MMT, em que se observa claramente a presença do pico deslocado em $2\theta = 5^\circ$, que faz referência à presença de aglomerados de MMT. Isso indica que a matriz polimérica não intercalou satisfatoriamente entre as camadas da MMT para atingir a separação necessária que seria evidenciada

pela ausência do pico. Uma possível explicação seria que as moléculas do glicerol se intercalaram entre as camadas da MMT evitando a interação entre a matriz polimérica e a MMT. Por outro lado, na curva B, que representa a menor concentração de MMT estudada, o pico teve uma leve diminuição que pode ser explicada por uma possível esfoliação das nanopartículas de MMT devido à baixa concentração da argila e pela inclusão de cadeias poliméricas entre as camadas das nanopartículas (DÍAZ et al., 2014; GÜNISTER et al., 2007). Também é possível observar um pico com maior definição e reflexão em $2\theta = 20^\circ$, o qual está diretamente relacionado às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre as cadeias da matriz polimérica para manter a principal estrutura cristalina da quitosana (WAN et al., 2006).

Figura 17 – Difratomogramas dos filmes de quitosana nanoestruturados com 1 g de MMT/100 g de polímero (A), 0,5 g de MMT/100 g de polímero (B), as nanopartículas de MMT (C) e os filmes controle (D).

Fonte: Própria autoria.

Os difratogramas de raios-X dos filmes de quitosana nanoestruturados com nanofibras de celulose de bambu são apresentados na Figura 18, no qual se observam mudanças significativas. Na curva B, referente à menor concentração de NFBs, o deslocamento dos picos $2\theta = 11,9^\circ$ e $2\theta = 16,2^\circ$ da quitosana e das NFBs, respectivamente, para $2\theta = 11,2^\circ$, indica reordenamento estrutural das regiões cristalinas dos componentes devido à interação das NFBs com a matriz polimérica a partir da formação de ligações de hidrogênio, enquanto que na curva A (1 g de NFBs/100 g de polímero) não há a ocorrência do pico, indicando mudanças significativas na estrutura cristalina da matriz. Além disso, se observa uma melhor definição do pico a $2\theta = 22,7^\circ$ que está associado ao cristal de formato II com uma configuração de célula unitária ortorrômbica $a = 4,4 \text{ \AA}$, $b = 10,91 \text{ \AA}$, $c = 30,10 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ (LIMA et al., 2006; LLANOS, 2014; RHIM et al., 2006).

Figura 18 – Difratogramas dos filmes de quitosana nanoestruturados com 1 g de NFBs/100 g de polímero (A), 0,5 g de NFBs/100 g de polímero (B), as nanofibras de celulose de bambu (C) e os filmes controle (D).

Fonte: Própria autoria.

A estruturação dos filmes de amido pelas nanopartículas de argila é diretamente proporcional à capacidade das cadeias do polímero de interagir entre as camadas das nanopartículas de argila. De acordo com Chung et al. (2010), a obtenção de uma estrutura esfoliada ou intercalada de amido-argila é difícil, já que o amido além de ter uma massa molecular elevada é um polímero neutro, não possuindo a capacidade de substituir os íons de sódio presentes no espaço interlamelar das nanopartículas de MMT. Na Figura 19, são apresentados os difratogramas dos filmes de amido estruturados com nanopartículas de MMT. Os filmes de amido sem a presença de nanopartículas apresentam um pico característico com reflexão em $2\theta = 22,7^\circ$ (Figura 19 D), o qual é atribuído ao arranjo das moléculas da amilopectina (GUIMARÃES et al., 2015). Em relação aos filmes nanoestruturados, as curvas apresentam um pico com reflexão em $2\theta = 5^\circ$, indicando que as cadeias poliméricas do amido não interagiram satisfatoriamente com as camadas das nanopartículas, mas houve um aumento no espaço lamelar. Resultados similares foram obtidos por Ali et al. (2011), Aouada, Mattoso e Longo (2011) e Chung et al. (2010), obtendo picos com reflexão em $2\theta = 5^\circ$, $2\theta = 4,3^\circ$ e $2\theta = 4,8^\circ$, respectivamente, indicando que a presença desses picos faz referência à incapacidade da matriz polimérica interagir com as camadas das nanopartículas. Por outro lado, quando os filmes nanoestruturados foram produzidos com a maior concentração de MMT, foi observado o aparecimento de um novo pico em $2\theta = 17,2^\circ$, o que indica uma modificação na estrutura monoclinica das hélices duplas da amilopectina (PEROTTI et al., 2014).

Os filmes de amido nanoestruturados com NFBs apresentaram um comportamento muito diferente em relação aos estruturados com MMT (Figura

20). É possível observar a ausência dos picos em $2\theta = 16,4^\circ$ e $2\theta = 22,7^\circ$, que são característicos das NFBs (curva C), indicando à interação das NFBs com a matriz polimérica de amido mudando as próprias regiões cristalinas tornando-se amorfas.

Figura 19 – Difrátogramas dos filmes de amido nanoestruturados com 1 g de MMT/100 g de polímero (A), 0,5 g de MMT/100 g de polímero (B), as nanopartículas de MMT (C) e os filmes controle (D).

Fonte: Própria autoria.

Figura 20 – Difrátogramas dos filmes de amido nanoestruturados com 1 g de NFBs/100 g de polímero (A), 0,5 g de NFBs/100 g de polímero (B), as nanofibras de celulose de bambu (C) e os filmes controle (D).

Fonte: Própria autoria.

As mudanças nos espectros de FTIR estão diretamente relacionadas com as características próprias de cada elemento e a interação final entre eles. A geração de novos materiais traz consigo a análise de cada componente e do material resultante.

A quitosana sendo um polímero natural biodegradável e biocompatível apresenta bandas características na região do infravermelho, nomeados a estruturas de polissacarídeos com absorção em 3360 cm^{-1} (alongamento dos grupos -OH e -NH), 2920 cm^{-1} e 2880 cm^{-1} (alongamento do anel de piranosa -CH₂), 1660 cm^{-1} (banda da amida I C=O), 1560 cm^{-1} (banda da amida II com alongamento do grupo -NH), 1415 cm^{-1} (flexão assimétrica do grupo -CH), 1380 cm^{-1} (vibração do -CH na amida), 1320 cm^{-1} (banda da amida III), 1255 cm^{-1} (vibração do grupo -CO) e as absorbâncias entre 1150 cm^{-1} e 900 cm^{-1} são devidas aos sinais esqueléticos das vibrações nas ligações glicosídicas

dos grupos -CO e -COC (CORAZZARI et al., 2015; PAWLAK; MUCHA, 2003; WANG; WANG, 2007).

A interação da MMT com a matriz polimérica de quitosana apresentou mudanças nas bandas características, apresentadas na Figura 21 (curva b) em que as maiores absorbâncias são obtidas a 1023 cm^{-1} e 1154 cm^{-1} , as quais representam uma boa interação entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas. A alta vibração destas bandas permitiu a fácil identificação desta interação em comparação com os resultados obtidos por Aouada, Mattoso e Longo (2013) e Yilmaz et al. (2010). Estes autores estabeleceram que o uso de baixas concentrações de argila dificultou a sua identificação e a análise por FTIR, devido à baixa proporção de nanopartículas em relação à matriz polimérica. As vibrações a 3329 cm^{-1} e 1629 cm^{-1} são referidas as bandas das aminas da matriz polimérica, sendo que a presença das nanopartículas de MMT na matriz gerou uma vibração, devido à formação de ligações de hidrogênio entre os componentes (CHOUDHARI; KARIDURAGANAVAR, 2009; LERTSUTTHIWONG et al., 2012).

Quando foram usadas nanofibras de celulose de bambu para estruturar as matrizes de quitosana (Figura 21, curva c), bandas com altas vibrações em 3349 cm^{-1} (-OH), indicaram a formação de ligações de hidrogênio entre o anel de piranose da quitosana e as nanopartículas. De acordo com Tomak et al. (2013), a absorbância em 2900 cm^{-1} pode ser usada para determinar a presença de cristais de celulose de madeira dispersas em diversas matrizes. A absorbância em 2867 cm^{-1} para as nanopartículas indicou a presença de cristais de celulose, enquanto que, nos compósitos, o aparecimento do pico a

2924 cm^{-1} indicou a presença das nanopartículas de bambu nas matrizes de quitosana nanoestruturadas.

Figura 21 – Espectro FTIR dos filmes de quitosana (a) estruturados com MMT (b) e NFBs (c) em concentrações de 1,0 g /100 g de polímero.

Fonte: Própria autoria.

O amido apresenta bandas características na região espectral em 3300 cm^{-1} e 1649 cm^{-1} (alongamento do grupo -OH), 2930 cm^{-1} e 2889 cm^{-1} (extensão do grupo -CH), 1460 cm^{-1} (vibrações do grupo -CH₂), 1460 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} (alongamento do grupo C-O-C) e a região do espectro entre 1200 cm^{-1} a 900 cm^{-1} (C-C, C-O e vibração do C-OH) (AOUADA; MATTOSO; LONGO, 2013; PEREIRA et al., 2011).

As bandas características obtidas dos filmes de amido estruturados com nanopartículas de MMT ou bambu são apresentadas na Figura 22. Observa-se que não houve mudanças significativas nas bandas características, mas apresentaram uma vibração maior, indicando uma transmitância maior, ou seja, que as nanopartículas interagiram com a matriz. Além disso, se observa a ausência do pico com vibração em 3620 cm^{-1} , referente à vibração de

alongamento do grupo -OH na MMT em pó, (curvas B e D); além do deslocamento do pico presente em 1629 cm^{-1} no pó para 1651 cm^{-1} nos compósitos, indicando as ligações de hidrogênio formadas entre as nanopartículas e a matriz polimérica. Resultados similares foram obtidos para o amido estruturado com nanofibras de celulose de bambu (curvas C e A), observando-se maiores vibrações nas regiões dos grupos -OH e C-O-C , além da sobreposição do pico em 2900 cm^{-1} nos compósitos que faz ênfase à cristalinidade das fibras (AOUADA; MATTOSO; LONGO, 2013; LU et al., 2014). Segundo Aouada, Mattoso e Longo (2013) e Yilmaz et al. (2010), a baixa quantidade de nanopartículas em relação ao conteúdo de amido representa um obstáculo quando se deseja analisar as alterações nas cadeias poliméricas a partir do FTIR, sendo essa a razão para a pequena vibração nos grupos funcionais.

Figura 22 – Espectro FTIR dos filmes de amido (A) estruturados com MMT (B) e NFBs (C) em concentrações de 1,0 g /100 g de polímero.

Fonte: Própria autoria.

6.3.2 Propriedades mecânicas

Todos os filmes após serem nanoestruturados com MMT e com fibras de bambu apresentaram um aumento na espessura. Na Tabela 1, mudanças significativas ($p < 0,05$) na espessura dos filmes de quitosana nanoestruturados podem ser observadas, assim a presença da MMT influenciou em um aumento de 57 %, enquanto que com as NFBs, o aumento foi de 42 % em relação aos filmes controle.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana estruturados com nanopartículas de MMT ou NFBs.

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Espessura (µm)	TS (MPa)	EB (%)	EM (MPa)	SE (kJ/m ²)
MMT	0	52 ± 6 ^{cD}	26,1 ± 0,8 ^{aA}	24,7 ± 1,2 ^{cD}	503,5 ± 60 ^{aA}	546,1 ± 13 ^{aA}
	0,5	59 ± 10 ^{bC}	6,4 ± 0,9 ^{cC}	44,6 ± 2,9 ^{bC}	11,2 ± 2,2 ^{bB}	125,0 ± 18,3 ^{bCD}
	1,0	82 ± 8 ^{aB}	11,3 ± 1,5 ^{bB}	47,8 ± 0,9 ^{aBC}	12,1 ± 1,1 ^{bB}	131,5 ± 12,3 ^{bC}
NFBs	0	52 ± 6 ^{cD}	26,1 ± 0,8 ^{aA}	24,7 ± 1,2 ^{cD}	503,5 ± 60 ^{aA}	546,1 ± 13 ^{aA}
	0,5	76 ± 8 ^{bB}	4,6 ± 0,5 ^{cD}	48,3 ± 1,2 ^{bB}	8,9 ± 0,7 ^{bB}	112,3 ± 5,7 ^{cD}
	1,0	94 ± 6 ^{aA}	11,2 ± 1,6 ^{bB}	54,9 ± 4,2 ^{aA}	12,4 ± 0,9 ^{bB}	157,7 ± 8,8 ^{bB}

Tensão na ruptura (*TS*), alongação na ruptura (*EB*), módulo de elasticidade (*EM*) e energia específica para a ruptura (*SE*)

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as concentrações das nanopartículas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre o tipo de nanopartícula usada para estruturar a matriz polimérica ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos filmes de amido estruturados com nanopartículas de MMT ou NFBs.

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Espessura (µm)	TS (MPa)	EB (%)	EM (MPa)	SE (kJ/m ²)
MMT	0	219 ± 14 ^{cD}	1,7 ± 0,04 ^{cC}	43,6 ± 3,4 ^{aA}	10,5 ± 0,6 ^{bD}	41,8 ± 3,0 ^{aA}
	0,5	263 ± 22 ^{bC}	2,3 ± 0,05 ^{aA}	40,7 ± 1,5 ^{aA}	25,2 ± 0,6 ^{aA}	3,4 ± 0,5 ^{bC}
	1,0	290 ± 13 ^{aB}	2,0 ± 0,06 ^{bB}	45,6 ± 2,0 ^{aA}	25,6 ± 0,5 ^{aA}	52,4 ± 8,6 ^{aA}
NFBs	0	219 ± 14 ^{bD}	1,7 ± 0,04 ^{bC}	43,6 ± 3,4 ^{aA}	10,5 ± 0,6 ^{cD}	41,8 ± 3,0 ^{aA}
	0,5	316 ± 39 ^{aAB}	1,5 ± 0,05 ^{cD}	32,8 ± 2,5 ^{bB}	21,8 ± 0,2 ^{aB}	25,3 ± 6,7 ^{bB}
	1,0	334 ± 36 ^{aA}	1,9 ± 0,06 ^{aB}	43,3 ± 3,4 ^{aA}	19,8 ± 0,3 ^{bC}	42,3 ± 4,8 ^{aA}

Tensão na ruptura (*TS*), alongação até a ruptura (*EB*), módulo de elasticidade (*EM*) e energia específica para a ruptura (*SE*)

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as concentrações das nanopartículas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre o tipo de nanopartícula usada para estruturar a matriz polimérica ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

O aumento da espessura também foi observado (Tabela 2), para os filmes de amido com aumentos de 32 % e 52 % para a presença de MMT e NFBs, respectivamente. Resultados similares foram obtidos por Müller, Laurindo e Yamashita (2011) e Rhim, Hong e Ha, (2009), concluindo que a presença de nanopartículas nas matrizes poliméricas aumenta de forma significativa ($p < 0,05$) a espessura dos filmes devido ao espaço ocupado pelos reforçadores.

A adição de nanopartículas de montmorilonita nas matrizes poliméricas resultou em variações significativas das propriedades mecânicas dos filmes. Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos ensaios de tração, observando-se uma diminuição nos valores de *TS*, *EM*, e *SE* em comparação aos filmes controle. Além disso, o aumento na concentração de nanopartículas resultou no aumento dos valores de *EB*, devido à baixa intercalação da matriz polimérica com as camadas da MMT, e a possível interação do glicerol nas camadas da MMT, causado pela ordem de adição dos componentes no processo de obtenção da SFF. Estes resultados podem ser confirmados pelos difratogramas de raios-X, no qual é possível observar a mudança do pico representativo de $2\theta = 7,2^\circ$ para $2\theta = 5,0^\circ$ nos filmes nanoestruturados de quitosana. Resultados similares foram obtidos por Giannakas et al. (2014), que avaliaram as diferentes concentrações de nanopartículas e glicerol, obtendo como resultado uma redução da resistência e rigidez das matrizes poliméricas, seguido por um aumento na porcentagem de alongação até a ruptura.

Os compósitos obtidos após a estruturação com NFBs apresentaram resultados similares aos dos compósitos estruturados com MMT. Houve diminuição na *TS*, *EM* e *SE* e aumento na *EB*, com a diferença que as

nanofibras de celulose de bambu aumentaram uma porcentagem de deformação de 122,3 vezes em relação aos filmes controle, enquanto que com as nanopartículas de MMT o aumento foi de 93,5 vezes, com a maior concentração de nanopartículas (1 g de NPs/100 g de polímero). Resultados similares foram obtidos por Nitayaphat et al. (2009), que avaliaram o efeito do carvão de bambu sobre as propriedades mecânicas dos filmes de quitosana, obtendo um aumento de 38 % na porcentagem de alongação a concentrações menores de 0,5 g/100 g de polímero. No entanto, outros trabalhos publicados na literatura relatam diminuição na porcentagem de alongação e aumento na *TS* e *SE*, concluindo que a incorporação de nanopartículas de fibras de bambu na matriz de quitosana resulta em fortes interações, restringindo o deslocamento molecular quando é submetido à força de tração (AZEREDO et al., 2010; AZIZI SAMIR et al., 2004; KHAN et al., 2012).

Na Tabela 2 os resultados obtidos da tração dos compósitos de amido estruturados com MMT e NFBs são apresentados. Foi evidenciado que quando foi usada a menor concentração de nanopartículas de MMT (0,5 g/100 g de polímero) a *TS* aumentou, indicando uma boa interação das nanopartículas com a matriz polimérica, resultado que também pode ser confirmado pelos difratogramas de raios-X, no qual o pico com reflexão $2\theta = 5^\circ$ apresentou uma intensidade baixa, quando comparada com a maior concentração de nanopartículas usada na estruturação dos filmes. Além disso, a porcentagem de alongação diminuiu, efeito contrário quando foi usada a maior concentração de MMT, em que a *TS* diminuiu. Resultados semelhantes foram obtidos por Majdzadeh-Ardakani, Navarchian e Sadeghi (2010), os quais avaliaram diferentes concentrações de MMT em filmes de amido, e verificaram um

aumento da porcentagem de alongação seguida por uma redução na resistência à tração quando a concentração da MMT foi superior a 6 g MMT/100 g de polímero.

Os filmes de amido nanoestruturados com nanofibras de celulose de bambu apresentaram um aumento na resistência a tração de 10 %, enquanto que a MMT proporcionou um aumento de 16 % quando foi usada a mesma concentração de 1 g/100 g de polímero no processo de nanoestruturação. Os valores apresentados na Tabela 2 para os filmes nanoestruturados são muito próximos em relação ao controle para a porcentagem de deformação, mas pode ser observado um aumento no módulo de elasticidade para as duas concentrações de NFBs usadas. Em relação à energia específica necessária para a ruptura do filme, não houve mudanças significativas quando foi usada a maior concentração de nanopartículas para estruturar os filmes. Resultados similares foram obtidos por Guimarães et al. (2015), que observaram um aumento de 12 % na resistência a tração quando foi usada uma concentração de 0,5 g partículas/100 g de polímero, mas essa característica diminuiu significativamente com o aumento da concentração das nanofibras para 4,5 g/100 g de polímero e 6,5 g/100 g de polímero.

6.3.3 Umidade (MC) e solubilidade em água (SM)

A umidade e a solubilidade em água são propriedades importantes no desenvolvimento de embalagens com aplicações na indústria de alimentos. A umidade e a solubilidade dos filmes de amido e quitosana nanoestruturados com nanopartículas de argila ou nanofibras de celulose de bambu são apresentados na Tabela 3 e 4, respectivamente. Em relação a umidade, os filmes de amido estruturados com MMT (Tabela 3) apresentaram uma

diminuição significativa de 54,45 % quando a maior concentração de nanopartículas de argila foi empregada para estruturar os filmes, por outro lado, os filmes nanoestruturados com fibras de bambu tiveram uma diminuição de 53,22 % na mesma concentração de nanopartículas. Resultados similares foram obtidos nos filmes de quitosana nanoestruturados com argila (Tabela 4), pois a diminuição foi de 55,41 %, já os filmes nanoestruturados com fibras tiveram uma diferença de 6,12 % em relação aos filmes de amido para a mesma concentração de nanopartículas. A diminuição da umidade está diretamente associada com a diminuição dos sítios ativos devido às interações entre a matriz polimérica e os reforçadores diminuindo assim a captação de umidade pelo compósito.

Tabela 3 – Umidade (MC), teor de matéria solúvel em água (SM), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e permeabilidade ao oxigênio (P'O₂) dos filmes de amido estruturados com nanopartículas de argilas ou nanofibras de celulose de bambu.

Tipo de Nanopartícula	Concentração (g/100 g)	MC (%)		SM (%)		PVA (10 ⁻⁴ g mm m ⁻² h ⁻¹ Pa ⁻¹)		P'O ₂ (10 ⁻⁸ cm ³ m ⁻¹ d ⁻¹ Pa ⁻¹)	
MMT	0	13,4	± 0,4 ^{aA}	34,2	± 1,7 ^{abAB}	2,9	± 0,4 ^{bB}	5,7	± 0,2 ^{bB}
	0,5	15,5	± 0,6 ^{aA}	37,9	± 2,0 ^{aA}	3,8	± 0,4 ^{aA}	15,4	± 0,7 ^{aA}
	1,0	6,1	± 0,9 ^{bB}	31,3	± 1,9 ^{bB}	2,6	± 0,3 ^{bB}	7,6	± 0,2 ^{bB}
NFBs	0	13,4	± 0,4 ^{aA}	34,2	± 1,7 ^{aAB}	2,9	± 0,4 ^{aB}	5,7	± 0,2 ^{bB}
	0,5	8,0	± 1,2 ^{bB}	33,9	± 1,9 ^{aAB}	2,8	± 0,3 ^{aB}	10,0	± 0,1 ^{bAB}
	1,0	6,3	± 0,6 ^{bB}	34,6	± 1,0 ^{aAB}	2,4	± 0,2 ^{aB}	16,1	± 1,3 ^{aA}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as concentrações das nanopartículas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre o tipo de nanopartícula usada para estruturar a matriz polimérica ($p > 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

A solubilidade dos filmes de amido estruturados com MMT ou NFBs apresentadas na Tabela 3, diminuíram significativamente em 8,37 %, quando a maior concentração de nanopartículas de argila em relação aos filmes controle foi empregada. Já os filmes com a concentração de 0,5 g/100 g de MMT apresentaram um incremento de matéria solúvel em água de 10,80 % em relação aos filmes padrão. Por outro lado, os filmes de amido nanoestruturados

com nanofibras de celulose de bambu não apresentaram diferenças significativas em relação ao filme padrão. Resultados similares foram relatados por Aníbal et al. (2012), obtendo um decréscimo de 7,46 % na solubilidade dos filmes de amido estruturados com montmorilonita usando uma concentração de 1,0 g/100 g.

Tabela 4 – Umidade (MC), porcentagem de matéria solúvel em água (SM), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e permeabilidade ao oxigênio (P'O₂) dos filmes de quitosana estruturados com nanopartículas de argilas e fibras de celulose de bambu.

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	MC (%)	SM (%)	PVA (10 ⁻⁴ g mm m ⁻² h ⁻¹ Pa ⁻¹)	P'O ₂ (10 ⁻⁸ cm ³ m ⁻¹ d ⁻¹ Pa ⁻¹)
MMT	0	27,9 ± 0,6 ^{aA}	37,1 ± 2,7 ^{aA}	2,5 ± 0,2 ^{abB}	4,5 ± 0,1 ^{cB}
	0,5	27,1 ± 1,3 ^{aA}	38,6 ± 0,5 ^{aA}	3,1 ± 0,1 ^{aA}	8,5 ± 0,7 ^{bB}
	1,0	12,4 ± 0,9 ^{bB}	31,8 ± 0,9 ^{aAB}	2,0 ± 0,4 ^{bC}	14,5 ± 1,9 ^{aA}
NFBs	0	27,9 ± 0,6 ^{aA}	37,1 ± 2,7 ^{aA}	2,5 ± 0,2 ^{aB}	4,5 ± 0,1 ^{bB}
	0,5	14,2 ± 0,6 ^{bB}	29,5 ± 0,7 ^{aB}	2,5 ± 0,1 ^{aBC}	13,8 ± 0,2 ^{aA}
	1,0	14,8 ± 0,3 ^{bB}	32,1 ± 0,3 ^{aAB}	2,2 ± 0,02 ^{bBC}	14,8 ± 0,3 ^{aA}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as concentrações das nanopartículas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre o tipo de nanopartícula usada para estruturar a matriz polimérica ($p > 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

6.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e ao oxigênio (P'O₂)

Segundo Arora e Padua (2010), o uso de nanopartículas interferem significativamente nas propriedades de barreira dos filmes obtidos após o processo de nanoestruturação. Nas Tabela 3 e 4 são apresentados os valores das propriedades de barreira obtidos para os filmes de amido e de quitosana estruturados com nanopartículas de argila ou fibras de bambu, respectivamente.

Os filmes de amido estruturados com MMT apresentaram mudanças significativas na permeabilidade ao vapor de água como pode ser observado na Tabela 3, isso em relação às concentrações. Foi observado um aumento na PVA de 31,35 % em relação ao filme padrão, quando foi utilizada a menor concentração de montmorilonita para estruturar os compósitos. O aumento na

PVA pode ser devido a uma possível aglomeração das partículas, assim como a formação de espaços vazios na rede estrutural da matriz permitindo assim uma maior passagem de moléculas de água. Por outro lado, para a maior concentração de reforçador 1,0 g de MMT/100 g se teve uma diminuição em 0,31 unidades (10,8 %) em relação ao filme padrão e uma diminuição de 1,21 unidades (42,15 %) em relação aos filmes estruturados com 0,5 g MMT/100 g. Esse comportamento pode ser explicado devido à maior presença e distribuição de partículas de MMT intercaladas as quais além de reforçar a matriz aumenta a barreira à passagem das moléculas de água através do compósito.

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido estruturados com nanofibras de celulose de bambu apresentaram resultados diferentes dos filmes estruturados com MMT, já que a estruturação da matriz polimérica não gerou mudanças estatisticamente significativas, mas pode ser observada uma tendência à diminuição em função do incremento da concentração das NFBs. Esse comportamento pode ser explicado a partir da formação de uma rede tridimensional devido à intercalação das nanofibras com as cadeias poliméricas ocupando assim uma maior área disponível no compósito, se opondo à transferência de vapor de água através do filme. Resultados similares com diminuição na PVA em filmes de manga e quitosana reforçados com fibras de celulose foram obtidos por Azeredo et al. (2009 e 2010), reportando reduções de 9,77 % e 8,50 % respectivamente usando concentrações de 1,0 g NFBs/100 g.

Os filmes de quitosana estruturados com MMT apresentaram comportamentos similar aos filmes de amido reforçados com essa mesma

nanopartícula; obtendo-se um aumento na permeabilidade com a menor concentração de reforçador e uma diminuição bastante acentuada quando foi usada a maior concentração. Por outro lado, pode-se observar que o uso das maiores concentrações de nanopartículas tanto de MMT quanto de NFBs levaram a diminuições estatisticamente significativas, sendo de 22,13 % quando se usou MMT e de 11,85 % para as NFBs, isso em relação ao filme controle. A diferença dos valores na diminuição das permeabilidades em relação às nanopartículas radica na capacidade de formar uma rede tridimensional intercalada com a matriz polimérica gerando-se assim uma maior barreira à passagem das moléculas de água. Porém, as NFBs apresentaram um comportamento hidrofílico absorvendo moléculas de água isso até o equilíbrio dinâmico. Em contraste, os compósitos de quitosana apresentaram uma permeabilidade menor que os compósitos de amido quando foram estruturados com a menor concentração de nanopartículas (0,5 g NPs/100 g), sendo isso devido ao caráter hidrofóbico da quitosana conferido pelos grupos acetil do polication.

Segundo Cazón et al. (2017) além da presença de camadas de nanopartículas dispersas na matriz polimérica que tendem a diminuir o valor de PVA, nos filmes de quitosana dito valor também depende do tipo de solvente utilizado na formação do polication. Em contraste os valores de PVA para os compósitos de amido irão depender do teor de amilose, assim como do tipo amido e plastificante usado (CAZÓN et al., 2017).

Como pode ser observado nas Tabela 3 e 4 a presença dos reforçadores de argila e bambu nos filmes aumentou a permeabilidade ao oxigênio ($P'O_2$). A influência da concentração de nanopartículas na

permeabilidade ao oxigênio depende do tipo de compósito formado. No presente trabalho, o aumento da permeabilidade pode ser devido a mudanças na microestrutura do filme, induzindo ao aumento da porosidade do filme, além da variação na cristalinidade após a estruturação do filme (CERQUEIRA et al., 2012).

6.3.5 Brilho

Na Tabela 5 encontram-se os valores de brilho (medidas realizadas com o ângulo de 60°) em função da concentração e do tipo de nanopartículas utilizado no processo de nanoestruturação dos filmes de amido. De acordo com Villalobos et al. (2005), o brilho está diretamente ligado com a rugosidade da superfície, assim, quanto maior é o valor do brilho maior é o grau de polimento da superfície do filme. Dessa forma pode-se observar uma diminuição significativa dos valores do brilho para os filmes nanoestruturados em relação ao filme padrão, ou seja, a incorporação de nanopartículas na matriz polimérica de amido aumentou a rugosidade do filme, devido à distribuição das cargas nanométricas entre o arranjo molecular do amido, causando alteração significativa na topografia do filme. Jiménez et al. (2012) avaliaram a incorporação de ácidos graxos na matriz polimérica de amido para diminuir o seu caráter higroscópico e a permeabilidade ao vapor de água, mas conseguiram alterar a rugosidade da superfície dos filmes, levando a uma diminuição significativa do brilho dos mesmos.

Tabela 5 – Brilho e cor dos filmes de amido estruturados com nanopartículas de MMT ou NFBs.

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100)	Brilho (UB)		Cor											
				L^*		a^*		b^*		Opacidade		ΔE			
MMT	0	66,9	± 3,0aA	90,5	± 0,3aB	-0,9	± 0,02aBC	1,7	± 0,1cD	2,5	± 0,5aAB	7,3	± 0,3cB		
	0,5	25,9	± 3,2bB	88,5	± 0,5cC	-0,9	± 0,04aC	2,4	± 0,1bB	3,1	± 0,9aA	9,2	± 0,5aA		
	1,0	32,2	± 1,4bB	89,5	± 0,5bC	-1,0	± 0,03bD	3,3	± 0,3aA	0,8	± 0,1bD	8,4	± 0,5bA		
NFBs	0	66,9	± 3,0aA	90,5	± 0,3bB	-0,9	± 0,02bBC	1,7	± 0,1cD	2,5	± 0,5aAB	7,3	± 0,3bB		
	0,5	31,5	± 1,6bB	88,7	± 1,4cC	-0,7	± 0,06abAB	2,1	± 0,1aC	1,9	± 0,4abBC	9,0	± 1,1aA		
	1,0	19,7	± 1,3bB	93,8	± 0,3aA	-0,8	± 0,02aA	1,9	± 0,1bC	1,4	± 0,5bCD	3,9	± 0,3cC		

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as concentrações das nanopartículas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre o tipo de nanopartícula usada para estruturar a matriz polimérica ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

Tabela 6 – Brilho e cor dos filmes de quitosana estruturados com nanopartículas de MMT ou NFBs.

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Brilho (UB)		Cor											
				L^*		a^*		b^*		Opacidade		ΔE			
MMT	0	90,7	± 4,6 ^{bBC}	88,7	± 0,9 ^{aB}	-2,5	± 0,2 ^{aB}	16,1	± 3,2 ^{abB}	0,3	± 0,07 ^{cD}	17,0	± 2,2 ^{bB}		
	0,5	125,0	± 2,9 ^{aA}	87,6	± 0,6 ^{bB}	-2,9	± 0,1 ^{bBC}	15,5	± 1,2 ^{bB}	0,8	± 0,01 ^{bC}	17,1	± 1,3 ^{bB}		
	1,0	71,8	± 5,6 ^{bCD}	87,0	± 0,7 ^{bB}	-3,2	± 0,4 ^{bCD}	19,4	± 3,5 ^{aB}	1,5	± 0,2 ^{aB}	20,7	± 3,3 ^{aB}		
NFBs	0	90,7	± 4,6 ^{aBC}	88,7	± 0,9 ^{bB}	-2,5	± 0,2 ^{bB}	16,1	± 3,2 ^{bB}	0,3	± 0,07 ^{cD}	17,0	± 2,2 ^{bB}		
	0,5	100,3	± 1,9 ^{aB}	77,3	± 2,9 ^{cC}	-1,4	± 0,7 ^{aA}	57,7	± 6,4 ^{aA}	1,9	± 0,2 ^{aA}	60,8	± 4,4 ^{aA}		
	1,0	54,7	± 1,9 ^{bD}	91,5	± 2,4 ^{aA}	-3,5	± 0,3 ^{cD}	16,4	± 5,6 ^{bB}	1,3	± 0,3 ^{bB}	16,21	± 5,5 ^{bB}		

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as concentrações das nanopartículas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre o tipo de nanopartícula usada para estruturar a matriz polimérica ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

A quitosana é uma molécula com um tamanho menor em relação ao amido, o que permite um posicionamento diferente das moléculas e uma melhor interação entre os componentes, resultando em filmes com propriedades diferenciadas. Na Tabela 6 se observam diferenças significativas dos valores do brilho em relação ao tipo de nanopartícula usada e à carga. Assim, os filmes que foram nanoestruturados com a menor concentração de nanopartículas apresentaram um valor de brilho maior em relação ao filme padrão, o que está diretamente relacionado com uma boa interação dos componentes, dando como resultado um filme com uma superfície mais polida. Quando se usou a maior concentração de nanopartículas, o valor do brilho diminuiu de forma significativa em relação ao filme padrão o que é atribuído a uma possível aglomeração das nanopartículas causando descontinuidades na superfície da matriz, aumentando a rugosidade da superfície e conduzindo a uma diminuição da refletância especular na interface ar-filme (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2010).

6.3.6 Cor

A cor e opacidade dos filmes nanoestruturados estão diretamente ligadas aos compostos utilizados, assim, os diversos cromas da cor e a opacidade são alterados em função da concentração de nanopartículas utilizadas para estruturar os filmes. Nas Tabela 5 e 6 se encontram os parâmetros medidos de cor e da opacidade para os filmes de amido e quitosana, respectivamente, estruturados com MMT ou NFBs.

Castillo et al. (2013) observaram uma variação mínima na luminosidade e nenhuma diferença significativa no parâmetro a^* após estruturar filmes de amido com nanopartículas de talco, mas notaram diferença significativa no

parâmetro b^* com amplo espectro dirigido na região amarela do sistema de cores, ou seja, a inclusão de nanopartículas na matriz polimérica gera uma coloração amarelada nos filmes de amido.

Os filmes de quitosana (Tabela 6) apresentam resultados similares aos obtidos nos filmes de amido, pois o parâmetro b^* apresenta valores maiores devido ao tipo de polímero, já que a quitosana apresenta uma coloração amarelada e com a inclusão das nanopartículas o valor do croma b^* aumentou, assim, pode-se observar também que a opacidade aumentou significativamente. Resultados similares foram obtidos por Casariego et al. (2009), que obtiveram mudanças na cor após reforçar filmes de quitosana com nanopartículas de argila, concluindo que a cor amarelada na quitosana está diretamente ligada com o tipo de fonte usada para obter o polímero e que o tipo de nanopartícula, além das concentrações, alteram significativamente a coloração dos filmes.

6.3.7 Ângulo de contato

O acúmulo de energia nas superfícies sólidas e o efeito sobre a interação com líquidos são de fundamental importância para entender e avaliar as diferentes possíveis aplicações dos filmes. Em referência aos polímeros, o acúmulo de energia superficial vai estabelecer o seu grau de hidrofiliicidade. Assim, de acordo com as leis da termodinâmica, as tensões superficiais entre o sólido e o líquido em relação ao gás que o rodeia se forma um ângulo de contato específico (RIOS et al., 2007). Geralmente quando um ângulo de contato com água é menor que 65° a superfície é considerada hidrofílica. Quando o ângulo de contato com água é maior que 90° a superfície é

considerada hidrofóbica (ASTM D5725, 2008; BORGES et al., 2016; RIOS et al., 2007).

As variações do ângulo de contato dos filmes de amido e quitosana estão representados na Tabela 7 respectivamente.

Segundo os valores obtidos para o ângulo de contato dos filmes de amido nanoestruturados com MMT ou NFBs (Tabela 7), estes materiais exibem uma superfície hidrofílica com valores menores de 90°, e não houve diferença significativa em função do tipo e da concentração de nanopartícula usada na produção de um filme com superfície hidrofóbica.

Tabela 7 – Ângulo de contato dos filmes de amido e quitosana nanoestruturados com MMT ou NFBs

Matriz polimérica	Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Ângulo de contato (°)
Amido	MMT	0,0	59,8 ± 3,9 ^{aA}
		0,5	43,0 ± 0,1 ^{bAB}
		1,0	32,2 ± 4,6 ^{bB}
	NFBs	0,5	48,3 ± 0,1 ^{aAB}
		1,0	58,0 ± 14 ^{aAB}
Quitosana	MMT	0,0	93,7 ± 0,9 ^{aAB}
		0,5	76,5 ± 5,2 ^{aB}
		1,0	82,1 ± 11 ^{aAB}
	NFBs	0,5	99,9 ± 9,1 ^{aA}
		1,0	91,2 ± 1,3 ^{aAB}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as concentrações das nanopartículas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre o tipo de nanopartícula usada para estruturar a matriz polimérica ($p > 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

O ângulo de contato da gota de água na superfície dos filmes de amido pode variar em função do tempo devido às interações moleculares entre o fluido e os componentes do filme. Os filmes estruturados com a maior concentração de nanopartículas de argila apresentaram uma redução significativa do ângulo de contato, fazendo deste uma matriz polimérica com alto nível de higroscopicidade. Segundo Jayasekara et al. (2004), pode-se

relacionar o ângulo de contato com a rugosidade da superfície dos filmes, determinando assim uma relação diretamente proporcional entre a rugosidade do filme e o ângulo de contato. Os resultados de rugosidade podem ser correlacionados com o brilho, mas nesse caso diferem já que o maior valor de brilho obtido para os filmes nanoestruturados foi aquele que possui a maior concentração de argila, que no caso do ângulo de contato apresentou o menor valor. Assim uma possível absorção da umidade pelos filmes pode ser explicada pela presença de elementos hidrofílicos como é o glicerol. Segundo Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit, (2006), o uso de concentrações elevadas de glicerol como plastificante conduz a uma diminuição significativa do ângulo de contato dos filmes de amido devido ao caráter hidrofílico do glicerol, causando um aumento substancial na absorção de umidade.

Os filmes de quitosana apresentaram uma distribuição de ângulo de contato maior em relação aos filmes de amido, pelo qual é possível avistar sua hidrofobicidade. De tal modo, os filmes de quitosana nanoestruturados com a menor concentração de NFBs apresentaram o maior ângulo de contato de 99,9°. Porém, nota-se que os filmes de quitosana apresentaram os maiores valores para ângulo de contato enquadrando-se na parte de filmes hidrofóbicos perto do limite estabelecido entre hidrofóbico e hidrofílico, assim esse fenômeno pode ser devido aos grupos acetila hidrofóbicos presentes na cadeia da quitosana (KAMPEERAPAPPUN et al., 2007).

6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DE BLENDA DE AMIDO E QUITOSANA NANOESTRUTURADAS COM MMT OU NFBS OBTIDOS PELO MÉTODO DE *CASTING*

Os polímeros de origem biológica sem processos de modificação apresentam algumas desvantagens, como seu caráter hidrofílico, fácil degradação e em alguns casos propriedades mecânicas insatisfatórias. Segundo Yu, Dean e Li (2006), misturar os polímeros para gerar blendas biopoliméricas é uma técnica muito empregada e de baixo custo, que visa melhorar o desempenho dos filmes produzidos. Filmes produzidos das blendas de amido e quitosana, ilustrados na Figura 23, apresentam aparência e transparência aceitável com potencial uso na indústria de alimentos.

Figura 23 – Filmes obtidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido de mandioca (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com MMT as concentrações de (0,0; 0,5; 1,0) g/100 g

Fonte: Própria autoria

6.4.1 Propriedades de superfície

6.4.1.1 Brilho

O brilho é um fator de alta relevância estética que gera grande impacto na aparência do produto que está contido, e, portanto, para sua aceitação pelo consumidor final.

Na Tabela 8 se observa claramente que os filmes obtidos a partir das blendas na proporção 0:100 amido quitosana (St0/Qs100), nanoestruturadas com 0,5 g de MMT/100 g apresentaram o maior índice de brilho ($125,01 \pm 2,9$ unidades de brilho), enquanto o menor índice de brilho nos filmes estruturados com a mesma concentração de nanopartículas foi observado no filme St100/Qs0, com um valor de $25,9 \pm 3,2$ unidades de brilho. A mesma tendência foi verificada para as blendas controle e as reforçadas com a maior concentração de nanopartículas. Resultados similares foram obtidos por Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006), que colocaram uma camada de quitosana sobre filmes de amido de mandioca para obter propriedades mecânicas diferenciadas, devido à combinação das ligações de hidrogênio e atração entre os cátions da quitosana e a carga negativa da superfície dos filmes de amido. Os pesquisadores obtiveram os maiores valores (entre 132,5 e 145,6 unidades de brilho) para os filmes de quitosana, já que apresentaram uma superfície mais lisa em relação aos filmes de amido. Por outro lado, para os filmes de amido, os autores obtiveram valores entre 52,4 e 60,1 unidades de brilho, concluindo que o baixo índice de brilho é devido às irregularidades na superfície dos filmes.

Tabela 8 – Brilho e ângulo de contato dos filmes obtidos a partir das blendas biopoliméricas de amido e quitosana nanoestruturadas com diferentes tipos e concentrações de nanopartículas.

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Blendas	Brilho (UB)		Ângulo de contato (°)	
MMT	0	St 100 Qs 0	66,9	± 3,0 ^{aC}	59,8	± 3,9 ^{cBC}
		St 75 Qs 25	18,8	± 2,7 ^{bDE}	81,8	± 2,7 ^{bAB}
		St 50 Qs 50	21,4	± 4,6 ^{bDE}	98,5	± 3,8 ^{aA}
		St 25 Qs 75	32,7	± 4,7 ^{bDE}	93,0	± 6,8 ^{abA}
		St 0 Qs 100	90,7	± 4,6 ^{aB}	93,7	± 0,9 ^{abA}
	0,5	St 100 Qs 0	25,9	± 3,2 ^{bDE}	43,0	± 0,1 ^{bCD}
		St 75 Qs 25	31,9	± 4,2 ^{bDE}	86,2	± 7,2 ^{aA}
		St 50 Qs 50	30,6	± 2,7 ^{bDE}	87,8	± 10 ^{aA}
		St 25 Qs 75	36,4	± 2,7 ^{bD}	93,1	± 3,2 ^{aA}
		St 0 Qs 100	125,1	± 2,9 ^{aA}	76,5	± 5,2 ^{aAB}
	1,0	St 100 Qs 0	32,2	± 1,4 ^{bDE}	32,2	± 4,7 ^{bD}
		St 75 Qs 25	13,4	± 0,6 ^{dE}	81,6	± 3,0 ^{aAB}
		St 50 Qs 50	24,0	± 1,0 ^{cDE}	91,8	± 8,7 ^{aA}
		St 25 Qs 75	24,8	± 1,7 ^{cDE}	82,3	± 9,5 ^{aAB}
		St 0 Qs 100	71,8	± 5,7 ^{aBC}	82,1	± 11 ^{aAB}
NFBs	0	St 100 Qs 0	66,9	± 3,0 ^{aB}	59,8	± 3,9 ^{cBC}
		St 75 Qs 25	18,8	± 2,7 ^{bEF}	81,8	± 2,7 ^{bAB}
		St 50 Qs 50	21,4	± 4,6 ^{bEF}	98,5	± 3,8 ^{aA}
		St 25 Qs 75	32,7	± 4,7 ^{bDEF}	93,0	± 6,8 ^{abA}
		St 0 Qs 100	90,7	± 4,6 ^{aA}	93,7	± 0,9 ^{abA}
	0,5	St 100 Qs 0	31,5	± 1,6 ^{bcDEF}	48,3	± 0,1 ^{bC}
		St 75 Qs 25	24,1	± 2,9 ^{cEF}	93,7	± 1,6 ^{aA}
		St 50 Qs 50	34,1	± 1,6 ^{bcDE}	103,2	± 1,1 ^{aA}
		St 25 Qs 75	43,5	± 2,3 ^{cd}	94,2	± 4,6 ^{aA}
		St 0 Qs 100	100,3	± 1,9 ^{aA}	99,9	± 9,1 ^{aA}
	1,0	St 100 Qs 0	19,7	± 1,3 ^{bEF}	58,0	± 14 ^{bBC}
		St 75 Qs 25	14,2	± 1,3 ^{cF}	87,4	± 6,6 ^{aA}
		St 50 Qs 50	14,9	± 1,2 ^{cF}	87,6	± 11 ^{aA}
		St 25 Qs 75	14,7	± 0,5 ^{cF}	92,2	± 3,5 ^{aA}
		St 0 Qs 100	54,8	± 1,9 ^{aBC}	91,2	± 1,3 ^{aA}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as blendas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre a concentração das nanopartículas usadas para estruturar a matriz polimérica ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

O brilho é uma das características próprias dos filmes e é facilmente modificada pelos diferentes componentes empregados na produção dos compósitos. Na Tabela 8 pode-se observar como a concentração de nanofibras de celulose de bambu alterou significativamente os valores de brilho dos compósitos. Por outro lado, os compósitos produzidos com a maior concentração de NFBs apresentaram valores inferiores de brilho em relação aos nanoestruturados com MMT e os nanoestruturados com as menores concentrações de NFBs. Esses resultados estão diretamente ligados com a

mudança da rugosidade, já que maiores concentrações de nanofibras de celulose de bambu, dado o seu comprimento, sugerem a formação de agregados na superfície (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; VILLALOBOS et al., 2005).

Na Tabela 8 é possível observar que o aumento da concentração de quitosana na blenda aumentou o brilho, devido ao arranjo molecular final entre as nanopartículas e a matriz polimérica. Porém, o tipo e o formato das nanopartículas também interferiram significativamente essa propriedade física.

6.4.1.2 Cor e opacidade

A cor e a opacidade, assim como o brilho, fazem parte das características próprias do filme que podem mudar a percepção do consumidor final em relação ao produto que foi embalado. Na Figura 24 e 25 são apresentados os parâmetros de cor das blendas nanoestruturadas com argila ou nanofibras de celulose de bambu, respectivamente. Nota-se que a luminosidade foi elevada, sendo que o menor valor foi medido para a blenda na proporção de 0:100 de amido/quitosana (St0/Qs100), nanoestruturada com 1 g de MMT/100, $87,01 \pm 0,71$ e para a nanoestruturada com 0,5 g de NFBs/100 g, $77,31 \pm 2,90$. Este comportamento indica que a luminosidade está diretamente ligada com a composição química dos compósitos assim como da quantidade de reforçadores usados. (CASARIEGO et al., 2009; VALDERRAMA; ALGECIRA; ALBARACÍN, 2016).

Figura 24 – Parâmetros de cor da escala CIELab, dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com argila (MMT)

Fonte: Própria autoria

O parâmetro a^* que faz referência às cores verde ($-a^*$) até vermelho ($+a^*$) ficaram em valores negativos próximos de zero para todos os filmes, com uma tendência de aumento do valor negativo de a (verde) com o aumento da concentração de quitosana. Bourtoom (2008), também encontrou para filmes produzidos de blendas de amido de arroz e quitosana, com diferentes concentrações do plastificante, valores negativos próximos de zero para o parâmetro a^* .

Figura 25 – Parâmetros de cor da escala CIELab, dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanofibras de celulose de bambu (NFBs)

Fonte: Própria autoria

O b^* é o parâmetro que situa a cor entre o azul ($-b^*$) e o amarelo ($+b^*$). É notável que houve um aumento significativo do valor positivo do b^* (amarelo), com o aumento da concentração de quitosana nas blendas, já que este polímero possui a coloração amarela natural devido a sua fonte de obtenção (ABDOU; EL-HENNAWI; AHMED, 2013; BOURTOOM, 2008; CASARIEGO et al., 2009).

A transparência de um filme é uma propriedade desejável que permite o consumidor avaliar o produto que vai adquirir, assim o maior valor de opacidade significa uma transparência menor (CUQ et al., 1996).

Figura 26 – Opacidade dos filmes produzidos a partir das blends de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com argila (MMT)

Fonte: Própria autoria

Nas Figuras 26 e 27, os valores de opacidade para todos os filmes foram inferiores a $3,12 \pm 0,93$ (maior valor obtido para a blenda St100/Qs0 nanoestruturada com 0,5 g/100g de MMT), indicando alta transparência, que pode ser verificada na Figura 23. Assim, os filmes produzidos neste trabalho possuem grande potencial para serem usados como embalagens transparentes de produtos alimentícios.

Figura 27 – Opacidade dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanofibras de celulose de bambu (NFBs)

Fonte: Própria autoria

6.4.1.3 Ângulo de contato

Na Tabela 8 são apresentados os valores dos ângulos de contato dos filmes nanoestruturados com argila ou nanofibras de celulose de bambu. Verificou-se que a hidrofiliicidade dos filmes foi modificada tanto pelo tipo de nanopartícula, quanto pela proporção dos polímeros presentes nas blendas. As blendas St100/Qs0 apresentaram o menor ângulo de contato, independentemente do tipo de reforçador, e quanto maior foi a sua concentração, menor foi o ângulo de contato. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que os filmes de amido apresentam um caráter hidrofílico com tendência a incorporar água na matriz polimérica, além da presença do glicerol, que causa um aumento da absorção de umidade.

Resultados similares foram relatados por Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006), que encontraram valores de ângulo de contato inferiores a 64,4° para filmes de amido com uma concentração de glicerol de 2 g/100 g.

A obtenção dos compósitos foi estudada neste trabalho, com o intuito de melhorar as suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, além de ampliar os campos de aplicação. No entanto, a incorporação de reforçadores na matriz polimérica não alterou significativamente algumas das propriedades físico-químicas dos filmes devido à relação de concentração polímero/reforçador (SHAH et al., 2015).

O ângulo de contato das blendas St75/Qs25, St50/Qs50, St25/Qs75 e St0/Qs100 aumentou com a concentração de quitosana. Este comportamento pode ser devido ao caráter hidrofóbico da quitosana, o qual é associado com os grupos acetila hidrofóbicos presentes na cadeia da quitosana (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; JAYASEKARA et al., 2004; KAMPEERAPAPPUN et al., 2007).

6.4.2 Propriedades morfológicas

6.4.2.1 Cristalinidade

A técnica de difração de raios-X permite determinar as mudanças na cristalinidade dos compósitos em função da interação dos componentes nas blendas biopoliméricas. Diferenças significativas tanto na intensidade quanto nos picos característicos das áreas cristalinas podem ser observadas na Figura 28.

Para os filmes produzidos das blendas de amido e quitosana reforçadas com a menor concentração de nanopartículas de MMT (Figura 28-A), se observam picos menos definidos, enquanto que na Figura 28-B, para a maior concentração de nanopartículas de argila, pode-se observar o pico característico da montmorilonita deslocado para $2\theta = 5,2^\circ$.

Os filmes obtidos das blendas St75/Qs25 e St50/Qs50 apresentaram a menor intensidade de difração. Este comportamento pode ser devido a uma melhor intercalação entre as lamelas das partículas por parte das matrizes poliméricas. A alta concentração de nanopartículas pode ter causado a formação de aglomerados, diminuindo assim a interação entre as matrizes poliméricas e as nanopartículas de argila.

Figura 28 – Difratomogramas dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com MMT nas concentrações de 0,5 g/100 g (A), 1,0 g/100 g (B) e NFBs nas concentrações de 0,5 g/100 g (C) e 1,0 g/100 g (D)

Fonte: Própria autoria

Resultados similares foram informados por Aouada; Mattoso e Longo (2011), que prepararam amido termoplástico com 5 g/100 g de montmorilonita, e observaram um deslocamento do pico característico da MMT ($2\theta = 7,2^\circ$) para $2\theta = 4,96^\circ$. Estes autores indicaram que houve uma intercalação do amido entre as camadas da MMT, mas que não foi o suficiente para obter um filme com MMT totalmente esfoliada.

Nas Figura 29 A e B, se apresenta com mais detalhe as regiões de mudança cristalográfica dos compósitos, notando-se a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da MMT. Lertsutthiwong et al. (2012)

avaliaram os diferentes pesos moleculares, assim como o grau de desacetilação da quitosana e a relação quitosana/MMT sobre as propriedades do compósito. Estes autores estabeleceram que o deslocamento do pico de $2\theta = 7,2^\circ$ para $2\theta = 5,2^\circ$ da MMT indica a formação de uma nanoestrutura intercalada (Figura 29 B, blendas St0/Qs100, St25/Qs75 e St100/Qs0), mas ainda com o formato de monocamada. Assim, o desaparecimento do pico inicial sugere uma esfoliação total da estrutura da monocamada de MMT e uma boa interação entre a matriz polimérica e as nanopartículas de MMT (Figura 29 B, St75/Qs25 e St50/Qs50).

Por outro lado, o uso das NFBs não gerou novas regiões cristalográficas nos filmes, como pode ser observado nas Figura 28 C e D e Figura 29 C e D. Uma possível explicação é a semelhança química e molecular das fibras e das blendas, assim como as possíveis interações intermoleculares baseadas em ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (STRNAD; SAUPERL; FRAS-ZEMLJIC, 2010). Resultados similares foram obtidos por Fernandes et al. (2010) e Soni et al. (2016), que avaliaram a inclusão de nanofibras de celulose usando a quitosana como matriz polimérica. Estes pesquisadores concluíram que o uso de nanofibras para reforçar o filme não alterou de forma significativa a cristalinidade da matriz polimérica. Em contraste, é possível observar como os picos característicos em $2\theta = 9,6^\circ$ e $12,05^\circ$ da blenda amido 0/quitosana 100 (St0/Qs100) mudam em função do aumento da concentração do amido (Figura 28 C e D e Figura 29 C e D). Segundo Mathew e Abraham (2008), se tem uma boa mistura ao nível molecular do amido e da quitosana quando as moléculas individuais não geram regiões cristalinas características e resultam em regiões amorfas.

Figura 29 – Mudança na cristalinidade dos filmes produzidos a partir das blends de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com MMT nas concentrações de 0,5 g/100 g (A), 1,0 g/100 g (B) e NFBs nas concentrações de 0,5 g/100 g (C) e 1,0 g/100 g (D)

Fonte: Própria autoria

Dang e Yoksan (2015) e Mendes et al. (2016) estabeleceram que o amido possui dois tipos de cristais: o tipo V_H e o tipo B. O tipo V_H faz referência ao pico em $2\theta = 20,1^\circ$, o qual se forma a partir da complexão entre a amilose e o glicerol. O cristal tipo B é atribuído ao pico em $2\theta = 24^\circ$, o qual pode se formar durante o armazenamento em umidades relativas maiores ou iguais a 60 % e temperaturas particularmente superiores a temperatura de transição vítrea do material, devido à alta mobilidade das cadeias moleculares do amido.

A formação das blendas biopoliméricas diminuem as regiões cristalinas tanto do amido quanto da quitosana, como é o caso da supressão do pico $2\theta = 24^\circ$ do amido e $2\theta = 9,60^\circ$ e $12,05^\circ$ da quitosana, conforme a concentração de um dos polímeros na formação das blendas. Este comportamento pode ser explicado a partir da miscibilidade molecular entre os dois componentes, já que a interação entre os grupos amino e hidroxila da quitosana e do amido limitam o movimento molecular das cadeias, reduzindo a cristalização (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; DANG; YOKSAN, 2015; MATHEW; ABRAHAM, 2008; MENDES et al., 2016)

6.4.2.2 Mudanças moleculares (FT-IR)

As interações entre o amido de mandioca e a quitosana são apresentadas na Figura 30, sendo que as bandas características das blendas St 0/Qs 100 e St 100/Qs 0 já foram apresentadas anteriormente nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Não foram observadas mudanças significativas nas bandas características dos dois polímeros-base após a obtenção dos filmes sem reforçadores (Figura 30) com exceção da banda em 1560 cm^{-1} , que está diretamente relacionada com a proporção dos polímeros presentes nas blendas. À medida que aumenta a concentração de amido, esta banda tende a

desaparecer. A presença banda com menor intensidade pode estar associada às possíveis interações entre o grupo hidroxila do amido e os grupos amina da quitosana (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; MATHEW; ABRAHAM, 2008).

O uso de nanopartículas para estruturar as blendas biopoliméricas é de grande importância para as propriedades físicas dos filmes, e nestas misturas podem ter interações tanto em nível físico quanto químico, modificando assim os espectros de bandas características (BOURTOOM; CHINNAN, 2008). De acordo com o relatado por Aouada, Mattoso e Longo (2013) e discutido anteriormente é difícil identificar alterações nas bandas características dos compósitos devido à pequena quantidade de nanopartículas usadas para estruturar as matrizes poliméricas. Como pode ser observado na Figura 30, mudanças significativas nas bandas características das blendas não são claramente evidenciadas em relação a deslocamentos, devido à baixa concentração das nanopartículas em relação a dos polímeros. Entretanto foi possível observar um aumento das frequências vibracionais dos grupos característicos o que pode evidenciar pequenas interações das nanopartículas com a matriz.

Figura 30 – Espectro FTIR dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) sem nanopartículas

Fonte: Própria autoria

Figura 31 – Espectro FTIR dos filmes produzidos a partir das blends de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) estruturadas com MMT nas concentrações de 0,5 g/100 g (A) e 1,0 g/100 g (B)

Fonte: Própria autoria

A intensificação das bandas características dos filmes na região entre 500 e 1090 cm^{-1} é devida a uma interação molecular entre a matriz polimérica e o grupo Si-O-Si da MMT, e faixa entre 1400 e 1600 cm^{-1} corresponde ao pico característico do Si-O da MMT com a interação das amidas (Figura 32 A e B), se comparadas com as do espectro do filme produzido sem reforçadores, confirmando uma boa formação dos compósitos (AOUADA; MATTOSO; LONGO, 2013).

Resultados similares com mudanças nas frequências vibracionais dos grupos foram encontrados em filmes estruturados com nanofibras de celulose de bambu (Figura 32), com um aumento da intensidade da banda na faixa entre 3000 e 3500 cm^{-1} , o qual faz referência ao grupo O-H sugerindo a presença de ligações de hidrogênio entre as blendas e as nanofibras de celulose de bambu. Além disso, houve aumento da intensidade nas bandas entre a faixa de 1640 e 1318 cm^{-1} , onde se encontram os grupos amida I e II da quitosana e CH_2 e COH do amido, indicando a interação entre as nanofibras de celulose de bambu e resultando um compósito com características diferenciadas (ALEMDAR; SAIN, 2008; KHAN et al., 2012; VICENTINI et al., 2005).

Figura 32 – Espectro FTIR dos filmes produzidos a partir das blendas de diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com NFBs nas concentrações de 0,5 g/100 g (A) e 1,0 g/100 (B)

Fonte: Própria autoria

6.4.2.3 Morfologia a partir do MEV

A superfície e área transversal dos filmes foram analisados a partir da microscopia eletrônica de varredura, observando-se que houve uma boa miscibilidade entre as duas blendas e uma boa incorporação das nanopartículas na matriz polimérica.

Na Figura 33 são apresentadas as micrografias dos filmes obtidos sem reforçadores, mostrando boa miscibilidade entre os dois polímeros. Na micrografia do filme St100/Qs0 (Figura 33 A) se destaca a ausência de grânulos de amido, indicando a sua total gelatinização, resultando em uma superfície homogênea, que também pode ser verificada na micrografia da seção transversal Figura 33 A1.

Figura 33 – Micrografias da superfície e área transversal dos filmes produzidos a partir de amido (A e A1), da blenda de amido (St) e quitosana (Qs) na proporção de 50:50 (St50/Qs50) (B e B1) e quitosana (Qs) (C e C1) sem nanopartículas

Fonte: Própria autoria

Nas micrografias do filme produzido da blenda St50/Qs50 se observam irregularidades na sua superfície, possivelmente as mudanças nas condições

do processo de secagem, enquanto na seção transversal, o filme apresenta homogeneidade, ausência de bolhas de ar, poros ou grânulos de amido (Figura 33 B e B1) Resultados similares foram obtidos por Mei et al. (2013), que observaram mudanças na superfície dos filmes obtidos de blendas de amido e quitosana, devido ao aumento da concentração de plastificante usado.

Figura 34 – Micrografias da superfície e área transversal dos filmes produzidos a partir de amido, da blenda de amido (St) e quitosana (Qs) na proporção de 50:50 (St50/Qs50) e quitosana (Qs) estruturados argila (MMT) na proporção de 0,5 g/100 g (A e A1), (B e B1) e (C e C1) e 1,0 g/100 g (D e D1), (E e E1) e (F e F1), respectivamente.

Fonte: Própria autoria

As micrografias adquiridas dos filmes produzidos das outras blends também mostraram homogeneidade, áreas lisas e livre de poros, além de apresentar superfícies contínuas, como mostrado na Figura 33 C e C1.

A incorporação de nanopartículas nas blendas biopoliméricas é um processo que modifica significativamente a morfologia dos filmes. Na Figura 34, são apresentadas as blendas biopoliméricas nanoestruturadas com argila.

Após a nanoestruturação com nanopartículas de argila (nas duas concentrações testadas), foram observadas mudanças na superfície dos filmes devido à presença de aglomerados de MMT (Figura 34 A, B, C, D, E e F).

Na área transversal do filme obtido da blenda St50/Qs50 reforçada com 0,5 g/100 g de MMT (Figura 34 B1) pode-se observar a presença de aglomerados de MMT intercalados, resultados que podem ser suportados pelos difratogramas, devido a presença de um pico na faixa entre 4° e 8° . Resultados similares da presença de aglomerados na intercalação da matriz polimérica foram relatados por Zhou et al. (2016), que usaram MMT modificada com poliamida como reforço em blendas de amido e quitosana, confirmando que foi possível obter um compósito com características diferenciadas, mas que observaram aglomerados de MMT após a análise dos filmes por microscopia de varredura.

O uso de concentrações maiores de nanopartículas pode melhorar algumas características dos filmes, mas pode também causar mudanças significativas na sua morfologia. Nas Figura 34 (D, E, F, D1, E1 e F1) são apresentadas as micrografias da superfície e fratura da seção transversal, dos filmes obtidos das blendas St100/Q0, St50/Qs50 e St0/Qs100, respectivamente. O aumento significativo da presença de aglomerados de MMT está diretamente ligado às mudanças da rugosidade, assim como na cristalografia dos compósitos como pode ser observado Figura 28 B, onde se tem o pico em $2\theta = 5,2^\circ$ indicando a intercalação da MMT. Beigzadeh, Esmaili

e Almasi (2016), estabeleceram que a inclusão de MMT como reforçador de filmes de quitosana resulta em uma estrutura rugosa e irregular, porém a não presença de grandes aglomerados sugerem uma boa dispersão das nanopartículas na matriz.

Dos filmes reforçados com nanofibras de celulose de bambu, micrografias similares foram adquiridas, em relação às mudanças na superfície e na área transversal (Figura 35 A, B, C, D, E, F).

A microscopia eletrônica de varredura permitiu observar que houve uma boa interação entre as nanofibras e a matriz polimérica, além de uma boa distribuição, resultado que pode ser confirmado pela mudança da cristalinidade e as interações moleculares. Pode-se dizer que apesar da presença de aglomerados de nanofibras, a sua interação com a matriz não foi afetada. Os filmes que foram estruturados com a menor concentração de nanofibras de celulose de bambu (0,5 g/100 g) exibem uma menor presença de aglomerados tanto na superfície como na área da seção transversal após a criofratura (Figura 35 A, B, C, A1, B1 e C1).

Figura 35 – Micrografias da superfície e seção transversal dos filmes produzidos a partir de amido, da blenda de amido (St) e quitosana (Qs) (St50/Qs50) e quitosana (Qs) estruturados com NFBs na proporção de 0,5 g/100 g (A e A1), (B e B1) e (C e C1) e 1,0 g/100 g (D e D1), (E e E1) e (F e F1), respectivamente

Fonte: Própria autoria

A rugosidade da superfície e a formação de aglomerados estão diretamente relacionadas com a concentração das nanofibras de celulose de bambu na matriz polimérica, como mostrado nas Figura 35 D, E e F; que ficam

mais evidenciadas quando comparadas com a superfície dos filmes produzidos sem reforçadores (Figura 33). É possível observar na área transversal a presença das fibras como mostrado nas micrografias E1 e F1 da Figura 35, que exibem uma orientação da fibra ao longo do filme. Se observa também uma superfície livre de rachaduras ou poros, tendo assim um filme homogêneo, indicando boa interação entre as nanofibras e as matrizes poliméricas. Choo et al. (2016) e El Miri et al. (2015) obtiveram uma boa dispersão das nanofibras de celulose na matriz polimérica, além de filmes com superfícies livres de rachaduras ou poros, porém o aumento da concentração das nanofibras alterou a rugosidade e aumentou os aglomerados nas matrizes.

6.4.2.4 Mudanças na topografia do filme (MFA)

O sistema de semicontato da microscopia de força atômica (MFA) permitiu obter imagens que forneceram informação das mudanças na superfície dos filmes em função da concentração das nanopartículas. Na Figura 36 é notável como o processo de nanoestruturação provocou mudanças significativas na topografia superficial dos filmes, atestadas pelos valores de rugosidade apresentados na Tabela 9 e 10.

A rugosidade de filmes obtidos de blendas St100/Qs0 com 0,5 g de MMT/100 g (Tabela 9) aumentou em 86 % a rugosidade média e em 82 % a rugosidade quadrática, em comparação aos filmes produzidos das mesmas blendas, porém sem reforçadores. A mesma tendência foi observada para os filmes produzidos de blendas St0/Qs100. Por outro lado, para os filmes produzidos das blendas St100/Qs0 com a maior concentração das nanopartículas de argila, a rugosidade diminuiu, possivelmente devido a

formação de aglomerados, que não são detectados em áreas menores como foi discutido no item 6.4.2.3.

Tabela 9 – Rugosidade média (R_a) e quadrática (R_q) dos filmes produzidos de blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturados com nanopartículas de argila (MMT)

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Blendas	R_q (nm)		R_a (nm)	
MMT	0	St 100 Qs 0	140	± 22 ^{abB}	110	± 18 ^{abB}
		St 75 Qs 25	67	± 4 ^{cA}	53	± 4 ^{cA}
		St 50 Qs 50	114	± 6 ^{aA}	91	± 4 ^{aA}
		St 25 Qs 75	159	± 17 ^{bA}	126	± 14 ^{bA}
		St 0 Qs 100	12	± 6 ^{dA}	9	± 5 ^{dA}
	0,5	St 100 Qs 0	255	± 39 ^{aC}	205	± 31 ^{aC}
		St 75 Qs 25	225	± 23 ^{aC}	174	± 17 ^{bC}
		St 50 Qs 50	103	± 10 ^{bA}	82	± 8 ^{cA}
		St 25 Qs 75	133	± 13 ^{bA}	108	± 12 ^{cA}
		St 0 Qs 100	26	± 4 ^{cAB}	17	± 4 ^{dA}
	1,0	St 100 Qs 0	90	± 4 ^{bcA}	70	± 4 ^{bA}
		St 75 Qs 25	124	± 19 ^{bB}	98	± 14 ^{abB}
		St 50 Qs 50	161	± 26 ^{abB}	123	± 17 ^{aB}
		St 25 Qs 75	165	± 21 ^{aA}	126	± 14 ^{aA}
		St 0 Qs 100	60	± 16 ^{cB}	44	± 12 ^{bA}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as blendas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre as concentrações de nanopartículas ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

Tanto a rugosidade média quanto a quadrática dos filmes obtidos de blendas estruturadas com nanofibras de celulose de bambu, aumentaram significativamente com a concentração das nanofibras (Tabela 10). Ditos aumentos na rugosidade (Figura 36) em cada uma das blendas estão em função do incremento da concentração das nanopartículas assim como da concentração dos polímeros. Assim, o maior valor da rugosidade média foi obtido nos filmes produzidos de blendas St75/Qs25 com a maior concentração de nanofibras de celulose de bambu (296,0 nm). Em contraste o menor aumento foi exibido pelas blendas com a maior concentração de quitosana nos filmes sem nanopartículas. Resultados similares foram encontrados por Azeredo et al. (2010), Frone et al. (2015), Guimarães et al. (2015), Panaitescu et al. (2015) e Teixeira et al. (2009). Estes autores reportaram que o uso de nanopartículas como reforçadores de filmes biopoliméricos aumentam

significativamente a rugosidade média dos compósitos devido a possível formação de aglomerados na superfície dos filmes.

Tabela 10 – Rugosidade média (R_a) e quadrática (R_q) dos filmes produzidos de blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturados com nanofibras de celulose de bambu (NFBs)

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Blendas	R_q (nm)		R_a (nm)	
NFBs	0	St 100 Qs 0	157,76	± 44,88 ^{aEFGH}	123,59	± 34,56 ^{aDEFG}
		St 75 Qs 25	66,92	± 3,71 ^{cHI}	52,54	± 4,44 ^{cGH}
		St 50 Qs 50	113,65	± 6,00 ^{bFGHI}	90,63	± 4,35 ^{bFGH}
		St 25 Qs 75	159,03	± 17,19 ^{aEFGH}	125,96	± 14,12 ^{aDEFG}
		St 0 Qs 100	12,24	± 6,43 ^{dI}	9,37	± 5,25 ^{dH}
	0,5	St 100 Qs 0	217,17	± 56,66 ^{abCDEF}	165,35	± 41,51 ^{bCDEF}
		St 75 Qs 25	251,82	± 48,56 ^{abBCDE}	197,99	± 39,60 ^{abBCD}
		St 50 Qs 50	339,40	± 99,53 ^{aAB}	264,00	± 75,69 ^{aAB}
		St 25 Qs 75	188,32	± 66,84 ^{bcDEFG}	145,72	± 51,16 ^{bcCDEF}
		St 0 Qs 100	85,13	± 36,19 ^{cGHI}	59,52	± 26,76 ^{cGH}
	1,0	St 100 Qs 0	248,59	± 52,53 ^{bBCDE}	196,22	± 40,27 ^{bBCDE}
		St 75 Qs 25	375,40	± 41,33 ^{aA}	296,00	± 29,10 ^{aA}
		St 50 Qs 50	313,80	± 27,91 ^{abABC}	251,80	± 24,24 ^{abAB}
		St 25 Qs 75	285,00	± 69,90 ^{bABCD}	218,20	± 51,70 ^{bABC}
		St 0 Qs 100	155,14	± 35,30 ^{cEFGH}	115,80	± 21,97 ^{cEFG}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as blendas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre as concentrações de nanopartículas ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

Figura 36 – Imagens da superfície topográfica dos filmes produzidos a partir das blendas St100/Qs0 (A), St0/Qs100 (B), estruturadas com 1,0 g/100 g de MMT (C) e (D) respectivamente; e estruturadas com 1,0 g/100 g de NFBs (E) e (F) respectivamente.

Fonte: Própria autoria

6.4.3 Propriedades de barreira

6.4.3.1 *Permeabilidade ao vapor de água e oxigênio*

A permeabilidade ao vapor de água é uma das propriedades funcionais mais importantes das embalagens, já que possui como foco prevenir ou diminuir a troca de umidade e gases entre o produto embalado e o meio ambiente, e está diretamente ligadas a estrutura química e morfológica dos compósitos (BEIGZADEH; ESMAILI; ALMASI, 2016; VERSINO; GARCÍA, 2014).

Na Tabela 11 pode-se observar que estatisticamente não houve diferença significativa da permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes produzidos das blendas sem reforçadores. No entanto, a PVA apresentou uma tendência à diminuição, além de mudanças estatisticamente significativas em função da diminuição da concentração do amido no compósito estruturado com 0,5 g MMT/100 g, porem um aumento significativo em relação aos filmes controle. Pode-se observar que a diminuição na PVA está diretamente ligada ao incremento da concentração dos reforçadores devido à dispersão das nanopartículas, já que elas atuam como barreira contra a difusão do vapor de água a traves da matriz polimérica, devido ao arranjo das camadas da MMT ao longo do filme gerando um maior caminho a ser percorrido (RHIM et al., 2006).

Kampeerappun et al. (2007) avaliaram a inclusão de partículas de argila e quitosana como reforçador em filmes de amido de mandioca obtidos pelo método de *casting*. Nesse estudo, foi observada uma diminuição significativa de 20,9 % na permeabilidade na relação MMT/quitosana 5:10 (g/100 d de amido) e concluíram que a diminuição da permeabilidade está

diretamente ligada com a presença da quitosana nos filmes, já que este polímero apresenta hidrofobicidade devido a seus grupos acetila hidrofóbicos.

Resultados similares foram obtidos por Qin et al. (2015), que relatou uma diminuição de 10,4 % da permeabilidade ao vapor de água em filmes de quitosana estruturados com 1 e 5 g de MMT/100 g. Neste trabalho foi observado que a blenda St0/Qs100 sem reforçadores apresentou um valor de permeabilidade de $2,53 \pm 0,15 \times 10^{-4} \text{ g m m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e quando foi estruturada com a maior concentração de MMT (1,0 g de MMT/100 g) se teve uma diminuição de 22,13 % na PVA apresentando assim valores menores que os reportados na literatura.

Tabela 11 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e ao oxigênio $P'O_2$ dos filmes produzidos a partir das blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanopartículas de argila (MMT)

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Blendas	PVA ($10^{-4} \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	$P'O_2$ ($10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
MMT	0	St 100 Qs 0	2.9 $\pm$ 0.3 ^{aA}	5.8 $\pm$ 0.2 ^{abA}
		St 75 Qs 25	2.6 $\pm$ 0.2 ^{aA}	18.3 $\pm$ 1.2 ^{dA}
		St 50 Qs 50	3.0 $\pm$ 0.2 ^{aAB}	8.1 $\pm$ 0.3 ^{bcA}
		St 25 Qs 75	2.8 $\pm$ 0.3 ^{aAB}	10.6 $\pm$ 0.6 ^{bA}
		St 0 Qs 100	2.4 $\pm$ 0.2 ^{aAB}	4.5 $\pm$ 0.1 ^{aA}
	0,5	St 100 Qs 0	4.0 $\pm$ 0.2 ^{aB}	15.4 $\pm$ 0.8 ^{aB}
		St 75 Qs 25	3.8 $\pm$ 0.2 ^{aB}	19.3 $\pm$ 0.4 ^{bA}
		St 50 Qs 50	3.7 $\pm$ 0.0 ^{abA}	14.4 $\pm$ 0.3 ^{aB}
		St 25 Qs 75	3.1 $\pm$ 0.2 ^{bcA}	13.0 $\pm$ 0.2 ^{aAB}
		St 0 Qs 100	2.9 $\pm$ 0.1 ^{cA}	8.5 $\pm$ 0.7 ^{cB}
	1,0	St 100 Qs 0	2.6 $\pm$ 0.2 ^{aA}	7.6 $\pm$ 0.3 ^{aA}
		St 75 Qs 25	2.4 $\pm$ 0.1 ^{aA}	10.7 $\pm$ 0.3 ^{bB}
		St 50 Qs 50	2.4 $\pm$ 0.1 ^{aB}	7.9 $\pm$ 0.0 ^{abA}
		St 25 Qs 75	2.2 $\pm$ 0.4 ^{aB}	14.7 $\pm$ 0.6 ^{cB}
		St 0 Qs 100	2.0 $\pm$ 0.4 ^{aB}	14.5 $\pm$ 1.9 ^{cC}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as blendas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre as concentrações de nanopartículas ($p > 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

Tabela 12 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e ao oxigênio $P'O_2$ dos filmes produzidos a partir das blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanofibras de celulose de bambu (NFBs)

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Blendas	PVA (10^{-4} g mm m ⁻² h ⁻¹ Pa ⁻¹)		$P'O_2$ (10^{-8} cm ³ m ⁻¹ d ⁻¹ Pa ⁻¹)	
NFBs	0	St 100 Qs 0	2,87	± 0,38 ^{aA}	5,75	± 0,18 ^{cdGH}
		St 75 Qs 25	2,69	± 0,23 ^{aA}	18,34	± 1,2 ^{aA}
		St 50 Qs 50	3,13	± 0,40 ^{aA}	8,05	± 0,25 ^{bcFG}
		St 25 Qs 75	3,02	± 0,68 ^{aA}	10,55	± 0,61 ^{bEF}
		St 0 Qs 100	2,53	± 0,15 ^{aA}	4,47	± 0,12 ^{dH}
	0,5	St 100 Qs 0	2,77	± 0,27 ^{aA}	10,01	± 0,11 ^{ceF}
		St 75 Qs 25	2,83	± 0,16 ^{aA}	11,69	± 1,24 ^{bcDE}
		St 50 Qs 50	2,86	± 0,22 ^{aA}	7,15	± 0,40 ^{dGH}
		St 25 Qs 75	2,89	± 0,51 ^{aA}	14,94	± 0,64 ^{aBC}
		St 0 Qs 100	2,49	± 0,07 ^{aA}	13,80	± 0,18 ^{abCD}
	1,0	St 100 Qs 0	2,43	± 0,17 ^{aA}	16,09	± 1,26 ^{abABC}
		St 75 Qs 25	2,79	± 0,01 ^{aA}	17,70	± 0,11 ^{aAB}
		St 50 Qs 50	2,57	± 0,07 ^{aA}	13,69	± 0,87 ^{bCD}
		St 25 Qs 75	2,50	± 0,34 ^{aA}	14,80	± 0,90 ^{abC}
		St 0 Qs 100	2,23	± 0,02 ^{aA}	14,82	± 0,33 ^{abC}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as blendas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre as concentrações de nanopartículas ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

Nota-se na Tabela 12 que estatisticamente não houve diferença na permeabilidade ao vapor de água dos compósitos produzidos a partir das blendas estruturadas com NFBs, tanto entre cada um dos grupos das blendas, assim como em relação às concentrações dos reforçadores. Porém se observa uma tendência ao decréscimo na PVA em relação ao aumento da concentração do reforçador.

Guimarães et al. (2015) avaliaram o reforço de blendas de amido/PVA com nanofibras de celulose de bambu e encontraram que a concentrações menores que 1,5 g/100 g, a permeabilidade ao vapor de água aumentou e concluíram que a quantidade de nanofibras presentes não foi suficiente para formar uma rede capaz de diminuir a difusão do vapor de água através da matriz. Além disso, os citados autores relatam que a maior redução da permeabilidade foi obtida de filmes produzidos de blendas estruturadas com a maior concentração de nanofibras (6,5 g/100 g), em relação ao filme controle.

Neste trabalho, o menor valor de permeabilidade ao vapor de água ($2,23 \pm 0,02 \times 10^{-7} \text{ g m m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) foi encontrado para o filme produzido da blenda St0/Qs100 estruturada com 1,0 g de NFBs/100 g, equivalente a uma diminuição de 11,85 % em relação a filme controle. Por outro lado, todos os compósitos obtidos neste trabalho incluindo os filmes controle apresentaram uma permeabilidade menor ao reportado por Guimarães et al. (2015) o qual obteve aumentos na PVA após reforçar blendas de amido/PVA com NFBs, sendo que menor valor de PVA obtido pelo pesquisador foi de $39,17 \pm 0,02 \text{ g m m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para as blendas estruturadas com 6,5 g nanofibras/100 g.

Segundo Versino e García (2014), a presença de nanopartículas nos filmes dificulta a difusão do vapor de água, porém se as partículas são grandes, podem formar vazios na interface do polímero/partícula, causando irregularidades na superfície, o que facilita o transporte das moléculas de água através dos filmes. Estes autores reforçaram filmes de amido com 1,5 g de fibras naturais/100 g, as quais foram obtidas a partir dos resíduos da extração do amido de mandioca e observaram um aumento na permeabilidade ao vapor de água. Em contraste, neste trabalho foi encontrada uma tendência à diminuição na permeabilidade em função do aumento na concentração das nanopartículas, embora não se tenha obtido uma diferença estatisticamente significativa.

Segundo Polnaya et al. (2012), os filmes de origem biológica apresentam uma boa barreira contra a passagem de oxigênio através da matriz polimérica. Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os valores da permeabilidade ao oxigênio dos filmes produzidos das blendas biopoliméricas estruturadas com MMT ou nanofibras de celulose de bambu respectivamente.

O processo de inclusão das nanopartículas na matriz polimérica não diminuiu significativamente essa propriedades de barreira, o qual pode ser devido ao fato de que não houve uma mudança estrutural para diminuir a mobilidade molecular do oxigênio através da matriz polimérica (GHASEMLOU et al., 2013).

Zhong e Xia (2008) encontraram valores similares de permeabilidade ao oxigênio para blendas de amido, quitosana e gelatina, com um aumento na transferência de oxigênio em função do aumento da concentração de amido nas blendas biopoliméricas devido a formação de ligações de hidrogênio entre os pontos funcionais do amido e a não formação de ligações intermoleculares com os grupos amina da quitosana.

Segundo Matet et al. (2015), Rubilar et al. (2013) e Zhong e Xia (2008) os filmes de quitosana apresentam permeabilidade baixa ao oxigênio devido a uma estrutura cristalina maior em relação ao amido. Foi observado que as concentrações de nanopartículas avaliadas não apresentaram uma redução na transferência do oxigênio através das blendas biopoliméricas. Isso pode ter ocorrido devido às mudanças nos planos cristalográficos da estrutura polimérica assim como a uma possível ineficiente formação de uma rede tridimensional capaz de diminuir a mobilidade do moléculas de oxigênio.

6.4.4 Propriedades térmicas

A estabilidade térmica, sob atmosfera de nitrogênio, tanto das matérias primas, como das blendas e dos compósitos é apresentada na Figura 37.

As perdas de massa evidenciadas no processo de aquecimento estão diretamente ligadas ao processo de degradação da matriz. Assim, as mudanças dos picos característicos sugerem alterações físico-químicas típicas das blendas e do processo de estruturação. As propriedades térmicas dos

compósitos obtidos por *casting* apresentaram grande similaridade aos obtidos pelo método de extrusão, o qual será discutido no item 6.5.7.

Figura 37 – Derivada das curvas termogravimétricas das matérias primas (A), dos filmes produzidos sem reforçadores (B) e do filme produzido da blenda St50/Qs50 nanoestruturada com (0,5 e 1,0 g de MMT ou NFBs/100 g)

Fonte: Própria autoria

6.4.5 Propriedades físicas

6.4.5.1 Umidade (MC) e solubilidade em água (SM)

O processo de nanoestruturação leva a mudanças significativas nas ligações moleculares, modificando os grupos hidrofóbicos das matrizes poliméricas e favorecendo assim a absorção de umidade (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1998),

A Figura 38 A, apresenta os resultados da umidade das blends estruturadas com nanopartículas de MMT. Nota-se que tanto para os filmes produzidos sem reforçadores quanto para os estruturados, a umidade aumentou com a concentração da quitosana. Beigzadeh, Esmaili e Almasi (2016) encontraram que para filmes de quitosana acondicionados em umidade relativa de 50 %, um teor de água de $28,9 \pm 0,59$ g/100 g, resultado similar ao obtido neste estudo ($27,9 \pm 0,65$ g/100 g) para o filme produzido da blenda St0/Qs100, acondicionado à umidade relativa de 75 %. Além da relação proporcional entre o aumento da umidade em função da concentração da quitosana, foi observado que a inclusão de nanopartículas diminuiu a umidade significativamente de $27,9 \pm 0,65$ g/100 g no filme produzido sem reforçador para $12,4 \pm 0,94$ g/100 g referente ao filme produzido da blenda estruturada com 1,0 g MMT/100 g. Este fenômeno pode ser explicado pelo comportamento hidrofóbico da quitosana, além da intercalação da matriz polimérica entre as estruturas de camadas da MMT podendo estabilizar a estrutura molecular do filme, devido às interações entre os grupos hidroxila e grupos amina, limitando assim as interações do compósito com a umidade (BEIGZADEH; ESMAILI; ALMASI, 2016). A redução significativa da umidade devida a presença das nanopartículas é notável, sendo mais drástica para os filmes reforçados (Figura

38 B). Esse fenômeno pode ser explicado, primeiramente, pelo fato de que o amido e a quitosana podem formar uma matriz de interação uniforme a partir das ligações de hidrogênio. Consequentemente, as nanopartículas além de formar fortes ligações interagem com os grupos hidroxila e amina das matrizes poliméricas, gerando uma matriz de grau hidrofóbico evitando a captação de umidade do ambiente (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; BOURTOOM; CHINNAN, 2008),

Figura 38 – Umidade dos filmes produzidos a partir das blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas com nanopartículas de argila (A) e nanofibras de celulose de bambu (B)

Fonte: Própria autoria

A solubilidade é uma propriedade que permite determinar o grau de interação entre os componentes da blenda em função da resistência que pode apresentar na presença de água e agitação, e assim ser determinado o tipo de aplicação no qual pode ser usada.

Na Figura 39 são apresentados os valores de solubilidade dos filmes nanoestruturados com MMT (A) ou nanofibras (B). A presença de nanopartículas de argila (MMT) a concentração de 1,0 g/100 g diminuiu a quantidade de material solúvel em água após 24 h de imersão sob agitação constante, devido a suas interações moleculares, formando ligações fortes entre as matrizes evitando a desintegração do filme (BOURTOOM; CHINNAN, 2008).

Independentemente do tipo e concentração de nanopartículas empregados na estruturação, filmes produzidos da blenda St75/Qs25 apresentaram o menor valor de solubilidade, pois a presença da quitosana na blenda permitiu reduzir a interação com o solvente devido às fortes ligações entre os grupos amino e hidroxila dos polímeros. Resultados similares foram obtidos por Casariego et al. (2009), que encontraram uma diminuição significativa da solubilidade de filmes de quitosana com o aumento da concentração de nanopartículas de argila. Os citados autores concluíram que os filmes de quitosana podem aumentar seu caráter hidrofílico devido à protonação dos grupos amina durante a solubilização do pó de quitosana. Assim, é possível explicar o fato de que as blendas (St75/Qs25, St50/Qs50 e St25/Qs75) apresentaram menor solubilidade quando foram estruturadas com as maiores concentrações de nanopartículas, tanto de argila como de nanofibras de celulose de bambu (Figura 39 A e B).

Almasi, Ghanbarzadeh e Entezami (2010) e Beigzadeh, Esmaili e Almasi (2016) publicaram que a solubilidade dos compósitos decresce em função do aumento da concentração de MMT em filmes de amido, devido às fortes ligações de hidrogênio formadas com os grupos hidroxila do amido. Por outro lado, estes autores notaram que a celulose pode formar fortes ligações entre os grupos carboxila das fibras e hidroxila do amido, melhorando assim as interações e a coesividade entre as moléculas, diminuindo assim a sensibilidade da blenda à água.

Figura 39 – Solubilidade dos filmes produzidos a partir das blendas St100/Qs0 (■), St75/Qs25 (●), St50/Qs50 (▲), St25/Qs75 (▼) e St0/Qs100 (◆) estruturadas com MMT (A) e NFBs (B)

Fonte: Própria autoria

6.4.5.2 Propriedades mecânicas

O uso de nanopartículas como agentes estruturadores das matrizes poliméricas aumenta a espessura dos filmes devido à interação da matriz com as partículas. Na Tabela 13 estão os valores das respostas dos filmes aos testes de tração uniaxial das matrizes estruturadas com MMT ou NFBs. A espessura dos filmes aumentou em função da concentração do reforçador utilizado, devido ao espaço que a partícula ocupa dentro da matriz polimérica, assim como foi discutido anteriormente (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011; RHIM; HONG; HA, 2009). Por outro lado, o decréscimo observado em função do aumento da concentração de quitosana nas blendas, está diretamente relacionado com o menor tamanho molecular da quitosana em relação ao do amido, resultando em filmes mais finos (AOUADA; MATTOSO; LONGO, 2011; CHUNG et al., 2010; GENG; KWON; JANG, 2005; WU et al., 2005).

Os maiores valores de tensão na ruptura foram obtidos para os filmes reforçados com a maior concentração de nanopartículas tanto as MMT quanto as NFBs. O módulo de elasticidade apresentou o mesmo comportamento da tensão, possivelmente devido à maior disponibilidade e área de contato das nanopartículas com o polímero. Assim, o aumento da tensão e do módulo de elasticidade está diretamente relacionado aos efeitos da dispersão e concentração das partículas na matriz polimérica gerando um reforço pela efetiva transferência de tensões entre as partículas e a cadeias moleculares, melhorando assim esta propriedade (ZHOU et al., 2016).

Tabela 13 – Propriedades mecânicas dos filmes obtidos a partir das blendas com diferentes proporções de amido (St) e quitosana (Qs) estruturados com nanopartícula de argila (MMT) e nanofibras de celulose de bambu (NFBs)

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Blendas	Espessura (μm)			Tensão (MPa)			Elongação (%)			Módulo de elasticidade (MPa)		
MMT	0	St 100	103,2	±	8,8 ^{aABC}	4,8	±	0,6 ^{cHI}	47,9	±	2,9 ^{bcBC}	74,9	±	2,8 ^{bcDE}
		St 75	99,4	±	5,9 ^{aBCD}	5,8	±	0,4 ^{bGH}	49,9	±	0,6 ^{bAB}	90,9	±	2,9 ^{aCBD}
		St 50	96,4	±	5,8 ^{abCDE}	4,5	±	0,2 ^{cl}	52,6	±	1,1 ^{aA}	75,6	±	3,2 ^{bcDE}
		St 25	87,3	±	3,5 ^{bEF}	4,9	±	0,2 ^{cHI}	45,4	±	2,3 ^{cdCD}	30,7	±	2,8 ^{dG}
		St 0	67,6	±	8,4 ^{dH}	17,3	±	0,7 ^{aB}	45,3	±	1,7 ^{dCDE}	57,0	±	4,5 ^{cEFG}
	0,5	St 100	108,1	±	4,4 ^{aAB}	4,1	±	0,6 ^{cl}	42,3	±	1,9 ^{cDE}	52,4	±	4,3 ^{aEFG}
		St 75	104,1	±	1,6 ^{abABC}	4,2	±	0,4 ^{cl}	34,3	±	3,2 ^{dF}	47,3	±	6,2 ^{aEFG}
		St 50	99,0	±	7,3 ^{bcBCD}	7,1	±	0,6 ^{bF}	52,4	±	1,4 ^{aA}	39,1	±	7,0 ^{bFG}
		St 25	90,3	±	9,4 ^{cDEF}	7,7	±	10 ^{bF}	47,9	±	3,4 ^{bBC}	35,2	±	5,8 ^{bcFG}
		St 0	72,0	±	6,8 ^{dGH}	15,2	±	1,2 ^{aC}	42,2	±	1,8 ^{cE}	30,6	±	2,1 ^{cG}
	1,0	St 100	112,2	±	10 ^{aA}	5,7	±	0,4 ^{eH}	28,2	±	1,2 ^{cG}	101,9	±	6,8 ^{bcCB}
		St 75	108,0	±	7,4 ^{aAB}	6,9	±	0,3 ^{dFG}	37,1	±	0,9 ^{bF}	94,3	±	4,7 ^{bcCBD}
		St 50	104,5	±	4,1 ^{aABC}	12,8	±	0,7 ^{bD}	46,9	±	1,8 ^{aBC}	114,2	±	6,8 ^{bB}
		St 25	95,1	±	4,4 ^{bCDE}	9,1	±	0,6 ^{cE}	26,1	±	1,0 ^{dG}	65,8	±	4,9 ^{cDEF}
		St 0	80,7	±	5,9 ^{cFG}	39,5	±	1,6 ^{aA}	14,4	±	0,6 ^{eH}	582	±	71 ^{aA}
	0	St 100	103,2	±	8,8 ^{aAB}	4,8	±	0,6 ^{cGHF}	47,9	±	2,9 ^{bcCD}	74,9	±	2,8 ^{bcDE}
		St 75	99,4	±	5,9 ^{aBC}	5,8	±	0,4 ^{bFGH}	49,9	±	0,6 ^{bBC}	90,9	±	2,9 ^{aCD}
		St 50	96,4	±	5,8 ^{abBCD}	4,5	±	0,2 ^{cl}	52,6	±	1,1 ^{aAB}	75,6	±	3,2 ^{bcDE}
		St 25	87,3	±	3,5 ^{bDE}	4,9	±	0,2 ^{cGHI}	45,4	±	2,3 ^{cdD}	30,7	±	2,8 ^{dFGH}
		St 0	67,6	±	8,4 ^{cG}	17,3	±	0,7 ^{aC}	45,3	±	1,7 ^{dD}	57,0	±	4,5 ^{cDEFG}
	0,5	St 100	105,0	±	6,9 ^{aAB}	3,2	±	0,3 ^{dJ}	36,1	±	1,0 ^{cF}	24,0	±	1,8 ^{bFGH}
		St 75	100,3	±	3,4 ^{aABC}	5,6	±	0,4 ^{bcGHI}	51,9	±	2,4 ^{bAB}	17,5	±	0,8 ^{cGH}
		St 50	97,5	±	4,9 ^{abBCD}	5,9	±	0,6 ^{bFG}	54,5	±	1,1 ^{aA}	16,2	±	0,8 ^{cH}
		St 25	88,9	±	7,3 ^{bDE}	4,7	±	0,3 ^{cHI}	33,1	±	1,4 ^{dGH}	6,3	±	0,5 ^{dH}
		St 0	70,2	±	8,2 ^{cFG}	18,7	±	1,3 ^{aB}	28,1	±	1,7 ^{eI}	44,7	±	3,5 ^{aEFGH}
	1,0	St 100	110,4	±	5,8 ^{aA}	5,9	±	0,6 ^{dFG}	34,8	±	1,4 ^{bFG}	60,7	±	5,8 ^{cDEF}
		St 75	104,8	±	4,9 ^{abAB}	6,9	±	0,5 ^{cdEF}	41,2	±	2,2 ^{aE}	62,5	±	7,9 ^{cDEF}
		St 50	101,5	±	4,2 ^{bAB}	7,4	±	0,9 ^{cE}	33,4	±	3,3 ^{bcFGH}	101,8	±	13 ^{cC}
		St 25	91,3	±	5,3 ^{cCD}	15,9	±	1,4 ^{bD}	31,0	±	1,1 ^{cHI}	208,2	±	44 ^{bB}
		St 0	79,4	±	6,9 ^{dEF}	26,2	±	1,2 ^{aA}	17,8	±	0,9 ^{dJ}	609,4	±	81 ^{aA}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna para cada blenda indicam que não há diferença significativa entre as blendas para cada tipo de nanopartícula, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre as concentrações dos reforçadores para cada tipo de nanopartícula ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey

Fonte: Própria autoria

Estes resultados diferem e apresentam valores superiores aos publicados por Liu et al. (2013) quem misturaram amido e quitosana em uma proporção (1:1) e observaram que um aumento de 7,2 % na concentração do glicerol diminuiu significativamente a resposta da tensão na ruptura em 92 % e em 80 % a resposta do módulo de elasticidade. Enquanto que neste trabalho, para o mesmo tipo de blenda com uma concentração de 30 g/100 g de glicerol, o decréscimo foi de 7 % da tensão na ruptura e o aumento de 9,7 % no módulo de elasticidade foram observados.

Por outro lado, resultados similares foram obtidos por Aouada, Mattoso, e Longo (2011) , Beigzadeh, Esmaili e Almasi (2016), Guimarães et al. (2015) e Nitayaphat et al. (2009), os quais obtiveram aumentos nos valores da tensão após estruturar as matrizes poliméricas com nanopartículas de MMT e NFBs. Estes autores constataram que os aumentos obtidos estão diretamente ligados a boa dispersão das partículas na matriz polimérica obtendo assim uma boa distribuição de cargas ao longo do filme.

A deformação dos compósitos após à aplicação da força uniaxial promoveu resultados já esperados como: diminuição da elongação até a ruptura por parte das blendas estruturadas com a maior concentração de nanopartículas. Isso é devido ao processo de recristalização e a interação das partículas com a matriz polimérica formando estruturas esfoliadas e reforçadas como foi discutido no item 6.4.2.1. levando a uma redução da mobilidade molecular propiciando o aumento da rigidez do material (AASHRANTH et al., 2017; BEIGZADEH; ESMAILI; ALMASI, 2016).

6.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DAS BLENDS DE AMIDO E QUITOSANA NANOESTRUTURADAS COM MMT E NFBs OBTIDAS PELO MÉTODO DE EXTRUSÃO

6.5.1 Produção dos compósitos

A extrusão dos biopolímeros representa uma alternativa relevante para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis com aplicação nas diversas áreas da indústria. A extrusão é comumente definida como a operação em que os polímeros fundidos por aquecimento e cisalhamento, são forçados a passar através de uma restrição, *die*, resultando em uma matriz polimérica com um formato desejado (AIDER, 2010).

No desenvolvimento dos compósitos biodegradáveis extrusados diversas variáveis têm que ser levadas em consideração com foco na padronização do processo. Nessa ordem de ideias, no processo de escalonamento para produzir os compósitos de amido e quitosana estruturados com MMT ou NFBs; primeiramente a matéria prima foi caracterizada, devido que os materiais eram provenientes do Brasil, França, Itália e Tailândia; além disso, e como foi descrito na seção de materiais e métodos a extrusão dos compósitos foi desenvolvido no INRA/SupAgro (França). Seguidamente um dos passos mais importantes antes de começar a produção dos compósitos foi o estabelecimento dos parâmetros do processamento por meio de testes preliminares. Os seguintes parâmetros foram considerados: o fluxo de entrada do material (polímeros e reforçadores em pó) já que foram incorporados em duas linhas de fluxo em série no barril da extrusora; isso para a obtenção dos *pellets* (*homo* e *masterbatch pellets*); os perfis de temperatura, o perfil do parafuso (ver anexo A), assim como a frequência rotacional dos parafusos co–

rotativos, esse em função do fluxo de saída do material extrusado, já que o extrusado deveria atender as características de uma material translúcido, firme e contínuo. Além dos parâmetros já mencionados, outros parâmetros poderiam ser considerados: pressão do material fundido no *die* e o torque dos parafusos, porém devido ao baixo fluxo de entrada da matéria prima, os mesmos não foram controlados.

Após o ajuste dos parâmetros de processo, na obtenção de linhas contínuas, o material extrusado foi aproveitado a partir de dois metros (2 m) medidos desde a primeira saída do extrusado considerado apto, e limitado até dois metros (2 m) antes da linha final de corte.

Na Figura 40 é ilustrada a produção dos *pellets* padrão e *masterbatch* a partir das pré-misturas (Figura 40 A e B), dos quais filmes foram produzidos somente de amido (Figura 40 C) e de blendas de amido/quitosana (Figura 40 D). Testes preliminares mostraram que blendas com concentrações de quitosana acima de 50 g/100 g, resultaram em filmes com características indesejáveis, como alta fragilidade, baixa capacidade de compactação para formar pellets e filmes contínuos (Figura 40 E e F, respectivamente).

Figura 40 – Extrusão das pré-misturas (A), para a formação de *pellets* (B), filme de amido (C), filme obtido a partir das blendas de amido e quitosana (D), *pellets* obtidos da blenda St50/Qs50 (E) e filme obtido da blenda St50/Qs50 (F).

Fonte: Própria autoria

6.5.2 Propriedades de superfície

Como pode ser observado na Tabela 14, o ângulo de contato aumentou com o aumento da concentração de quitosana na blenda, independentemente do tipo e concentração de reforçador presente. Esse comportamento pode ser atribuído a uma maior hidrofobicidade da camada superficial da quitosana, a qual está diretamente ligada aos grupos acetila hidrofóbicos (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006; KAMPEERAPAPPUN et al., 2007). Esses resultados são comparáveis aos obtidos dos filmes produzidos pelo método de *casting*. Por outro lado, o uso de partículas para estruturar as blends alterou a rugosidade da superfície dos filmes e, conseqüentemente um aumento na sua hidrofiliabilidade (FLAKER et al., 2015). Para os filmes produzidos de blends reforçadas com nanofibras de celulose de bambu, menores valores do ângulo de contato indicam maior molhabilidade do material, devido à absorção de água pelas fibras de bambu. Resultados similares foram encontrados por outros autores, confirmando o aumento da molhabilidade de matriz polimérica estruturada com fibras (AVEROUS; BOQUILLON, 2004; SHANKAR; REDDY; RHIM, 2015; SPIRIDON et al., 2015).

Tabela 14 – Ângulo de contato e espessura dos filmes obtidos pelo método de extrusão a partir das blendas de amido e quitosana estruturadas com MMT e NFBs

Tipo de nanopartícula	Concentração (g/100 g)	Blendas	Ângulo de contato (°)		Espessura (μm)	
MMT	0	St 100 Qs 0	44,8	± 1,7 ^{cC}	657,2	± 18,9 ^{abB}
		St 75 Qs 25	72,5	± 3,3 ^{bB}	602,7	± 25,7 ^{bB}
		St 50 Qs 50	102,1	± 3,2 ^{aA}	714,6	± 37,4 ^{aB}
	0,5	St 100 Qs 0	40,0	± 3,1 ^{cC}	931,8	± 17,1 ^{aA}
		St 75 Qs 25	76,3	± 2,1 ^{bB}	617,1	± 16,5 ^{bB}
		St 50 Qs 50	102,0	± 1,1 ^{aA}	628,7	± 14,9 ^{bB}
	1,0	St 100 Qs 0	37,2	± 3,1 ^{cC}	1012	± 76,5 ^{aA}
		St 75 Qs 25	69,4	± 6,5 ^{bB}	748,8	± 21,3 ^{bB}
		St 50 Qs 50	96,4	± 3,0 ^{aA}	655,9	± 18,7 ^{bB}
NFBs	0	St 100 Qs 0	44,8	± 1,7 ^{cD}	657,2	± 18,9 ^{abBC}
		St 75 Qs 25	72,5	± 3,3 ^{bC}	602,7	± 25,7 ^{bC}
		St 50 Qs 50	102,1	± 3,2 ^{aA}	714,6	± 37,4 ^{aB}
	0,5	St 100 Qs 0	32,2	± 3,3 ^{cE}	948	± 46,0 ^{aA}
		St 75 Qs 25	71,4	± 8,8 ^{bC}	604,1	± 17,4 ^{bC}
		St 50 Qs 50	88,7	± 0,6 ^{aB}	611,3	± 17,8 ^{bC}
	1,0	St 100 Qs 0	27,9	± 2,2 ^{cE}	981,3	± 62,6 ^{aA}
		St 75 Qs 25	73,1	± 5,2 ^{bC}	619	± 26,2 ^{bC}
		St 50 Qs 50	96,8	± 3,3 ^{aAB}	648,1	± 25,3 ^{bC}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna para cada concentração indicam que não há diferença significativa entre as blendas, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre as concentrações dos reforçadores para cada tipo de nanopartícula usada ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria

6.5.3 Propriedades estruturais

A estrutura cristalina típica das matérias-primas e suas mudanças nos compósitos após o processo de extrusão foram analisadas pela técnica DRX, enquanto que a microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Os picos característicos do amido de mandioca, da quitosana, nanopartículas de argila e nanofibras de celulose de bambu estão apresentados na Figura 41A, B, C e D.

Por outro lado, na Figura 42 são apresentadas as micrografias das matérias primas e dos compósitos resultantes. Por exemplo, o filme produzido da blenda St100/Qs0 (Figura 42 G) exibiu uma superfície homogênea e lisa

indicando a gelatinização do amido durante o processo de extrusão. Em contraste, o filme produzido com a maior quantidade de quitosana (St50/Qs50) exibiu modificações na sua superfície, como pode ser visto na Figura 42 H, especificamente devido à presença de flocos de quitosana que alteraram significativamente a microestrutura do compósito, sugerindo falta de solubilização e/ou fusão assim como de dispersão apesar do alto cisalhamento fornecido pelos parafusos. Observações similares foram relatadas por Bonilla et al. (2013a) avaliando o efeito do teor de quitosana na formulação de compostos à base de PLA. Os autores concluíram que o processo de extrusão permitiu a boa incorporação de quitosana na matriz, apesar da evidência de partículas de quitosana remanescentes devido à falta de fusão que alterou significativamente algumas propriedades dos filmes bem como suas propriedades mecânicas.

Figura 41 – Difrátogramas do amido de mandioca puro (A), da quitosana (B), nanopartículas de argila (C) e nanofibras de celulose de bambu (D), matérias primas em pó empregadas para produzir os filmes por extrusão.

Fonte: Própria autoria

Figura 42 – Imagens da microestrutura do amido (A), quitosana (B), da MMT (C), das NFBs (D), aglomerados de MMT na seção transversal do filme produzido da blenda St100/Qs0 (E), NFBs na seção transversal do filme produzido da blenda St100/Qs0 (F), superfície do filme produzido da blenda St100/Qs0 (G), da St50/Qs50 (H), poro presentes nas fibras de bambu (I), grânulos de quitosana esmagados sobre a superfície do filme produzido da blenda St 50/Qs 50 (J).

Fonte: Própria autoria

A amilose e a amilopectina são polissacarídeos densamente empacotados em grânulos pequenos constituindo o amido em um estado semi-cristalino com ligações inter e intra-moleculares. Os picos característicos do amido ficam em torno de $2\theta = 15,1^\circ$, $17,5^\circ$ e $22,9^\circ$. Assim a presença desses picos explica a estrutura C-padrão do amido de mandioca (CHEN et al., 2011; HUANG et al., 2007).

O pó de quitosana apresentou uma estrutura semi-cristalina com picos característicos em torno de $2\theta = 10,2^\circ$, $19,6^\circ$ e $22,0^\circ$. De acordo com Nunthanid et al. (2001) e Rhim et al. (2006), esses picos foram atribuídos a uma estrutura cristalina hidratada e à estrutura amorfa da quitosana, respectivamente. Além disso, o pico de difração em $2\theta = 10,2^\circ$ refere-se a um alto grau de desacetilação da quitosana ($\geq 85\%$). Por outro lado, os reforçadores tais como a MMT mostraram o pico característico em $2\theta = 7,2^\circ$ o qual corresponde a um espaçamento entre as camadas lamelares de $12,6 \text{ \AA}$ (d_{001}) (DÍAZ et al., 2014). E as fibras de bambu exibiram picos a $2\theta = 22,0^\circ$ e dois picos de difração sobrepostos a $2\theta = 15,7^\circ$ e $17,7^\circ$, respectivamente, os quais podem ser atribuídos à estrutura polimórfica da celulose I ou celulose nativa (CHANG et al., 2010; LU et al., 2014).

Como pode ser visto na Figura 43, os filmes obtidos a partir das misturas de amido e quitosana apresentaram alterações na cristalinidade: picos característicos a $2\theta = 7,4^\circ$, $12,9^\circ$, $19,8^\circ$ e $21,5^\circ$ foram detectados no filme produzido da blenda St100/Qs0 (Figura 43, curva A), os quais estão diretamente relacionados com a formação de novas regiões semi-cristalinas devido ao fato do glicerol intensificar o movimento molecular, enquanto o tratamento térmico induz a desordem das conformações de dupla hélice,

levando a mudança no perfil característico do amido nativo do tipo C-padrão ao tipo V_H (BERGO; SOBRAL; PRISON, 2010; LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014). Nos difratogramas B e C, correspondentes as misturas St/Qs 75/25 e 50/50, respectivamente, se observa o surgimento de um pequeno pico a $2\theta = 10,3^\circ$ e o aumento do ombro a $2\theta = 22,4^\circ$, o que sugere a presença das formas de cristal I e II, ambas atribuídas à configuração ortorrômbica da disposição molecular da quitosana (LIMA et al., 2006; LLANOS; VERCÍK; VERCÍK, 2015; YEN; MAU, 2007).

A presença dos reforçadores nas blendas levou à aparição de novos picos resultantes das interações com as cadeias moleculares dos polímeros, como indicados nas Figuras 44 e 45.

A combinação de alto cisalhamento e aquecimento pela extrusora permitiu dispersar e intercalar as camadas de MMT, o qual pode ser verificado pelo deslocamento do pico característico dos aglomerados de argila de $2\theta = 7,2^\circ$ para $2\theta = 5^\circ$ em todos os compósitos. Assim mesmo, na Figura 44 C, pode ser observado à aparição de um novo pico em torno de $2\theta = 3,8^\circ$, inferindo assim que o espaço basal das camadas de uma parte das partículas de MMT aumentou devido a uma maior intercalação das lamelas por parte das cadeias poliméricas, apresentando-se assim dois picos característicos referidos à intercalação da MMT no mesmo compósito. A não total e satisfatória esfoliação das camadas de argila também pode ser observada na micrografia E da Figura 42, em que são exibidos os aglomerados de MMT na seção transversal dos filmes após a criofratura. Resultados similares foram obtidos por Ali et al. (2011); Aouada, Mattoso e Longo, (2011), para compósitos de amido-argila.

Em contraste, os compósitos estruturados com fibras de bambu (Figura 45) não apresentaram mudanças na sua estrutura cristalina. Portanto, a ausência de picos característicos dos reforçadores nos compósitos pode ser atribuída ao aumento da região amorfa devido às interações entre as fibras de bambu e as cadeias poliméricas por ligações de hidrogênio. Esse resultado pode ser verificado na micrografia da seção transversal da blenda St75/Qs25 estruturada com fibras de bambu (1,0 g/100 g) (Figura 42F) que evidência claramente as interações sem espaços ou fissuras entre o reforçador e a matriz polimérica.

Figura 43 – Difrátograma dos filmes obtidos a partir das blendas St100/Qs0 (A), St75/Qs25 (B) e St50/Qs50 (C), sem reforçadores

Fonte: Própria autoria

Figura 44 – Difratoograma dos filmes obtidos a partir das blends St100/Qs0 (A), St75/Qs25 (B), St50/Qs50 (C) nanoestruturadas com MMT; em detalhe a região com as principais mudanças.

Fonte: Própria autoria

Figura 45 – Difratoograma dos filmes obtidos a partir das blendas St100/Qs0 (A), St75/Qs25 (B), St50/Qs50 (C) nanoestruturadas com NFBs

Fonte: Própria autoria

6.5.4 Mudanças moleculares (FTIR)

As medidas FTIR foram realizadas para identificar as possíveis interações entre o amido termoplástico e a quitosana termoplástica após a formação das blendas e os compósitos resultantes pelo método de extrusão. As bandas características dos filmes produzidos sem reforçadores pelo método de extrusão (Figura 46) têm grande semelhança com as dos filmes produzidos pelo método de *casting* (Figura 30). As bandas características, claramente observadas, são atribuídas às estruturas dos polissacarídeos localizadas em 3310 cm^{-1} (vibrações de alongamento do grupo O-H e N-H); 2927 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} (vibração de estiramento do CH_2 no anel da piranosa). Em 1647 cm^{-1}

(C=O da amida I); 1640 cm^{-1} (alongamento do O-H, nos filmes de amido) e 1576 cm^{-1} (vibração da amida II e alongamento do N-H) são para os filmes com a presença de quitosana (St75/Qs25 e St50/Qs50). A vibração em 1405 cm^{-1} (assimetria da flexão do CH e CH₂); 1372 cm^{-1} (CH₃ no grupo amida); 1330 cm^{-1} (banda da amida III); 1238 cm^{-1} (grupo C-O). A absorbância entre 1150 cm^{-1} e 900 cm^{-1} é devida a sinais de estruturação (*backbone*) (vibrações de ligações de glicosídicas, C-O e C-O-C vibrações) (AOUADA; MATTOSO; LONGO, 2013; CORAZZARI et al., 2015; PAWLAK; MUCHA, 2003; PEREIRA et al., 2011; VICENTINI et al., 2005).

Por outro lado, a MMT e as fibras de bambu usadas como reforçadores pelo método de extrusão apresentaram as mesmas bandas características das exibidas pelos filmes produzidos pelo método de *casting* e podem ser visualizados nos itens 7.1.1.3 e 7.1.2.1.3, respectivamente.

Figura 46 – Espectros FTIR dos filmes produzidos sem reforçadores (A) e daqueles produzidos das blends St100/Qs0 nanoestruturadas com NFBs (B) e MMT (C).

Fonte: Própria autoria

Na Figura 46 B, a interação das nanofibras de celulose de bambu para os filmes produzidos da blend St100/Qs0 com a concentração de 1,0 g/100 g de NFBs, é indicada por um pequeno aumento das vibrações em 1574 cm⁻¹, que representa a interação da amida I e a 1700 cm⁻¹ sendo atribuído às vibrações de estiramento dos grupos carbonilo (C=O), devido à possível presença de compostos de ácido carboxílico, cetonas ou aldeídos decorrentes da decomposição térmica das fibras celulósicas (LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014). Em contraste, o aumento da concentração de quitosana nos compósitos levou ao desaparecimento das bandas na região em torno de 1640 cm⁻¹, que pode ser atribuído às interações moleculares entre as cadeias das matrizes poliméricas e as fibras de bambu, reduzindo assim a disponibilidade das

moléculas de água diminuindo assim a vibração dessa banda (LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014).

Conforme ilustrado na Figura 46 C, as novas interações criadas entre a matriz polimérica e as partículas de MMT foram refletidas pelo desaparecimento das bandas tipicamente atribuídas a MMT. A blenda St100/Qs0 exibiu um aumento na vibração em torno da região de 1550 cm^{-1} devido à interação do Si-O da argila com as cadeias de amido e uma supressão do pico em 1700 cm^{-1} (C=O), provavelmente devido a proteção térmica gerada pelas camadas de silicato, evitando assim a decomposição térmica da matriz polimérica no processo de extrusão. As blendas St75/Qs25 e St50/Qs50 apresentaram o mesmo comportamento dos compósitos estruturados com fibras de bambu; a supressão total das bandas em torno de 1647 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} é devido à interação da matriz polimérica com as partículas de MMT, sugerindo um aumento do número de oscilações atribuídas à presença de novas ligações de hidrogênio e o deslocamento para a região da amida I (LIU et al., 2011).

6.5.5 Propriedades de barreira

A permeabilidade ao vapor (PVA) de água em filmes hidrofílicos depende tanto da difusividade como da solubilidade das moléculas de água na matriz polimérica. Quando a matriz é reforçada com nanopartículas, uma via tortuosa é formada ao longo do filme aumentando assim o comprimento do percurso de difusão da molécula de água, e conseqüentemente diminuindo a PVA dos compósitos (STAROSZCZYK et al., 2017).

Na Tabela 15 se observa que o aumento da concentração de quitosana nos filmes controle não apresentou uma diferença estatisticamente significativa

na PVA, mas pode ser observada uma tendência à diminuição dessa propriedade. Estes resultados diferem dos obtidos por Pelissari et al. (2009) que encontraram uma diminuição significativa na PVA dos filmes em função do aumento da concentração de quitosana nas blendas de amido/quitosana. Entretanto, os compósitos estruturados com MMT apresentaram uma diminuição em relação aos filmes controle, mas pode ser observado que houve um aumento da permeabilidade nos compósitos estruturados com a menor concentração de MMT em função do aumento da concentração da quitosana, sendo que esse comportamento também é evidenciado quando foi usada a maior concentração de MMT para reforçar os compósitos extrusados. Assim, o aumento da permeabilidade em função do aumento da concentração da quitosana é devido à presença de flocos de quitosana que não foram solubilizados como também não foram fundidos no processo de extrusão, gerando uma matriz pouco homogênea, a qual pode apresentar espaços vazios ao redor dos flocos permitindo assim uma passagem maior de moléculas de água através do compósito. Porém, a diminuição da PVA em cada grupo de compósitos em função do aumento da concentração de MMT é devido à formação de uma estrutura de MMT intercalada na matriz polimérica, resultando em um caminho tortuoso para a difusão assim como para a solubilidade de moléculas de água através dos compósitos (Figura 42 E). (SOTHORNVIT; RHIM; HONG, 2009; STAROSZCZYK et al., 2017; TANG; ALAVI; HERALD, 2008). Sendo que estes resultados podem ser suportados a partir das análises dos difratogramas, os quais mostram o deslocamento do pico característico da MMT de $2\theta = 7,2^\circ$ para $2\theta = 5,0^\circ$, inferindo na formação de estruturas intercaladas.

Tabela 15 – Tensão na ruptura (*TS*), alongação na ruptura (*EB*), módulo de elasticidade (*EM*) e permeabilidade ao vapor de água (*PVA*) dos compósitos obtidos pelo método de extrusão reforçados com MMT e NFBs

Blenda	Concentração dos reforçadores (g/100 g)	<i>TS</i> (MPa)						<i>EB</i> (%)						<i>EM</i> (MPa)						<i>PVA</i> (10 ⁻⁴ g mm m ⁻² h ⁻¹ Pa ⁻¹)					
		MMT			NFBs			MMT			NFBs			MMT			NFBs			MMT			NFBs		
St100/Qs0	0	1,78	±	0,26 ^{aA}	1,78	±	0,26 ^{aA}	163,96	±	5,16 ^{aA}	163,96	±	5,16 ^{aA}	7,44	±	0,69 ^{bB}	7,44	±	0,69 ^{bB}	44,40	±	5,93 ^{aA}	44,40	±	5,93 ^{aAB}
	0.5	1,63	±	0,08 ^{aA}	1,53	±	0,18 ^{bB}	150,20	±	3,76 ^{bB}	151,51	±	7,06 ^{bB}	9,41	±	1,13 ^{aA}	8,63	±	0,68 ^{aA}	18,67	±	1,99 ^{bD}	19,35	±	0,62 ^{bD}
	1.0	1,38	±	0,16 ^{bB}	1,49	±	0,12 ^{bB}	153,56	±	10,40 ^{bB}	146,27	±	4,83 ^{bB}	7,24	±	0,53 ^{bB}	9,47	±	1,24 ^{aA}	18,59	±	0,51 ^{bD}	46,16	±	1,19 ^{aA}
St75/Qs25	0	0,50	±	0,04 ^{cC}	0,50	±	0,04 ^{bC}	124,97	±	1,66 ^{bC}	124,97	±	1,66 ^{bC}	3,83	±	0,25 ^{aC}	3,83	±	0,25 ^{bD}	35,19	±	4,54 ^{aABC}	35,19	±	4,54 ^{aABC}
	0.5	0,63	±	0,05 ^{aC}	0,62	±	0,05 ^{aC}	131,38	±	2,31 ^{aC}	124,00	±	1,37 ^{bC}	3,91	±	0,41 ^{aC}	4,90	±	0,35 ^{aC}	26,87	±	5,04 ^{abBCD}	31,04	±	11,07 ^{aBCD}
	1.0	0,57	±	0,03 ^{bC}	0,57	±	0,04 ^{aC}	129,47	±	1,81 ^{aC}	129,12	±	1,09 ^{aC}	4,33	±	0,62 ^{aC}	4,24	±	0,65 ^{bCD}	22,35	±	1,28 ^{bCD}	38,91	±	3,60 ^{aAB}
St50/Qs50	0	0,18	±	0,03 ^{bD}	0,18	±	0,03 ^{bD}	115,54	±	3,08 ^{aD}	115,54	±	3,08 ^{aD}	2,15	±	0,36 ^{aD}	2,15	±	0,36 ^{bE}	37,92	±	4,02 ^{aAB}	37,92	±	4,02 ^{aABC}
	0.5	0,23	±	0,01 ^{aD}	0,23	±	0,03 ^{abD}	117,62	±	1,75 ^{aD}	117,45	±	1,30 ^{aD}	2,05	±	0,21 ^{aD}	2,47	±	0,41 ^{abE}	30,15	±	1,21 ^{bBCD}	24,08	±	3,18 ^{bCD}
	1.0	0,22	±	0,02 ^{aD}	0,24	±	0,05 ^{aD}	117,45	±	2,37 ^{aD}	117,50	±	3,85 ^{aD}	2,09	±	0,47 ^{aD}	2,74	±	0,56 ^{aE}	36,37	±	10,05 ^{aAB}	42,05	±	2,18 ^{aAB}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna para cada blenda indicam que não há diferença significativa entre as concentrações dos reforçadores, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre as concentrações dos reforçadores e as blendas poliméricas ($p > 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.
Fonte Própria autoria

Os compósitos estruturados com fibras de bambu exibiram o mesmo comportamento dos compósitos estruturados com MMT. No entanto, os valores da PVA para esses compósitos foram maiores em relação à mesma blenda reforçada com MMT. Esse comportamento é devido à natureza hidrofílica das fibras. Além disso, as fibras usadas para a obtenção dos compósitos extrusados apresentaram uma estrutura tubular e porosa facilitando assim a passagem das moléculas de água através do filme (ver Figura 42 I). Resultados similares foram reportados por Phattaraporn et al. (2010), que encontraram uma relação direta do aumento da PVA em relação à concentração de NFBs.

6.5.6 Propriedades mecânicas

As respostas dos filmes produzidos sem reforçadores e das blends de amido (St) e quitosana (Qs) nanoestruturadas ao teste de tensão uniaxial estão mostradas na Tabela 15. O aumento da concentração de quitosana diminuiu significativamente as propriedades mecânicas, independentemente do tipo e concentração das nanopartículas presentes. Esse comportamento é atribuído à presença de grânulos de quitosana esmagados que não foram fundidos e incorporados satisfatoriamente na blenda durante o processo de extrusão (Figura 42 J). Esses resultados diferem dos obtidos por Pelissari et al. (2012), que observaram que o aumento da concentração de quitosana nas blends resultou em uma melhoria das propriedades mecânicas atribuídas à formação de ligações de hidrogênio intermolecular entre grupos $-NH_2$ presentes na estrutura da quitosana e os grupos $-OH$ do amido de mandioca. Tal discrepância entre os resultados obtidos neste trabalho e os de Pelissari et al.

(2012) pode ser atribuída ao fato de que os citados autores usaram 5 g/100 g de quitosana como a maior concentração, enquanto que neste estudo foram usados 50 g/100 g de polímero.

Apesar de observar-se que os filmes produzidos a partir das blendas de amido e quitosana tiveram uma diminuição nas respostas às propriedades mecânicas em relação aos filmes controle, é possível notar que a inclusão e aumento da concentração dos reforçadores exibem uma tendência ao aumento da resposta em relação a cada tipo de blenda avaliada, mesmo que dito aumento seja pequeno. Assim a *TS* dos filmes produzidos das blendas St75/Qs25, estruturadas com 0,5 g de MMT/100 g e St50/Qs50 reforçada com 1,0 g de NFBs/100 g apresentaram um aumento da tensão na ruptura de 26 % e 33 %, enquanto que para a deformação na ruptura *EB* foi de 25 % e 13 %, respectivamente. Resultados semelhantes foram reportados por Chung et al. (2010) atribuindo que a inclusão e a boa dispersão dos reforçadores levam a um incremento na tensão dos compósitos.

De acordo com Azeredo et al. (2010); Azizi Samir et al. (2004) e Khan et al. (2012), biopolímeros reforçados com fibras aumentaram a *TS* devido ao estabelecimento de fortes ligações de hidrogênio entre o reforçador e a matriz, restringindo o movimento molecular no compósito. Na Tabela 15 uma queda acentuada na *TS* devido à presença dos grânulos de quitosana pode ser observada; em contraste, os filmes produzidos das blendas St/Qs 75/25 e 50/50 exibiram um aumento dessa propriedade após o processo de estruturação, em comparação aos produzidos das mesmas blendas, porém sem reforçadores. Mesma tendência foi observada para o módulo de elasticidade (*EM*). Resultados similares foram relatados por Tomé et al. (2013)

e Priya et al. (2014) que avaliaram a adição de nanofibras de celulose em blendas de amido/quitosana e cristais de celulose de bambu em matriz de amido, respectivamente.

6.5.7 Propriedades térmicas

A estabilidade térmica dos compósitos foi avaliada pela análise TGA sob atmosfera de ar. Os filmes produzidos sem reforçadores e os compósitos (Figura 47) apresentaram uma degradação em três etapas; a primeira ocorreu entre (50 e 150) °C e é atribuída à evaporação da água absorvida (MENDES et al., 2016). A segunda, em torno de 300 °C, corresponde à água ligada, evaporação do glicerol, degradação química e desacetilação da quitosana (LAVORGNA et al., 2010). Finalmente, a última etapa entre 400 e 700 °C pode estar associada à degradação oxidante de resíduos carbonosos correspondentes ao amido, a quitosana e as fibras (DANG; YOKSAN, 2015; JANKOVIĆ, 2013).

A degradação térmica dos reforçadores também ocorreu em três etapas e está diretamente ligada à cada composto; no caso das fibras de bambu, a decomposição da hemicelulose ocorre entre 250 – 300 °C, enquanto que a degradação térmica da celulose ocorre entre 300-400 °C e em torno de 400 °C, a degradação da lignina (LEE; WANG, 2006). Conforme discutido anteriormente, na segunda etapa ocorre a formação de resíduos carbonosos além da liberação de alguns gases como CO₂, CO, H₂O e outros compostos voláteis menores (LAVORGNA et al., 2010; MENDES et al., 2016). No caso da degradação da MMT, observa-se dois picos típicos, o primeiro em torno de 100 °C, atribuído à evaporação da água e o segundo em torno de 700 °C, atribuído à desidroxilação e à formação de óxidos (FÖLDVÁRI, 2011).

A presença da quitosana modificou significativamente a degradação térmica dos filmes. Na Figura 47B, a concentração crescente de quitosana deslocou o ponto de degradação para temperaturas menores (em torno de 300 °C) e as perdas de massa relativas ao glicerol e à evaporação da água ligada aumentaram (200 °C). Por outro lado, as alterações associadas à degradação oxidante tiveram um deslocamento positivo estabilizado em 528 °C para as blendas St50/Qs50. Alterações similares foram relatadas por Tuhin et al. (2012) que avaliaram as propriedades térmicas dos filmes de amido-quitosana obtidos por *casting* usando glicerol e óleo de mostarda em diferentes concentrações como plastificantes.

Os filmes reforçados apresentaram comportamento similar com três zonas de degradação. Os filmes St100/Qs0 (Figura 47C) estruturados com fibras de bambu exibiram um pequeno ombro em 232 °C, provavelmente associado à degradação da hemicelulose (LEE; WANG, 2006), e um deslocamento positivo estabilizado em 484 °C na terceira zona. Em contraste, as blendas St/Qs 75/25 e 50/50 (Figura 47 D e E) exibiram picos de degradação com maior intensidade na região em torno de 200 °C devido ao aumento da concentração de quitosana, confirmando que a degradação térmica dos filmes claramente não foi afetada pela presença dos reforçadores, possivelmente devido às baixas concentrações usadas.

Tabela 16 – Temperatura de fusão (T_m), Entalpia de fusão (ΔH) e temperatura de transição vítrea (T_g), dos compósitos obtidos pelo método de extrusão reforçados com MMT e NFBs

Blenda	Concentração dos reforçadores (g/100 g)	T_m (°C)		ΔH (J g ⁻¹)		T_{g1} (°C)		T_{g2} (°C)	
		MMT	NFBs	MMT	NFBs	MMT	NFBs	MMT	NFBs
St/Qs 100/0	0	56,58 ± 0,68 ^{ab}	56,58 ± 0,68 ^{aA}	1,17 ± 0,18 ^{bb}	1,17 ± 0,18 ^{bb}	69,96 ± 0,10 ^{cc}	69,96 ± 0,10 ^{bb}	145,5 ± 1,33 ^{aA}	145,5 ± 1,33 ^{aA}
	0,5	56,17 ± 0,09 ^{ab}	55,66 ± 0,04 ^{aA}	1,69 ± 0,01 ^{aA}	1,47 ± 0,12 ^{abB}	87,86 ± 6,22 ^{bb}	130,1 ± 3,85 ^{aA}	141,3 ± 0,37 ^{baB}	140,0 ± 0,75 ^{bb}
	1,0	56,41 ± 0,02 ^{ab}	55,62 ± 0,00 ^{aA}	1,16 ± 0,06 ^{bb}	1,88 ± 0,09 ^{aA}	132,1 ± 1,51 ^{aA}	128,5 ± 5,42 ^{aA}	140,5 ± 0,57 ^{bb}	140,5 ± 1,17 ^{bb}
St/Qs 75/25	0	55,19 ± 0,42 ^{bb}	55,19 ± 0,42 ^{aA}	0,05 ± 0,01 ^{bc}	0,05 ± 0,01 ^{cc}	126,4 ± 0,98 ^{aA}	126,9 ± 0,98 ^{aA}	139,3 ± 0,77 ^{ab}	139,2 ± 0,77 ^{ab}
	0,5	69,93 ± 0,84 ^{aA}	61,66 ± 10,7 ^{aA}	0,28 ± 0,08 ^{abC}	0,07 ± 0,00 ^{bc}	131,3 ± 4,94 ^{aA}	125,2 ± 2,59 ^{aA}	137,8 ± 0,23 ^{ab}	139,3 ± 0,35 ^{ab}
	1,0	69,31 ± 0,52 ^{aA}	54,33 ± 0,25 ^{aA}	0,20 ± 0,02 ^{ac}	0,13 ± 0,00 ^{ac}	128,8 ± 2,31 ^{aA}	124,9 ± 1,87 ^{aA}	137,8 ± 0,64 ^{ab}	139,9 ± 0,25 ^{ab}
St/Qs 50/50	0	54,71 ± 0,39 ^{ab}	54,71 ± 0,39 ^{aA}	0,27 ± 0,02 ^{ac}	0,27 ± 0,02 ^{ac}	128,5 ± 1,99 ^{aA}	128,5 ± 1,99 ^{aA}	138,4 ± 0,56 ^{ab}	138,4 ± 0,56 ^{ab}
	0,5	55,32 ± 1,07 ^{ab}	54,32 ± 0,08 ^{aA}	0,29 ± 0,06 ^{ac}	0,24 ± 0,04 ^{ac}	122,7 ± 9,43 ^{aA}	128,1 ± 2,86 ^{aA}	140,1 ± 2,92 ^{ab}	139,7 ± 0,97 ^{ab}
	1,0	54,40 ± 0,10 ^{ab}	54,42 ± 0,01 ^{aA}	0,30 ± 0,03 ^{ac}	0,22 ± 0,00 ^{ac}	127,3 ± 0,24 ^{aA}	132,4 ± 2,57 ^{aA}	140,2 ± 0,82 ^{ab}	138,7 ± 0,13 ^{ab}

Letras iguais minúsculas na mesma coluna para cada blenda indicam que não há diferença significativa entre as concentrações dos reforçadores, letras iguais maiúsculas indicam que não há diferença entre as concentrações dos reforçadores e as blendas poliméricas ($p>0,05$) de acordo com o teste de Tukey. Fonte: Própria autoria

Tabela 17 – Temperatura de fusão (T_m), Entalpia de fusão (ΔH) e temperatura de transição vítrea (T_g), das pre-misturas dos polímeros (premix) usadas no processo de extrusão para a obtenção dos compósitos.

Premix		T_m (°C)		ΔH (J g ⁻¹)		T_{g1} (°C)		T_{g2} (°C)	
Mistura dos polímeros	St 100	56,48 ± 0,16 ^a	4,33 ± 1,99 ^a	95,33 ± 1,02 ^a	144,43 ± 0,44 ^a				
	St 75	56,79 ± 0,09 ^a	3,85 ± 0,44 ^a	96,09 ± 0,45 ^a	138,20 ± 6,86 ^a				
	St 50	56,61 ± 0,10 ^a	3,69 ± 0,21 ^a	95,72 ± 0,21 ^a	150,49 ± 12,69 ^a				

Letras iguais minúsculas na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as concentrações dos polímeros. Fonte: Própria autoria

Figura 47 – Derivada das curvas termogravimétricas das matérias primas (A), dos filmes produzidos sem reforçadores (B), e dos filmes produzidos das blends St/Qs 100/0 (C), 75/25 (D) e 50/50 (E) estruturadas com MMT ou NFBs respectivamente.

Fonte: Própria autoria

Figura 48 – Mudanças nos termogramas no processo de obtenção dos compósitos baseados na blenda St100/Qs0

Fonte: Própria autoria

A partir das curvas do DSC, foi possível determinar as temperaturas de processamento das blendas assim como analisar as mudanças induzidas pelo processo de extrusão e pela presença dos reforçadores na matriz semi-cristalina. Na Figura 48 pode ser observado como as propriedades térmicas dos compósitos nesse caso das blendas St100/Qs0 mudaram em relação a cada etapa de processamento desde a formação da pré-mistura até o compósito final extrusado. Se observa a presença de um pico endotérmico em torno de 60 °C, o qual está relacionado à fusão do ácido esteárico presente tanto nas pré-misturas como nos compósitos. De acordo com Sarı, Biçer, e

Karaipekli, (2009) o pico de fusão do ácido esteárico está em torno de 68,9 °C sendo que, o possível deslocamento do ponto de fusão do ácido presente nas amostras é devido a interação dos componentes na formação dos filmes. Por outro lado, pode ser observado como a entalpia referente ao pico de fusão do ácido esteárico diminui em função de cada uma das etapas do processamento dos compósitos inferindo-se assim a sua função de protetor térmico dos biopolímeros.

Na Tabela 16, podem ser encontradas as temperaturas de fusão do ácido esteárico assim como a sua respectiva entalpia e as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos compósitos, enquanto que na Tabela 17 são mostrados os perfis térmicos das pré-misturas usadas como matriz dos compósitos. Primeiramente pode-se observar que não houve diferenças estatisticamente significativas nos perfis de temperatura assim como nas entalpias de fusão das pré-misturas dos componentes (Tabela 17). Em contraste, houve uma diminuição na entalpia de fusão do ácido esteárico dos compósitos em relação à entalpia das pré-misturas o que é devido ao processamento térmico aplicado para obter os compósitos. Seguidamente, houve uma diminuição da entalpia em cada um dos grupos de blendas em função do incremento da concentração de quitosana o que pode ser atribuído à interação do ácido esteárico com as matrizes diminuindo assim a degradação térmica dos polímeros durante o processo de extrusão. Em relação às temperaturas de transição vítrea foi evidenciado um deslocamento positivo com incremento na T_{g1} obtida, isso quando se faz a comparação entre as pré-misturas e os compósitos extrusados; dito comportamento pode ser explicado devido a que os compósitos termoplásticos obtidos apresentam fortes ligações

de hidrogênio inter e intra molecular entre os reforçadores e a matriz polimérica restringindo assim os movimentos moleculares (AZEREDO et al., 2010; LI; ZHOU; ZHANG, 2009; XU; REN; HANNA, 2006). Porém, observasse que a T_g obtida não apresenta valores muito diferentes entre as pré-misturas e os compósitos extrusados já que esse ponto pode ser inferido como o ponto de começo do processo de fusão das matrizes poliméricas permitindo-se obter os termoplásticos extrusados.

A tendência do aumento da T_g em função da alta concentração de quitosana pode ser devido ao fato desta apresentar uma temperatura de transição vítrea em torno de 200 °C (SAKURAI; MAEGAWA; TAKAHASHI, 2000; SUYATMA et al., 2005) a qual exibe porções mais cristalinas do que o amido. Além disso, os grupos amina protonados das moléculas de quitosana, conferem certa afinidade por moléculas de água, aumentando assim a temperatura de transição vítrea (MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010).

7 CONCLUSÕES

A combinação de processos de dispersão (agitação de alta energia e ultrassom) resultou em uma técnica satisfatória para obter partículas de argila com tamanhos médios na faixa da escala nanométrica, e assim obter compósitos nanoestruturados.

Houve uma adequada interação dos polímeros e as nanopartículas usadas, já que foi possível evidenciar a partir das técnicas de caracterização a intercalação dos polímeros entre as camadas das nanopartículas de argila e fortes ligações com as fibras de bambu.

No processo de nanoestruturação dos compósitos foi possível obter blendas a partir das concentrações estabelecidas para as nanopartículas e as concentrações dos filmes pelo método de *casting*, sendo que a quitosana apresentou uma sensibilidade maior ao processo de nanoestruturação em comparação ao amido, confirmadas com os resultados obtidos nas propriedades mecânicas e as mudanças na cristalinidade, além das mudanças moleculares e morfológicas.

A resistência à tração dos filmes de quitosana nanoestruturados com nanopartículas de argila ou bambu diminuiu enquanto esta propriedade aumentou em filmes à base de amido. Em contraste, a elongação à ruptura teve um aumento nos dois compósitos. Como foi evidenciado pela caracterização estrutural dos compósitos, assim como pelas análises de cristalinidade e interações moleculares, foi estabelecida uma satisfatória interação entre a matriz polimérica e as nanopartículas por interação das ligações de hidrogênio e uma dispersão aceitável das nanopartículas. Por outro

lado, a morfologia da superfície dos compósitos mostrou um incremento nos aglomerados em função da concentração das nanopartículas.

A obtenção de filmes estruturados com nanopartículas de argila ou nanofibras de celulose de bambu foi possível devido aos componentes serem miscíveis entre si e gerarem uma matriz polimérica com características diferenciadas. Por outro lado, a mistura dos polímeros de amido e quitosana para obter uma blenda com características melhoradas em relação aos polímeros separados foi uma técnica satisfatória e de baixo custo que permitiu melhorar as características de hidrofiliabilidade do amido, já que houve uma boa interação entre os polímeros. Adicionalmente, as blends estruturadas com nanopartículas apresentaram permeabilidades baixas ao vapor de água em relação ao publicado na literatura, por isso se trata um material promissor para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis para seu uso na indústria de alimentos.

A topografia dos filmes apresentou mudanças significativas em função da concentração das matrizes poliméricas e das nanopartículas, as quais influenciaram significativamente em algumas propriedades como a hidrofiliabilidade superficial das blends que foi analisada pelo ângulo de contato.

Nesta pesquisa, a inclusão de nanopartículas de argila ou fibras de bambu como reforçadores não afetou a estabilidade térmica das blends de forma significativa devido à baixa concentração usada.

As condições de processamento avaliadas no processo de extrusão permitiram uma boa dispersão dos reforçadores nas blends, permitindo obter um compósito intercalado no caso do uso dos dois reforçadores.

O processo de extrusão das blendas nanoestruturadas permitiram a obtenção de filmes com características promissoras, como uma melhoria nas propriedades mecânicas e uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água. Em relação à formulação para o uso na extrusora foi encontrado que a concentração adequada para esse processamento é de 25 g de quitosana/100 g de polímero total, pois concentrações maiores resultou em propriedades físicas precárias, além do aumento do custo de produção dos filmes.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que as blendas extrusadas e nanoestruturadas podem ser exploradas para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de fontes renováveis com aplicação em diversos setores da indústria de embalagens.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No entanto, a partir dos resultados obtidos é necessário testar novos métodos, em função de melhorar a interação entre a matriz polimérica e as nanopartículas de argila para garantir uma maior esfoliação e dispersão das lamelas na matriz.

A adição do plastificante no final do processo de casting deve ser considerada, com a finalidade de diminuir a interação do plastificante com as nanopartículas e, conseqüentemente, evitar os aglomerados, promovendo as interações polímero-nanopartícula e causando a esfoliação da mesma.

Além disso, explorar concentrações maiores de reforçadores assim como a quitosana em uma concentração que não exceda a de 25 g/100 g de polímero, no processo de extrusão.

ANEXO

REFERÊNCIAS

- AASHRANTH, B. et al. A new critical point on the stress-strain curve: Delineation of dynamic recrystallization from grain growth. **Materials and Design**, Surrey, v. 116, p. 495–503, 15 Feb. 2017.
- ABDOU, E. S.; EL-HENNAWI, H. M.; AHMED, K. A. Preparation of novel chitosan-starch blends as thickening agent and their application in textile printing. **Journal of Chemistry**, Cairo, v. 2013, 2013.
- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Bamboo fibre reinforced biocomposites: a review. **Materials and Design**, Surrey, v. 42, p. 353–368, dez. 2012.
- ABEYKOON, C. et al. A review and evaluation of melt temperature sensors for polymer extrusion. **Sensors and Actuators, A: Physical**, Lausanne, v. 182, p. 16–27, Aug. 2012.
- ABEYKOON, C. et al. Investigation of the process energy demand in polymer extrusion: a brief review and an experimental study. **Applied Energy**, London, v. 136, p. 726–737, 2014.
- AGUZZI, C. et al. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 36, n. 1–3, p. 22–36, 2007.
- AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: review. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 43, n. 6, p. 837–842, July 2010.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, n. 2, p. 557–565, 2008.
- ALI, S. S. et al. Structure and physical properties of starch/poly vinyl alcohol/sodium montmorillonite nanocomposite films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 59, n. 23, p. 12384–12395, 2011.
- ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A. A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 46, n. 1, p. 1–5, 2010.
- ALVAREZ, V. et al. Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. **Polymer Engineering and Science**, Stanford, v. 44, n. 10, p. 1907–1914, 2004.
- ALVAREZ, V.; KENNY, J.; VÁZQUEZ, A. Creep behavior of biocomposites based on sisal fiber reinforced cellulose derivatives/starch blends. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 25, n. 3, p. 280–288, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D523 - Standard Test Method for Specular Gloss**. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D7251 - Standard Specification for Color and Appearance Retention of Variegated Color Plastic.** West Conshohocken, PA, ASTM International, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D5725 - Standard Test Method for Surface Wettability and Absorbency of Sheeted Materials Using an Automated Contact Angle Tester.** West Conshohocken, PA, ASTM International, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D882 - Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.** West Conshohocken, PA, ASTM International, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM E96/E96M - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.** West Conshohocken, PA, ASTM International, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM F1927 - Standard test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector.** West Conshohocken, PA, ASTM International, 2014.

ANÍBAL, A. et al. Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 3, p. 208–218, 2012.

ANIRUDHAN, T. S.; GOPAL, S. S.; SANDEEP, S. Synthesis and characterization of montmorillonite/N-(carboxyacyl) chitosan coated magnetic particle nanocomposites for controlled delivery of paracetamol. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 88–89, p. 151–158, 2014.

AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; LONGO, E. New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch-montmorillonite nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 34, n. 3, p. 1502–1508, 2011.

AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; LONGO, E. Enhanced bulk and superficial hydrophobicities of starch-based bionanocomposites by addition of clay. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 50, p. 449–455, 2013.

ARMENTANO, I. et al. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 95, n. 11, p. 2126–2146, 1 Nov. 2010.

ARORA, A.; PADUA, G. W. Review: nanocomposites in food packaging. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 75, n. 1, p. 43–49, 2010.

- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, n. 2, p. 111–122, jun. 2004.
- AZEREDO, H. M. C. et al. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 74, n. 5, p. N31–N35, June 2009.
- AZEREDO, H. M. C. et al. Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading and plasticizer content. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 75, n. 1, p. 1–7, 2010.
- AZIZI SAMIR, M. A. S. et al. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, Guilford, v. 45, n. 12, p. 4149–4157, 2004.
- AZWA, Z. N. et al. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, Surrey, v. 47, p. 424–442, 2013.
- BALNOIS, E.; DURAND-VIDAL, S.; LEVITZ, P. Probing the morphology of laponite clay colloids by atomic force microscopy. **Langmuir**, Washington, v. 19, n. 17, p. 6633–6637, 2003.
- BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 63, n. 1, p. 61–71, 2006.
- BEIGZADEH, G. S.; ESMAILI, M.; ALMASI, H. Characterization of chitosan–nanoclay bionanocomposite active films containing milk thistle extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 86, p. 613–621, 2016.
- BERGO, P. et al. Semi crystalline behaviour of cassava starch films plasticized with glycerol. **Materials Science Forum**, Aedermannsdorf, v. 636–637, p. 745–752, 2010.
- BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 21, n. 8, p. 1285–1289, 2007.
- BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A.; PRISON, J. M. Effect of glycerol on physical properties of cassava starch films. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 34, p. 401–410, 1 May 2010.
- BISWAS, S.; SATAPATHY, A. A comparative study on erosion characteristics of red mud filled bamboo-epoxy and glass-epoxy composites. **Materials and Design**, Surrey, v. 31, n. 4, p. 1752–1767, 2010.
- BITENCOURT, C. M. et al. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: antioxidant activity and physical properties of films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 40, p. 145–152, 2014.

BONILLA, J. et al. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 119, n. 2, p. 236–243, 2013a.

BONILLA, J. et al. Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 114, n. 3, p. 303–312, Feb. 2013b.

BONILLA, J. et al. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch–chitosan films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 118, n. 3, p. 271–278, 1 Oct. 2013c.

BORGES, J. G. et al. Lecithin, gelatin and hydrolyzed collagen orally disintegrating films: functional properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 86, p. 907–916, 2016.

BOURTOOM, T. Plasticizer effect on the properties of biodegradable blend from rice starch-chitosan. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, Sibgigka, v. 30, Suppl. 1, p. 149–155, 2008.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 41, n. 9, p. 1633–1641, 2008.

CAI, J. et al. Surface acetylation of bamboo cellulose: preparation and rheological properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 92, n. 1, p. 11–18, 2013.

CAO, X. et al. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **Express Polymer Letters**, Budapest, v. 2, n. 7, p. 502–510, 2008.

CARRETERO, M. I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 21, n. 3–4, p. 155–163, 2002.

CARRETERO, M. I.; POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I: excipients and medical applications. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 73–80, 2009.

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

CASTILLO, L. et al. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 95, n. 2, p. 664–674, 2013.

CAZÓN, P. et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: a review. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 68, p. 136–148, 1 jul. 2017.

CERQUEIRA, M. A. et al. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films – a comparative study. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 175–184, May 2012.

CHANG, P. R. et al. Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 2, p. 301–305, 2010.

CHEN, P.; ZHANG, L. Interaction and properties of highly exfoliated soy protein/montmorillonite nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington, v. 7, n. 6, p. 1700–1706, 2006.

CHEN, Y. et al. Pea starch-based composite films with pea hull fibers and pea hull fiber-derived nanowhiskers. **Polymer Engineering and Science**, Stanford, v. 47, p. 369–378, 2009.

CHEN, Y. et al. Structural changes of cassava starch granules hydrolyzed by a mixture of α -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 85, n. 1, p. 272–275, 2011.

CHOO, K. et al. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-chitosan composite films reinforced with cellulose nanofiber. **Materials**, Basel, v. 9, n. 8, p. 644, 2016.

CHOUDHARI, S. K.; KARIDURAGANAVAR, M. Y. Development of novel composite membranes using quaternized chitosan and Na⁺-MMT clay for the pervaporation dehydration of isopropanol. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 338, n. 1, p. 111–120, 2009.

CHUNG, Y. L. et al. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 2, p. 391–396, 2010.

CORAZZARI, I. et al. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: thermal degradation and water adsorption capacity. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 112, p. 1–9, 2015.

CORREIA, V. D. C. **Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias**. 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

CORREIA, V. C. et al. Macro, micro and nano scale bamboo fiber as a potential reinforcement for composites. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NON-CONVENTIONAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES, 15., 2014, Pirassununga, SP. 15th NOCMAT 2014 Brasil. Pirassununga, SP: FZEA/USP, ABMTENC, 2014.

CORREIA, V. C. **Produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu para nanoreforço de compósitos cimentícios.**

2015. 166 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

CROISIER, F.; JÉRÔME, C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. **European Polymer Journal**, New York, v. 49, n. 4, p. 780–792, Apr. 2013.

CUQ, B. et al. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 61, n. 3, p. 580–584, May 1996.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 75, n. 1, p. 1–9, 1998.

DANG, K. M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 115, p. 575–581, 2015.

DASH, M. et al. Chitosan—a versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 36, n. 8, p. 981–1014, Aug. 2011.

DEL HOYO, C. Layered double hydroxides and human health: an overview. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 36, n. 1–3, p. 103–121, 2007.

DENG, J. et al. Energy monitoring and quality control of a single screw extruder. **Applied Energy**, London, v. 113, p. 1775–1785, 2014.

DÍAZ, A. et al. Preparation of micro-molded exfoliated clay nanocomposites by means of ultrasonic technology. **Journal of Polymer Research**, Taipei, v. 21, n. 11, p. 584, 2014.

DONG, Y.; FENG, S. S. Poly(D,L-lactide-co-glycolide)/montmorillonite nanoparticles for oral delivery of anticancer drugs. **Biomaterials**, Guildford, v. 26, n. 30, p. 6068–6076, 2005.

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 363, n. 1, p. 1–24, 2011.

DUTTA, P. K. et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chemistry**, London, v. 114, n. 4, p. 1173–1182, June 2009.

DUTTA, P. K.; DUTTA, J.; TRIPATHI, V. S. Chitin and chitosan: chemistry, properties and applications. **Journal of Scientific and Industrial Research**, New Delhi, v. 63, p. 20–31, Jan. 2004.

- EL MIRI, N. et al. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 129, p. 156–167, 2015.
- ELLIS, R. P. et al. Starch production and industrial use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, New York, v. 77, n. 3, p. 289–311, 1998.
- EPURE, V. et al. Structure and properties of glycerol-plasticized chitosan obtained by mechanical kneading. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 2, p. 947–952, 2011.
- EZQUERRO, C. S. et al. Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 111, p. 1–9, 2015.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **FAOStats – crops**. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>>. Acesso em: 22 jun. 2015.
- FERNANDES, S. C. M. et al. Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, n. 2, p. 394–401, 2010.
- FLAKER, C. H. C. et al. Gelatin-based nanocomposite films: a study on montmorillonite dispersion methods and concentration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 167, p. 65–70, 2015.
- FÖLDVÁRI, M. **Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011. (Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, v. 213).
- FRONE, A. N. et al. Thermal properties of water-resistant starch - polyvinyl alcohol films modified with cellulose nanofibers. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 121, p. 385–397, 2015.
- FU, X.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 42, n. 1, p. 12–15, 2000.
- GARCIA, M. A; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. **Starch/Staerke**, Weinheim, v. 52, n. 4, p. 118–124, 2000.
- GENG, X.; KWON, O.-H.; JANG, J. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. **Biomaterials**, Guildford, v. 26, n. 27, p. 5427–32, Sept. 2005.
- GHASEMLOU, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 98, n. 1, p. 1117–1126, 2013.

GIANNAKAS, A. et al. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 108, p. 103–111, 2014.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 57, n. 1, p. 190–195, Jan. 1992.

GROMBONE-GUARATINI, M. T.; NASCIMENTO, A. A.; SANTOS-GONÇALVES, A. P. Flowering and fruiting of *Aulonemia aristulata*: a gynomonoecious woody bamboo species from Atlantic Forest in Brazil. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 34, n. 1, p. 135–140, 2011.

GUIMARÃES, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 70, p. 72–83, 2015.

GÜNISTER, E. et al. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 67, n. 3, p. 358–365, 2007.

HE, H. et al. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 48, n. 1–2, p. 67–72, 2010.

HEJAZI, R.; AMIJI, M. Chitosan-based gastrointestinal delivery systems. **Journal of Controlled Release**, v. 89, n. 2, p. 151–65, 29 Apr. 2003.

HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, New York, v. 49, n. 4, p. 950–956, 2013.

HRACHOVÁ, J.; KOMADEL, P.; FAJNOR, V. Š. The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 61, n. 16, p. 3361–3365, June 2007.

HUANG, X.; NETRAVALI, A. Biodegradable green composites made using bamboo micro/nano-fibrils and chemically modified soy protein resin. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 7–8, p. 1009–1015, 2009.

HUANG, Y. et al. In vitro characterization of chitosan-gelatin scaffolds for tissue engineering. **Biomaterials**, Guilford, v. 26, n. 36, p. 7616–27, Dec. 2005.

HUANG, Z. et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 68, n. 1, p. 128–135, 1 Mar. 2007.

IBRAHIM, B. A.; KADUM, K. M. Influence of polymer blending on mechanical and thermal properties. **Modern Applied Science**, Toronto, v. 4, n. 9, p. 157–161, 2010.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, New York, v. 49, n. 6, p. 1215–1233, 2013.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 76, n. 11, p. 1985–2007, 2004.

IYER, S.; MATTINSON, D. S.; FELLMAN, J. K. Study of the early events leading to cassava root postharvest deterioration. **Tropical Plant Biology**, New York, v. 3, n. 3, p. 151–165, 2010.

JALALVANDI, E. et al. Effects of montmorillonite (MMT) on morphological, tensile, physical barrier properties and biodegradability of polylactic acid/starch/MMT nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, Lancaster, v. 28, n. 4, p. 496–509, 2015. First published May 20, 2013.

JANKOVIĆ, B. Thermal characterization and detailed kinetic analysis of Cassava starch thermo-oxidative degradation. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 95, n. 2, p. 621–629, June 2013.

JAYASEKARA, R. et al. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, Barking, v. 23, n. 1, p. 17–27, 2004.

JIMÉNEZ, A. et al. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 26, n. 1, p. 302–310, 2012.

JO, B.-W.; PARK, S.-K.; KIM, D.-K. Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete. **Construction and Building Materials**, Reigate, v. 22, n. 1, p. 14–20, 1 Jan. 2008.

JORGE, M. F. C. **Caracterização de filmes nanocompósitos biodegradáveis a base de gelatina produzidos com um aplicador automático de filmes**. 2012. 159 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

KAMPEERAPAPPUN, P. et al. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 67, n. 2, p. 155–163, 2007.

KAMPEERAPAPPUN, P.; SRIKULKIT, K.; PENTRAKON, D. Preparation of cassava starch/ montmorillonite nanocomposite film. **Journal of Scientific Research, Chulalongkorn University**, Bangkok, v. 29, n. 2, p. 183–197, 2004.

KATTI, K. S.; KATTI, D. R.; DASH, R. Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering. **Biomedical Materials**, Bristol, v. 3, n. 3, p. 34122, 2008.

KE, Z.; YONGPING, B. Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 59, n. 27, p. 3348–3351, 2005.

KHAN, A. et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 90, n. 4, p. 1601–1608, 2012.

LAFARGUE, D.; LOURDIN, D.; DOUBLIER, J. L. Film-forming properties of a modified starch/k-carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 70, n. 1, p. 101–111, 2007.

LAGALY, G. Colloid clay science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). **Developments in clay science**, v. 1. New York, Elsevier, 2006. p. 141–245.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay mineral organic interactions. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). **Developments in clay science**, v. 1. New York, Elsevier, 2006. p. 309–377.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 100–102, p. 105–128, 2003.

LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LAVORGNA, M. et al. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 82, n. 2, p. 291–298, 2010.

LEE, S.-H.; WANG, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 80–91, Jan. 2006.

LERTSUTTHIWONG, P. et al. Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan-montmorillonite. **Progress in Natural Science: Materials International**, Beijing, v. 22, n. 5, p. 502–508, 2012.

LI, Q.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. **Journal of Polymer**

Science Part B: Polymer Physics, Hoboken, v. 47, n. 11, p. 1069–1077, 1 June 2009.

LIMA, C. G. A. et al. DC conductivity and dielectric permittivity of collagen–chitosan films. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 99, n. 2–3, p. 284–288, Oct. 2006.

LIU, D. et al. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. **Bioresource Technology**, Barking, v. 101, n. 7, p. 2529–2536, 2010.

LIU, H. et al. Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: a XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 4, p. 1591–1597, 2011.

LIU, H. et al. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amyllose) starch-chitosan films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 116, n. 2, p. 588–597, 2013.

LIU, X.; WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. **Polymer**, Guildford, v. 42, n. 25, p. 10013–10019, 2001.

LLANOS, J. H. R. **Propriedades físicas de filmes de quitosana dopados como condutores iônicos**. 2014. 111 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

LLANOS, J. R.; VERCİK, L.; VERCİK, A. Physical properties of chitosan films obtained after neutralization of polycation by slow drip method. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, Irvine, v. 6, p. 276–291, 2015.

LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G. et al. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: part II - structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 102, p. 576–583, 2014.

LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A.; ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 73, n. 4, p. 573–581, 2008.

LU, T. et al. Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly (lactic acid) composites. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 62, p. 191–197, 2014.

MAJDZADEH-ARDAKANI, K.; NAVARCHIAN, A. H.; SADEGHI, F. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 3, p. 547–554, 2010.

MARCUZZO, E. et al. Effect of ultrasound treatment on properties of gluten-based film. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 11, n. 3, p. 451–457, 2010.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Chitosan composite films: thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 82, n. 2, p. 305–315, Sept. 2010.

MATET, M. et al. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 117, p. 177–184, 2015.

MATHEW, S.; ABRAHAM, T. E. Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 22, n. 5, p. 826–835, 2008.

MEI, J. et al. Characterization of edible starch–chitosan film and its application in the storage of Mongolian cheese. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 57, p. 17–21, 2013.

MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on cornstarch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 137, p. 452–458, 2016.

MERCEDES, J. R. **Guía técnica cultivo del bambú**. Santo Domingo, República Dominicana: CEDAF, 2006.

MOKHOTHU, T. H.; JOHN, M. J. Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 131, p. 337–354, Oct. 2015.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 33, n. 3, p. 605–610, 2011.

MÜLLER, P.; KAPIN, É.; FEKETE, E. Effects of preparation methods on the structure and mechanical properties of wet conditioned starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 113, p. 569–576, 2014.

NITAYAPHAT, W. et al. Mechanical properties of chitosan/bamboo charcoal composite films made with normal and surface oxidized charcoal. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 78, n. 3, p. 444–448, 2009.

NUNTHANID, J. et al. Physical properties and molecular behavior of chitosan films. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, Philadelphia, v. 27, n. 2, p. 143–157, 22 Jan. 2001.

PANAITESCU, D. M. et al. Influence of storage conditions on starch/PVA films containing cellulose nanofibers. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 70, p. 170–177, 2015.

- PANDEY, J. K.; SINGH, R. P. Green nanocomposites from renewable resources: effect of plasticizer on the structure and material properties of clay-filled starch. **Starch/Staerke**, Weinheim, v. 57, n. 1, p. 8–15, 2005.
- PARAMESWARANPILLAI, J.; THOMAS, S.; GROHENS, Y. **Polymer blends: state of the art, new challenges, and opportunities**. In: Thomas, S.; Grohens, Y.; Jyotishkumar, P. (Eds.) Characterization of polymer blends: miscibility, morphology, and interfaces. S.l.: Wiley-VCH Verlag, 2014. p. 1-5.
- PAWLAK, A.; MUCHA, M. Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 396, n. 1–2, p. 153–166, 2003.
- PELISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, p. 7499–7504, 2009.
- PELISSARI, F. M. et al. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch-chitosan blown films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 108, n. 2, p. 262–267, 2012.
- PEREIRA, A. G. B. et al. Effect of starch type on miscibility in poly(ethylene oxide) (PEO)/starch blends and cytotoxicity assays. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 31, n. 2, p. 443–451, 2011.
- PERESSINI, D. et al. Starch-methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 59, n. 1, p. 25–32, Aug. 2003.
- PEROTTI, G. F. et al. Biopolymer-clay nanocomposites: Cassava starch and synthetic clay cast films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 320–330, 2014.
- PHAM, H.; NGUYEN, Q. P. Effect of silica nanoparticles on clay swelling and aqueous stability of nanoparticle dispersions. **Journal of Nanoparticle Research**, Dordrecht, v. 16, n. 1, p. 2137–2148, 2014.
- PHATTARAPORN, T. et al. Characteristics and properties of rice starch films reinforced with palm pressed fibers. **International Food Research Journal**, Serdang, v. 17, p. 535–547, 2010.
- PHONG, N. T. et al. Enhancement of mechanical properties of carbon fabric/epoxy composites using micro/nano-sized bamboo fibrils. **Materials and Design**, Surrey, v. 47, p. 624–632, May 2013.
- POLING, B. E. et al. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2007.
- POLNAYA, F. J. et al. Properties of biodegradable films from hydroxypropyl sago starches. **Asian Journal of Food and Agro-Industry**, Songkhala, v. 5, n. 3, p. 183–192, 2012.

- PRIYA, B. et al. Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 109, p. 171–179, Aug. 2014.
- QIN, Y. Y. et al. Physio-mechanical properties of an active chitosan film incorporated with montmorillonite and natural antioxidants extracted from pomegranate rind. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 52, n. 3, p. 1471–1479, 2015.
- QUIROZ-CASTILLO, J. M. et al. Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 101, n. 1, p. 1094–1100, 2014.
- RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. Munich: Hanser, 2001.
- RAVI KUMAR, M. N. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, Tokyo, v. 46, n. 1, p. 1–27, Nov. 2000.
- RAY, A. K. et al. Bamboo - a functionally graded composite-correlation between microstructure and mechanical strength. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 40, n. 19, p. 5249–5253, 2005.
- RAY, S. S. et al. Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material. **Nano Letters**, Washington, v. 2, n. 10, p. 1093–1096, 2002.
- RHIM, J. W. et al. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 16, p. 5814–5822, 2006.
- RHIM, J. W.; HONG, S. I.; HA, C. S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 42, n. 2, p. 612–617, 2009.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 31, n. 7, p. 603–632, July 2006.
- RIOS, P. et al. The effect of polymer surface on the wetting and adhesion. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Zeist, v. 21, n. 3, p. 227–241, 2007.
- RUBILAR, J. F. et al. Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 115, n. 4, p. 466–474, Apr. 2013.
- RYTWO, G. et al. Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 36, n. 1–3, p. 182–190, 2007.

SAKURAI, K.; MAEGAWA, T.; TAKAHASHI, T. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends. **Polymer**, Guildford, v. 41, n. 19, p. 7051–7056, Sept. 2000.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L. et al. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 82, n. 2, p. 277–283, 2010.

SANKALIA, M. G. et al. Reversed chitosan-alginate polyelectrolyte complex for stability improvement of alpha-amylase: optimization and physicochemical characterization. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Stuttgart, 65, n. 2, p. 215–32, fev. 2007.

SANTOS, H. et al. Physical properties of chitosan pellets produced by extrusion-spheronisation: influence of formulation variables. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 246, n. 1–2, p. 153–169, 2002.

SARI, A., BIÇER, A., & KARAIPEKLI, A. Synthesis, characterization, thermal properties of a series of stearic acid esters as novel solid–liquid phase change materials. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 63, p. 1213–1216, Mar, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - an overview. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SENCADAS, V. et al. Physical-chemical properties of cross-linked chitosan electrospun fiber mats. **Polymer Testing**, Barking, v. 31, n. 8, p. 1062–1069, Dec. 2012.

SHAH, U. et al. A review of the recent advances in starch as active and nanocomposite packaging films. **Cogent Food and Agriculture**, Abingdon, v. 1, n. 1, 14 Dec. 2015.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J. K. V.; JEON, Y.-J. Food applications of chitin and chitosans. **Trends in Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 10, n. 2, p. 37–51, Feb. 1999.

SHANKAR, S.; REDDY, J. P.; RHIM, J.-W. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 81, p. 267–273, Nov. 2015.

SHEN, X. L. et al. Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 24, n. 4, p. 285–290, 2010.

SHI, A. M. et al. Characterization of starch films containing starch nanoparticles. Part 2: viscoelasticity and creep properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 96, n. 2, p. 602–610, 2013.

SHOGREN, R. L.; FANTA, G. F.; DOANE, W. M. Development of starch based plastics - a reexamination of selected polymer systems in historical perspective. **Starch - Stärke**, Weinheim, v. 45, n. 8, p. 276–280, 1993.

SILVA-PEREIRA, M. C. et al. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 61, n. 1, p. 258–262, 2015.

SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 36, n. 12, p. 1766–1782, dez. 2011.

SINHA RAY, S. et al. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2 - concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. **Polymer**, Guidford, v. 44, n. 3, p. 857–866, 2002.

SIONKOWSKA, A.; PŁANECKA, A. Surface properties of thin films based on the mixtures of chitosan and silk fibroin. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 186, p. 157–162, Oct. 2013.

SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.

SIRIPATRAWAN, U.; HARTE, B. R. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 24, n. 8, p. 770–775, 2010.

SMITH, A. M. The biosynthesis of starch granules. **Biomacromolecules**, Washington, v. 2, n. 2, p. 335–341, 2001.

SOBRAL, P. J. A et al. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 15, n. 4–6, p. 423–432, 2001.

SONI, B. et al. Transparent bionanocomposite films based on chitosan and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers with enhanced mechanical and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 151, p. 779–789, 2016.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 18, n. 2, p. 84–95, Feb. 2007.

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**, Essex, v. 91, n. 3, p. 468–473, Apr. 2009.

SOUZA, A. C. et al. Cassava starch biodegradable films: influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass

transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 110–117, 2012.

SOUZA, A. C. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável ativa a base de fécula de mandioca e agentes antimicrobianos naturais**. 2011. 136 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SPIRIDON, I. et al. Evaluation of PLA–lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 69, p. 342–349, Feb. 2015.

STAROSZCZYK, H. et al. Clay-filled starch films. Part I: effect of clay kind and glycerol concentration on functional properties of composites. **Starch - Stärke**, Weinheim, v. 69, n. 1–2, p. 1500325, 1 Jan. 2017.

STECKEL, H.; MINDERMAN-NOGLY, F. Production of chitosan pellets by extrusion/spheronization. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Stuttgart, v. 57, n. 1, p. 107–114, 2004.

STRNAD, S.; SAUPERL, O.; FRAS-ZEMLJIC, L. cellulose fibres functionalised by chitosan: characterization and application. In: Elnashar, M. (Ed.) **Biopolymers**. S.l.: InTech, 2010. p. 181–200. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/biopolymers/cellulose-fibres-functionalised-by-chitosan-characterization-and-application>> . Acesso em: 30 Jun. 2016

SUYATMA, N. et al. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 10, p. 3950–397, 2005.

SWEEDMAN, M. C. et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 92, n. 1, p. 905–920, 2013.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. Barrier and mechanical properties of starch-clay nanocomposite films. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 85, n. 3, p. 433–439, 2008.

TEIXEIRA, E. D. M. et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 78, n. 3, p. 422–431, 2009.

TEIXEIRA, E. D. M. et al. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 37, n. 1, p. 61–68, 2012.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 14, n. 3, p. 71–78, 2003.

TOMAK, E. D. et al. An FT-IR study of the changes in chemical composition of bamboo degraded by brown-rot fungi. **International Biodeterioration and Biodegradation**, Barking, v. 85, p. 131–138, 2013.

TOMÉ, L. C. et al. The role of nanocellulose fibers, starch and chitosan on multipolysaccharide based films. **Cellulose**, London, v. 20, n. 4, p. 1807–1818, 31 Aug. 2013.

TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, n. 3, p. 711–716, 2010.

TUHIN, M. O. et al. Modification of mechanical and thermal property of chitosan–starch blend films. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 81, n. 10, p. 1659–1668, Oct. 2012.

UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA, H. A critical review on cellulose: from fundamental to an approach on sensor technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 41, p. 402–412, 2015.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 14, n. 4, p. 161–198, 1999.

VALDERRAMA, B. N.; ALGECIRA, E. N. A.; ALBARACÍN, H. W. Efeito do armazenamento sobre a cor de filmes de quitosana. **Polímeros**, São Carlos, v. 26, n. esp., p. 25–36, 2016.

VARMA, R. S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. **Tetrahedron**, Oxford, v. 58, n. 7, p. 1235–1255, 2002.

VÁSCONEZ, M. B. et al. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings. **Food Research International**, Barking, v. 42, n. 7, p. 762–769, 2009.

VERSINO, F.; GARCÍA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with natural fibrous filler. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 58, p. 305–314, 2014.

VICENTINI, N. M. et al. Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra. **Spectroscopy Letters**, New York, v. 38, n. 6, p. 749–767, 2005.

VILLALOBOS, R. et al. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 19, n. 1, p. 53–61, 2005.

VISERAS, C. et al. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 36, n. 1–3, p. 37–50, 2007.

WAN, C. et al. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, Barking, v. 22, n. 4, p. 453–461, 2003.

WAN, Y. et al. Chitosan-based solid electrolyte composite membranes: I: preparation and characterization. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 280, n. 1–2, p. 666–674, Sept. 2006.

WANG, K. H. et al. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 24, p. 9819–9826, 2001.

WANG, L.; WANG, A. adsorption characteristics of congo red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 979–985, 2007.

WOEHL, M. A. et al. Bionanocomposites of thermoplastic starch reinforced with bacterial cellulose nanofibres: effect of enzymatic treatment on mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 80, n. 3, p. 866–873, 2010.

WU, T.; XIE, T.; YANG, G. Preparation and characterization of poly(ϵ -caprolactone)/Na⁺-MMT nanocomposites. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 45, n. 3, p. 105–110, 2009.

WU, Y. et al. Chitosan nanoparticles as a novel delivery system for ammonium glycyrrhizinate. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 295, n. 1–2, p. 235–45, 13 May 2005.

XU, Y.; REN, X.; HANNA, M. A. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 4, p. 1684–1691, 2006.

XU, Y. X. et al. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 21, n. 2, p. 185–192, Mar. 2005.

YANG, Y. et al. Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods. **Polymer**, Guildford, v. 40, n. 15, p. 4407–4414, 1999.

YEN, M. T.; MAU, J. L. Physico-chemical characterization of fungal chitosan from shiitake stipes. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 40, n. 3, p. 472–479, 2007.

YILMAZ, O. et al. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: effect of clay types. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 49, n. 3, p. 288–297, 2010.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 31, n. 6, p. 576–602, 2006.

ZAVAREZE, E. D. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 2, p. 317–328, 2011.

ZHANG, Z. et al. Synthesis of reduced graphene oxide-montmorillonite nanocomposite and its application in hexavalent chromium removal from aqueous solutions. **Royal Society of Chemistry Advances**, Cambridge, v. 5, n. 59, p. 47408–47417, 2015.

ZHONG, Q. P.; XIA, W. S. Physicochemical properties of edible and preservative films from chitosan/cassava starch/gelatin blend plasticized with glycerol. **Food Technology and Biotechnology**, Zagreb, v. 46, n. 3, p. 262–269, 2008.

ZHOU, M. et al. Starch/chitosan films reinforced with polydopamine modified MMT: effects of dopamine concentration. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 61, p. 678–684, 2016.