



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



---

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE TALCO NA  
SORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE  
MILHO**

Felipe Stefanowski Kerpen  
141376

Orientadora: Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Junho de 2014

**INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE TALCO NA  
SORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE  
MILHO**

Trabalho de  
conclusão de curso  
apresentado em Junho de  
2014, para obtenção do grau  
de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de deixar registrado meus profundos agradecimentos ao departamento de Engenharia Química da Universidade Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca/AR e seu corpo de pesquisadores, que tornou possível a realização do procedimento experimental deste trabalho utilizando as instalações da Planta Piloto de Engenharia Química PLAPIQUI (UNS-CONICET), durante a realização da matéria de Seminário de Materiais, cursada no período letivo de 2013/2 na universidade.

Agradeço imensamente também a professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, que auxiliou de maneira fundamental em todo o desenvolvimento e estruturação do trabalho, acolhendo com paciência e muita disposição o tema escolhido.

Além disso, também amigos próximos, família e demais corpo docente da UFRGS, que tiveram respectivamente papéis fundamentais durante todo o período em que estive envolvido nesta etapa.

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	2
RESUMO .....	5
2.OBJETIVOS.....	11
2.1. Objetivos Gerais .....	11
2.2. Objetivos Específicos .....	11
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	12
3.1 Embalagens sintéticas.....	12
3.2 Polímeros biodegradáveis .....	13
3.2.1 Potencial do amido como matéria prima.....	14
3.2.2 Propriedades específicas do amido.....	16
3.2.3 Modificação de amido.....	18
3.3 Nano-biocompósitos.....	18
3.4 Isotermas de sorção .....	20
3.4.1 Atividade aquosa .....	20
3.4.2 Isotermas.....	21
4.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
4.1 Materiais .....	24
4.2 Método.....	25
4.2.1 Misturas de amido termoplástico .....	26
4.2.2 Preparação dos filmes .....	27
4.4.3 Ensaio gravimétrico estático .....	28
4.3 Caracterização .....	31
4.3.1 Propriedades morfológicas e estruturais .....	31
4.3.2 Propriedades térmicas.....	32
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33

5.1 Isotermas de sorção .....	33
5.2 Cinética de sorção .....	39
5.3 Aspectos morfológicos e estruturais .....	41
5.3.1 FTIR.....	41
5.3.2 MEV .....	42
5.3.3 EDS .....	44
5.3.4 Difração de Raios X.....	45
5.4 Aspectos térmicos .....	47
5.4.1 DSC .....	47
6.CONCLUSÃO .....	49
REFERÊNCIAS .....	51

## RESUMO

Uma das inúmeras questões relevantes em relação ao desenvolvimento sustentável atualmente é a gestão e redução do impacto ambiental causado pela quantidade enorme de embalagens plásticas dos mais variados produtos. Nesse sentido uma das alternativas é o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis com o intuito de minimizar o problema. O grande empecilho para este desenvolvimento é que esta classe de materiais possui em geral baixas propriedades mecânicas e alta hidrofobicidade, tornando necessária a incorporação de reforços em suas matrizes para que tenham um desempenho apreciável frente aos materiais já tradicionalmente empregados para as mesmas utilizações. Sendo assim, foram desenvolvidos filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com diferentes teores de nanopartículas de talco (0, 1, 3 e 5% em peso) por compressão térmica.

Os filmes foram caracterizados estrutural, morfológica e termicamente por meio das técnicas de FTIR, Difração de Raios X, MEV, EDS e DSC, mostrando uma compatibilidade matriz-reforço aceitável, apesar das irregularidades observadas por microscopia. O talco agiu como agente nucleante, fazendo com que os resultados traduzissem a formação de cristais menores, porém foi constatada uma esfoliação ineficiente das partículas do silicato na matriz polimérica.

Por ensaios gravimétrico estáticos foram determinadas as isotermas de sorção d'água para um intervalo de 20 a 98% UR, bem como determinada a cinética de sorção para diferentes temperaturas (4 e 60°C). As isotermas de sorção foram analisadas com o auxílio de nove modelos matemáticos consagrados a fim de observar o comportamento dos filmes em relação a atividade de água e conteúdo de umidade, já que é um parâmetro de extrema importância para avaliar a eficiência de embalagens quanto a integridade do produto contido nela, e por esse motivo é amplamente utilizado na indústria para o desenvolvimento de produto, controle de qualidade, liberação de lotes e estudo de vida de prateleira. Os modelos que melhor descreveram este comportamento foram os de Peleg e GAB, porém somente à temperatura de 4°C, e a adição de talco mostrou um comportamento razoável de barreira quanto a cinética de

sorção de água, tendo em vista os baixos teores utilizados nas formulações preparadas.

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das inúmeras questões relevantes em relação ao desenvolvimento sustentável atualmente é a gestão e redução do impacto ambiental causado pela quantidade enorme de embalagens plásticas dos mais variados produtos. Mais do que isso, é um tema que vai muito além de questões que se referem ao produto final, formas de produção ou motivações comerciais para tal, mas também diz respeito aos custos e benefícios que trazem consigo fatores como a logística de coleta, metodologia de separação e de reciclagem, mobilização social para destinação correta de cada resíduo, etc.

A complexidade do tema tem origem na natureza interdisciplinar do problema e componentes específicos do sistema de reciclagem de embalagens que não são diretamente interligados, alguns deles são clima, densidade demográfica, condições geográficas, legislação (tanto em relação aos setores privado e público, quais são as responsabilidades de cada um) (Elsevier B.V. 2014).

A progressiva conscientização ambiental e o consequente investimento em desenvolvimento de tecnologias limpas, transformou conceitos como o princípio da Responsabilidade Estendida ao Produtor (EPR) e Avaliação do Ciclo de Vida (LCA) em pré-requisitos tanto na criação de novos produtos, como na busca de soluções para rotas de produção já consagradas que eventualmente não tinham essa mesma preocupação quando foram concebidas.

Em relação a este tema existem numerosos estudos que, mesmo sendo em sua maioria estudos de casos europeus, exemplificam muito bem os esforços empregados hoje em dia no meio acadêmico para avaliar custos e benefícios a fim de atingir sistemas eficientes de coleta e reciclagem de embalagens. Para isso leva-se em consideração as mais distintas combinações de variáveis que podem afetar estes processos, tanto em aspectos mais técnicos (qualidade em si do produto reprocessado) (Luijsterburg e Goossens 2014), como em relação aos modelos de Acompanhamento do Ciclo de Vida (LCA) fundamentadas em questões sociais, econômicas e ambientais dos diferentes lugares em que foram realizados os estudos (Ferrão, et al. 2014).



Trazendo o problema ao Brasil, o maior mercado é o da reciclagem primária, que consiste na regeneração de um único tipo de polímero separadamente. Um mercado crescente é o da chamada reciclagem secundária: o processamento de polímeros, misturados ou não, entre os mais de 40 existentes no mercado (CEMPRE 2014). Dados fornecidos pelo anuário da CEMPRE (Compromisso Empresarial Para Reciclagem) mostram que o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polipropileno (PP) são os polímeros mais usados no Brasil, correspondendo a 23% dos polímeros consumidos no mercado brasileiro de plásticos. Mais do que isso, também afirma que cerca de 21,7 % dos plásticos produzidos, foram reciclados no Brasil em 2011, representando aproximadamente 953 mil toneladas por ano.

Nesse sentido uma das estratégias para solução do problema seria substituir essas matérias primas mais utilizadas por alguma que minimizasse ao máximo a quantidade de resíduos pós-consumo gerado, e a produção de embalagens 100% biodegradáveis, com boas respostas mecânicas, tempo de degradação reduzido, e que pudessem ser produzidas a partir de recursos naturais com os mesmos tipos de processamento, se enquadra perfeitamente como alternativa para o problema.

Os polímeros biodegradáveis são uma nova geração de materiais capazes de reduzir significativamente o impacto ambiental em termos de consumo de energia e geração de resíduos pós-consumo, e por esse motivo, evidentemente são objeto de pesquisa e intenso desenvolvimento (O. López 2011). De todos os polímeros naturais, o amido apresenta vantagens devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade, fácil manipulação e funcionalidade (Zhang e Han 2006), além disso, seu uso diminui a demanda de derivados do petróleo da indústria petroquímica e o impacto negativo dos plásticos não biodegradáveis sobre o meio ambiente.

O amido apresenta estrutura granular semicristalina que se destrói ao converter-se em amido termoplástico (TPS) no processamento a condições específicas de pressão e temperatura na presença de plastificantes (Pinto, et al. 2009). A incorporação de plastificante a matriz polimérica torna-se imprescindível para manter as propriedades dos filmes, agregando-lhes maior flexibilidade e propriedades mecânicas. O agente plastificante também necessita

ter boa compatibilidade com o polímero para assim gerar uma matriz homogênea sem separação de fases. Os compostos mais empregados como plastificantes são os polióis (glicerol, sorbitol, polietilenoglicol, etc.), sendo os grupos hidroxila presentes neles os responsáveis pelo efeito plastificante em si (Sothornvit e Krochta 2005).

Ainda assim, somente a matriz polimérica de TPS com plastificante apresenta propriedades mecânicas pobres e um alto grau de hidrofobicidade, motivos pelos quais se torna necessária a adição de cargas afim de melhorar estas propriedades, que são de extrema importância para o desenvolvimento de embalagens que permitam um bom armazenamento dos produtos contidos nelas e menor influência possível de agentes externos tanto na estocagem como no manuseio e transporte destes produtos conservando sua integridade física.

Em estudo anterior, foram utilizadas nanopartículas de talco com o objetivo de fazer o papel destas cargas, avaliando sua estabilidade e interação com a matriz de TPS. Foram obtidos bons resultados de adesão e compatibilidade entre matriz/carga, quando estudadas propriedades físicas, térmicas e morfológicas em compósitos feitos à base de amido de milho termoplástico, glicerol e diferentes quantidades de nanopartículas de talco sob o processo de compressão térmica (Castillo, et al. 2013). Logo o próximo passo, seria avaliar especificamente o comportamento destes filmes em relação a sorção d'água em diferentes meios de atividade aquosa e temperatura, para enfim saber a real possibilidade de aplicação deste material de maneira funcional como embalagem.

Neste sentido, dando continuidade ao estudo, para este trabalho foram desenvolvidos filmes a base de amido de milho termoplástico, contendo diferentes teores de nanopartículas de talco como carga, seguindo metodologia análoga à Castillo, et al., 2013, afim de estudar o comportamento destes bio-nanocompósitos frente a alguns dos parâmetros fundamentais no desenvolvimento de embalagens como design e operações unitárias como preservação, secagem, armazenamento, empacotamento e mistura (Vecanto, et al. 2005) que podem ser estudados através do estudo da análise de isotermas de sorção por meio de ensaios estático gravimétricos descritos na "European Cooperative Project Cost 90" (O. López 2011) (Spiess e Wolf 1983). Uma série

de modelos matemáticos encontrados na literatura (Andrade, Lemus e Pérez 2011) (Navia, Ayala e Villada 2011) (Spiess e Wolf 1983) (Vecanto, et al. 2005) (Park, et al. 2008) (O. López 2011) sugerem a dependência do conteúdo de umidade no equilíbrio e a umidade relativa do ar, assim tornou-se possível obter uma relação entre o conteúdo de umidade no equilíbrio, atividades aquosas e temperatura, comparando os dados experimentais obtidos, além de também ter sido avaliada a cinética de sorção d'água.

## **2.OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos Gerais**

Estudar o efeito da incorporação de nanopartículas de talco em filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico e avaliar o mecanismo e cinética de sorção d'água em ambientes com diferentes teores de umidade.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Determinação de isotermas de sorção de filmes de amido termoplástico com nanopartículas de talco por método gravimétrico.
- Estudar o comportamento de sorção d'água desses materiais a duas temperaturas (4 °C e 60 °C).
- Determinar a cinética de sorção dos filmes à diferentes temperaturas e atividades aquosas.
- Avaliar a adição do talco nos filmes de amido termoplástico sobre o seu comportamento e cinética de sorção.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Embalagens sintéticas

Inicialmente, dentro das matérias primas utilizadas na fabricação de embalagens para alimentos poderíamos citar o metal, o vidro e até mesmo o papel. Nos últimos cinquenta anos vem ocorrendo uma substituição gradual destes materiais por polímeros provenientes da indústria petroquímica já que os mesmos permitem obter materiais flexíveis com características distintas. Destes materiais se destacam o polipropileno (PP), polietileno de baixa densidade (PEBD), poliestireno (PS) como principais materiais utilizados para embalagens de alimentos e outras aplicações similares. E em função das propriedades estruturais (de cada tipo de mero repetitivo) e peso molecular, estes polímeros sintéticos garantem ótimo desempenho por suas características físicas, químicas e ópticas, de grande importância em relação a proteção do alimento, propriedades de barreira, etc. (Figura 1), mas eles também levam vantagens no que diz respeito ao custo, conveniência e formato, fundamentais para seu processamento e comercialização.




Código de identificação de plásticos	Principais usos	Polímero
	Sacos de plástico, contentores, capas impermeáveis.	$\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ Low density polyethylene - Polipropileno de baixa densidade (pode conter algumas ramificações)
	Tampas de garrafas de água, palhas de beber, fibras industriais, recipientes usados no forno microondas.	$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH--} \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ Polipropileno (PP)
	Brinquedos, copos de bebidas, cassetes VHS, embalagens e tabuleiros de comida <i>take-away</i> .	$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH--} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Poliestireno (PS)

Figura 1. Principais polímeros sintéticos utilizados para fabricação de embalagens plásticas descartáveis.

Fonte: <http://revistaescola.abril.com.br/ensino-medio/precisamos-ou-nao-sacolinhas-plasticas-691354.shtml>

Apesar disso os polímeros sintéticos derivados do petróleo (poliolefinas) têm a desvantagem de não serem biodegradáveis, apresentando muitos problemas em função do elevado volume e tempo de decomposição (200 a 450 anos para 1000kg), sendo assim responsáveis por grande parte dos resíduos contaminantes que se acumulam na natureza, e acabam consequentemente tendo reflexos ao meio ambiente direta e indiretamente.

Sua fabricação também requer um alto custo energético, e os produtos finais geralmente são descartados logo após o primeiro uso, despendendo assim muitos recursos financeiros para promover a sua coleta e destinação adequada.

### **3.2 Polímeros biodegradáveis**

Bioplástico (ou biopolímero) é um termo que pode ser facilmente confundido por se referir tanto a capacidade de biodegradabilidade de alguns polímeros sintéticos à base de poliolefinas, mas também podem estar referindo-se à matéria prima (de fontes naturais/nativo ou biomassa) utilizada na produção dos filmes, embalagens, etc. Desta maneira, existem sim bioplásticos advindos do petróleo bem como alguns biopolímeros de origem natural (processados a partir de algum vegetal por exemplo) aos quais não se aplica necessariamente o sufixo “degradável”.

Essa classe de materiais se classifica basicamente de duas maneiras, uma delas é o mecanismo de degradação:

- **Biodegradáveis:** capazes de decompor-se em dióxido de carbono, metano, água, componentes inorgânicos ou biomassa, frente a uma ação enzimática de microrganismos, que pode ser medida por meio de testes padronizados, mas dependem fortemente da espessura e geometria do objeto de estudo ou corpo de prova estudados. Logo as velocidades de biodegradação para filmes de baixa espessura são muito maiores do que para objetos mais grossos.
- **Compostáveis:** são os que podem ser biodegradados e desintegrados em sistemas de compostagem, sendo assim, devem cumprir critérios de qualidade específicos, tais como baixo conteúdo de metais pesados, ecotoxicidade e não gerar resíduos visíveis (O. López 2011).

- **Hidrobiodegradáveis/Fotobiodegradáveis:** polímeros degradados por um processo de duas etapas, que pressupõe uma etapa inicial de hidrólise ou fotodegradação, e somente depois submetida a biodegradação.
- **Bioaerodegradáveis:** aqueles capazes de serem biodegradados sem a necessidade da ação de microrganismos, ao menos inicialmente. Este processo é também conhecido como degradação abiótica e inclui processos parciais como dissolução em água e envelhecimento por luz ou calor (O. López 2011).

A segunda maneira de classificar os polímeros biodegradáveis é baseando-se em sua origem ou meio de produção:

- **Polímeros diretamente extraídos de fontes naturais:** como o nome sugere, são naturais, facilmente encontrados e extraídos de animais ou plantas, alguns exemplos conhecidos são os polissacarídeos (amido, celulose, quitosano, etc.) e as proteínas (caseína, glúten, etc.).
- **Polímeros produzidos por síntese química a partir de monômeros biológicos renováveis:** onde o melhor exemplo é o ácido polilático (PLA), um poliéster obtido a partir do monômero do ácido láctico.
- **Polímeros produzidos por microrganismos ou bactérias modificadas geneticamente:** em que os principais representantes deste grupo são os polihidóxicanoatos (PHAs).
- **Outros polímeros degradáveis:** que tratam-se de polímeros fotobiodegradáveis como o polivinil álcool (PVOH) ou etilvinil álcool (EVOH).

### 3.2.1 Potencial do amido como matéria prima

De todos os polímeros naturais, o amido apresenta vantagens devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade, fácil manuseio e funcionalidade (Zhang e Han 2006). Além disso, o seu uso reduz a demanda de produtos derivados da indústria petroquímica e o impacto negativo sobre o meio causado pelos resíduos plásticos não biodegradáveis.

Existem numerosos estudos sobre a potencialidade de amidos de diferentes fontes botânicas para o desenvolvimento de filmes e recobrimentos com propriedades diferenciadas (Müller, Laurindo e Yamashita 2009).

Os amidos comerciais são geralmente obtidos das sementes de cereais, particularmente de milho (*Zea mays*), trigo (*Triticum spp.*), arroz (*Oryza sativa*) e de algumas raízes e tubérculos, especialmente o que batata (*Solanum tuberosum*), batata doce (*Ipomoea batatas*) e mandioca (*Manihot esculenta*) (O. López 2011).

O milho é considerado a fonte de amido mais importante em condições gerais de obtenção. Com a produção mundial de 981,89 milhões de toneladas na safra de 2013/2014, o Brasil é considerado o terceiro maior produtor de milho do mundo, havendo totalizado 76 milhões de toneladas na safra de mesmo ano segundo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) (ProduccionMundialMaiz.com 2014). Além disso, o estudo das projeções de produção do cereal, realizado pela Assessoria da Gestão Estratégica do Mapa, indica que até 2019/2020, a produção deverá aumentar em 2,67% a.a. (Ministério da Agricultura 2014).

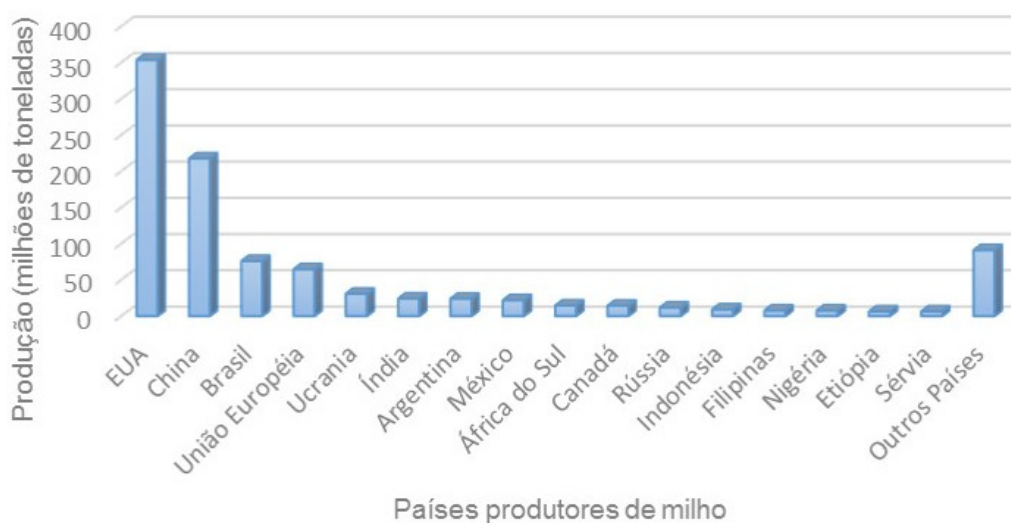


Figura 2. Produção mundial de milho referente a colheita de 2013/2014.  
Fonte: <http://www.produccionmundialmaiz.com/?Referer=AgroPanorama.com>

Cultivado em diferentes sistemas produtivos, o milho é plantado principalmente nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul, e o grão é transformado em óleo, farinha, amido, margarina, xarope de glicose e flocos para cereais matinais. O método de obtenção do amido de milho é a moagem úmida, e as operações que estão envolvidas neste método são a secagem, cominuição,



extração de gérmen, separação do amido e das proteínas, filtração, decantação e secagem.

### 3.2.2 Propriedades específicas do amido

O amido é um polissacarídeo de reserva energética dos vegetais e se localiza principalmente nas raízes, tubérculos, frutas e sementes, e é composto fundamentalmente por dois polímeros de glicose: amilose e amilopectina. Nos tecidos vegetais apresentam-se nódulos discretos, semicristalinos, chamados grânulos, e a forma desses grânulos varia dependendo da fonte botânica: esféricos ou em forma de disco para o de trigo, poliédricos para o arroz e milho, em forma de ostras irregulares em batatas ou em forma de filamentos em amido de milho com alto teor de amilose (Whistler, BeMiller e Paschall 1984).

Esses grânulos também contém traços de outros constituintes como lipídios polares, nitrogênio e fosforo, em forma de fosfolipídios, o que em pode ser de extrema importância na determinação das propriedades funcionais do amido, principalmente quando este é modificado, situação que será abordada mais adiante. A relação amilose/amilopectina e a sua organização física dentro da estrutura granular, conferem também propriedades físico-químicas e funcionais características ao amido (O. López 2011).

A amilose (Figura 3) é composta basicamente de restos de cadeias de  $\alpha$ -D-glicopiranosose unidas por ligações  $\alpha$ -(1-4), e ainda que seja uma molécula linear, contém uma pequena fração de ligações  $\alpha$ -(1-6) o tamanho molecular varia entre  $10^5$  e  $10^6$  g/mol e pode conter entre 500 e 6000 unidades de glicose. A natureza linear e o comprimento dela confere a capacidade de formar ligações como Iodo (I), álcoois ou ácidos orgânicos e uma tendência mínima a ligar-se consigo, precipitando na solução. Quando fria, a amilose apresenta uma forte tendência a retrogradação já que cristaliza mais em um tempo maior e aumenta ainda mais a rigidez já imposta pela amilopectina, formando gel de amido, aumentando assim a viscosidade.

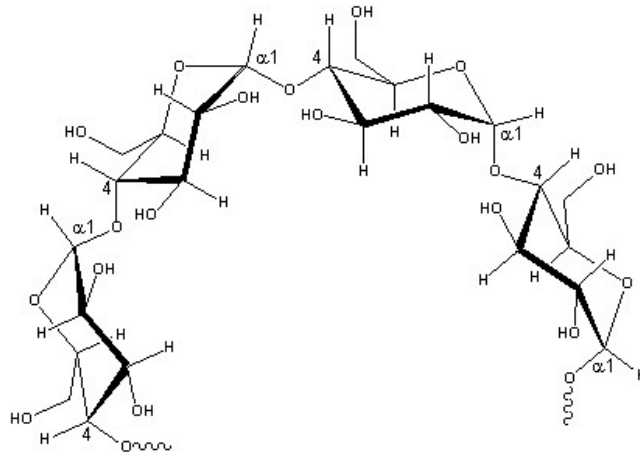


Figura 3. Estrutura química da amilose. Fonte: López O.

A amilopectina (Figura 4) é formada por  $\alpha$ -D-glicose, concatenada fundamentalmente por ligações  $\alpha$ -(1-4). É muito mais ramificada que a amilose com 4-5% de ligações  $\alpha$ -(1-6), e se encontra em maioria numa proporção de 70-80%, podendo em casos especiais chegar a uma faixa de 98-99% no amido, dependendo também da fonte botânica. Sua estrutura e proporção contribuem significativamente nas propriedades funcionais do mesmo. O tamanho da molécula é da ordem de  $10^8$  g/mol, com aproximadamente 600000 restos de glicose e as ramificações são aleatórias. A estrutura ramificada e o peso molecular lhe confere alta viscosidade, que é verificada também em soluções aquosas em temperatura elevadas, quando demonstram aspecto claro, filamentosas e pegajosas. Estas moléculas não apresentam a tendência a retrogradação, envelhecimento ou formação de gel, mesmo sua concentração sendo elevada.

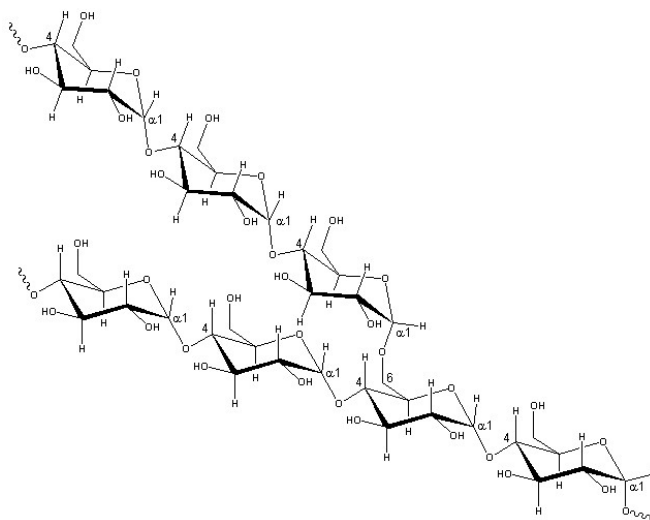


Figura 4. Estrutura química da amilopectina. Fonte: López O.

### 2.2.3 Modificação de amido

A modificação de amido é uma ferramenta a partir da qual é possível obter compostos derivados com diferentes e propriedades específicas. Permite controlar o comportamento reológico de massas poliméricas, assim como a tendência a retrogradação ou estabilidade ao processo de congelamento/descongelamento (Singh, Kaur e McCarthy 2007).

A modificação pode se dar por métodos físicos ou químicos. A modificação física é feita mediante calor e umidade (pré-gelatinização), enquanto que os métodos químicos envolvem a introdução de grupos funcionais a partir de reações de derivatização (eterificação, esterificação, entrecruzamento ou graftização) ou decomposição (hidrólise ácida ou enzimática e oxidação) (O. López 2011).

O estudo e a avaliação dos efeitos da modificação sobre a estrutura dos grânulos do amido é necessário para determinar as propriedades funcionais e desenvolver assim propriedades específicas distintas das originais.

### 3.3 Nano-biocompósitos

Nanocompósitos são materiais inovadores que apresentam propriedades muito melhoradas por meio de pequena incorporação (menos de 10% em peso) de nanocargas em uma matriz polimérica. As nanocargas são classificadas em por sua morfologia em esféricas (sílica), acicular (*whiskers*, nanotubos de carbono) ou camadas/folhas (argilas). O tamanho específico dessas partículas e sua geometria, bem como sua proporção comprimento/espessura, afetam diretamente nas propriedades finais dos materiais. Cargas com morfologia de folhas possuem grande área superficial, o que implica uma grande interface com a matriz, o que governam seu desempenho mecânico.

Em nano-biocompósitos, as cargas são adicionadas em polímeros biodegradáveis, aumentando suas propriedades e mantendo o caráter biodegradável do material, sem eco-toxicidade. Devido a isso, esses materiais são uma resposta emergente muito interessante quanto a soluções sustentáveis.

O desenvolvimento de nanocompósitos a base de amido empregando partículas de talco (filosilicatos de magnésio) é uma alternativa factível principalmente devido ao tamanho nanométrico da carga empregada e de suas propriedades de intercalação como consequência de sua estrutura laminar esfoliada (Castillo, et al. 2013).

Outro fator importante é a rota de intercalação e polimerização para a produzir nanocompósitos. Como ilustrado na Figura 5, atualmente são utilizados três métodos principais (Bordes, Pollet e Luc 2008):

- A rota de intercalação do solvente, que consiste no inchamento dos filosilicatos no solvente do polímero afim de promover difusão das macromoléculas nos espaços intersticiais da estrutura da argila;
- O método de intercalação *in-situ*, onde os silicatos são inchados no monômero ou em uma solução contendo o monômero antes da polimerização;
- O método de intercalação por fusão, que é baseado no processamento do polímero em estado fundido, como extrusão, moldagem por compressão térmica, etc.

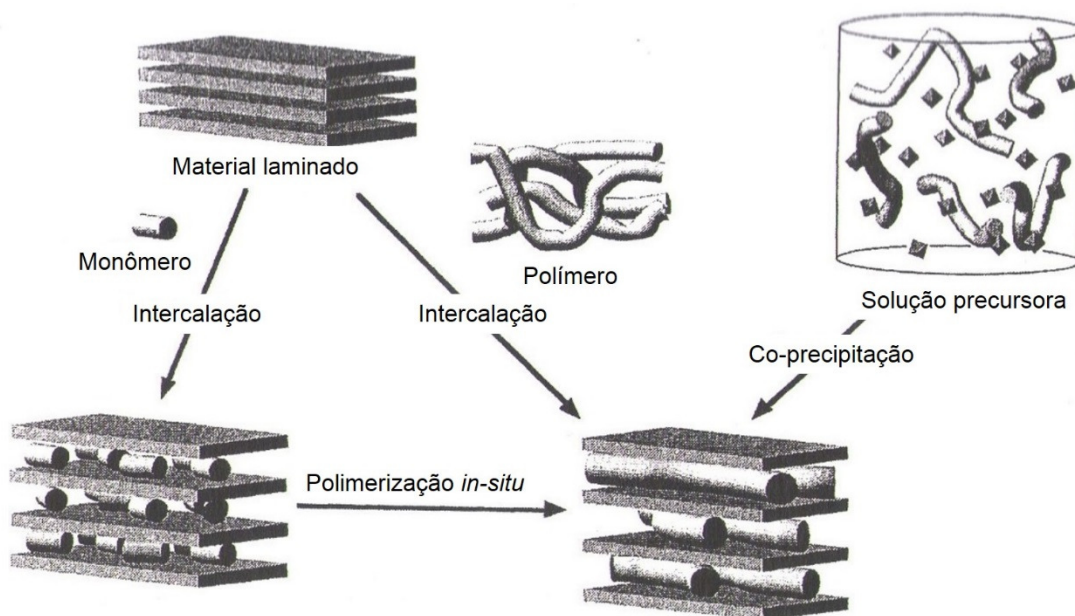


Figura 5. Sistemas de intercalação e polimerização de nanocompósitos.

Fonte: Pinnavaia & Beall, 2000

### 3.4 Isotermas de sorção

#### 3.4.1 Atividade aquosa

O conteúdo de água presente em algum meio pode ser analisado de diferentes maneiras considerando as interações entre os componentes presentes neste meio e as moléculas de água. O conceito de atividade aquosa ( $a_w$ ) vem de uma série de considerações termodinâmicas e matemáticas que constituem a tendência de algum componente escapar do sistema em que está inserido. (Andrade, Lemus e Pérez 2011). Também pode ser definida como a razão entre a pressão de vapor d'água no sistema (objeto de estudo, que no caso deste trabalho são os filmes biodegradáveis, mas também é muito utilizado para o estudo do comportamento em produtos alimentícios) e a pressão de vapor d'água pura, sob valores constantes de temperatura e pressão. Uma terceira definição possível ainda é a do equilíbrio da umidade relativa do ar que cerca o sistema à uma mesma temperatura, expressada por meio da , Onde  $a_w$  é atividade aquosa, UR é a umidade relativa, P é a pressão de vapor d'água e  $P_0$  a pressão de vapor d'água pura.

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{UR(\%)}{100} \quad \text{Eq. 1}$$

Assim, a atividade aquosa é igual a umidade relativa do ar ao redor dividida por 100, o que significa que o equilíbrio foi alcançado.

Sobre a discussão das propriedades físico-químicas e termodinâmicas das ligações das moléculas de água nas estruturas sólidas dos materiais biológicos, a base da análise é a verificação da água, se está ligada ou não ligada (ligações físicas e/ou químicas) nas estruturas dos sólidos. As moléculas de água não ligadas (água livre) envolvem a energia para sua evaporação ao nível de calor latente de vaporização, ao passo que a água ligada necessita maior nível de energia para a sua evaporação. Consequentemente, os materiais hidrofóbicos apresentam maior teor de moléculas de água livres.

### 3.4.2 Isotermas

As atividades de água, comumente conhecidas como isotermas de sorção, são as curvas de equilíbrio, compostas pelas umidades de equilíbrio do material correspondentes às umidades relativas para uma dada temperatura. Portanto, uma isoterma é uma curva que descreve, em uma umidade específica, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material biológico e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura. Esta relação depende da composição química dos alimentos (gordura, amido, açúcar, proteínas, etc.). Se analisarmos somente em termos de conteúdo de umidade de equilíbrio fica difícil a percepção da validade desta propriedade para o controle de qualidade de materiais biológicos, no entanto, como ilustra a Figura 6, se utilizarmos a definição da atividade de água percebemos que a pressão de vapor de água representa a disponibilidade de água para o crescimento de microrganismos, além de outras reações que alteram o produto (Park, et al. 2008), sendo assim o conhecimento destas curvas de sorção é indispensável para determinar o teor de água final necessário para estabilizar um produto.

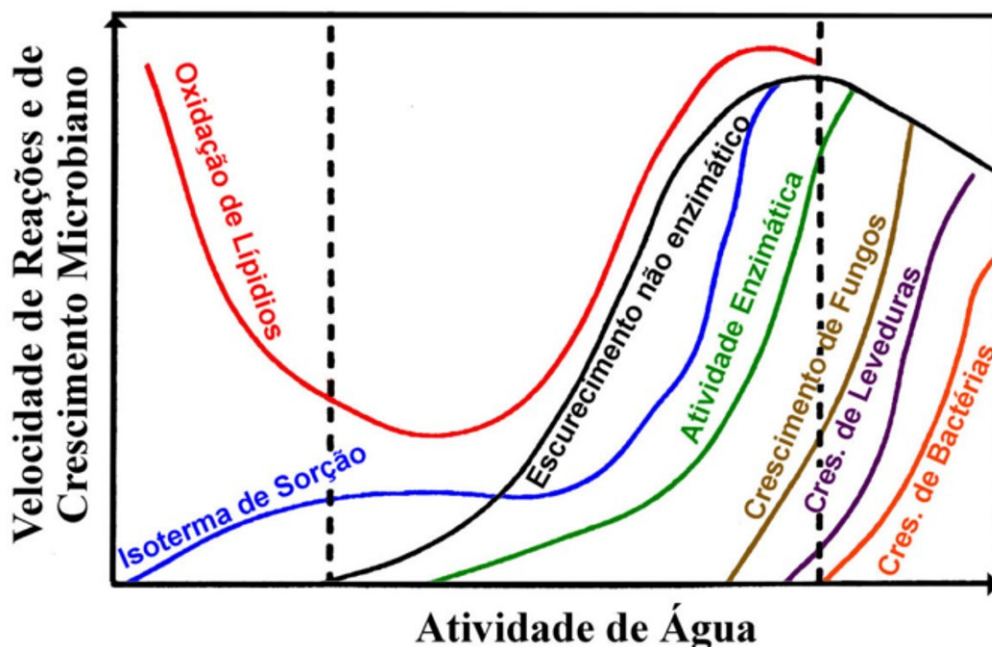


Figura 6. Velocidade relativa de reações em função da atividade de água.

Fonte: Labuza (1968) apud Park, et al. (2008)

A isoterma pode ser obtida no sentido da adsorção de água, ao colocar o material previamente seco em várias atmosferas de umidade relativa (UR) crescente, medindo o peso ganho devido a água incorporada. Mas também pode ser uma isoterma de dessorção, em que se tem inicialmente o material úmido frente às mesmas condições de UR, mas medindo a perda mássica do mesmo.

Devido ao fenômeno de histerese as isotermas não coincidem, encontrando-se a curva de adsorção abaixo da dessorção, como ilustra a Figura 7.

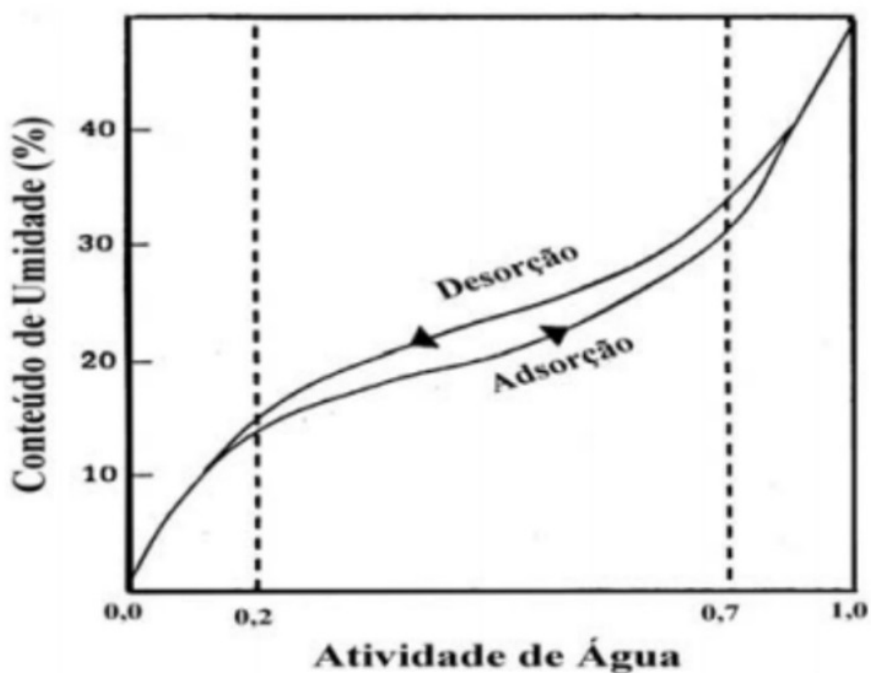


Figura 7. Histerese de isotermas de sorção.

Fonte: Park, et al. (2008)

Ainda sobre a Figura 7, Labuza, (1968) apud Park, Park, Cornejo, & Fabbro (2008), classifica estas três regiões de monocamada ( $a_w$  até 0,2), policamada ou multicamada ( $a_w$  de 0,2 a 0,6) e condensação seguida da dissolução de materiais solúveis ( $a_w$  acima de 0,6).

O estudo das curvas de sorção dos filmes, relação entre a atividade aquosa e a quantidade de humidade no equilíbrio, permite prever as mudanças na estabilidade destes materiais e selecionar adequadamente as condições de armazenamento. Por outro lado, propriedades ópticas do material e sua

solubilidade em diversas condições limitam e ajudam a determinar com maior eficácia as aplicações dos filmes e embalagens. Uma das importantes aplicações das equações de isothermas é acerca dos valores de monocamada molecular de água, que indicam a relação com as reações químicas que determinam a deterioração dos materiais biológicos, através das áreas expostas da matriz sólida (Park, et al. 2008). Com o intuito de prever o comportamento das isothermas, diversos autores propuseram modelos de ajuste de isothermas de sorção. Estes modelos, em sua maioria empíricos, são úteis no conhecimento das características dos produtos que serão embalados. Conhecendo este comportamento para as embalagens também, pode-se prever o comportamento entre ambos para evitar assim uma interação indesejada entre eles, o que levaria a graves problemas quanto a integridade do produto embalado como deterioração e crescimento de microrganismos.



## 4.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foi utilizado amido de milho nativo fornecidos pela Misky-Arcor (Tucumán, Argentina) com conteúdo de  $23,9\pm 0,7\%$  (López, Garcia e Zaritzky 2008). A amostra de talco foi fornecida pela Dolomita SAIC (Argentina). Matéria-prima esta, de minério australiano, contendo alto nível de pureza (98%), tamanho médio d50 de  $5,9\pm 3,8\mu\text{m}$  (tamanho de partícula no qual 50% da amostragem está acima deste ponto e a outra metade abaixo) e espessura nanométrica das partículas de talco bem como a sua morfologia podem ser inferidas a partir da imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) representada na Figura 8. O glicerol (Anedra, Argentina) foi usado como plastificante para a confecção das misturas.

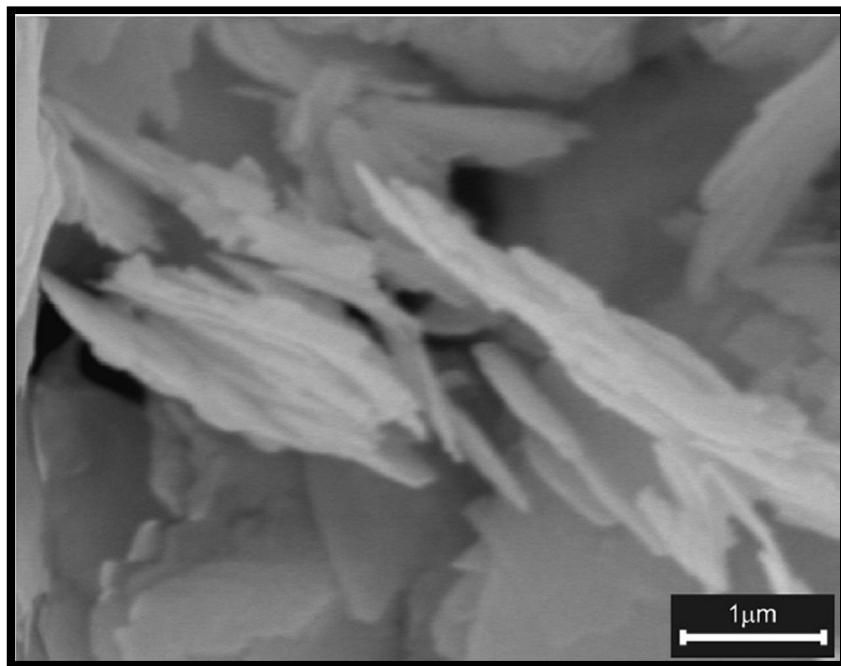


Figura 8. Micrografia MEV (20000x) das partículas de talco utilizadas.

## 4.2 Método

A metodologia utilizada neste trabalho englobou a formulação dos *flakes* de TPS com diferentes quantidades de nanopartículas de talco, o processamento de filmes nanocompósitos biodegradáveis a base de amido de milho termoplástico, caracterização estrutural, morfológica e térmica por meio de diferentes técnicas de análise, execução de ensaio gravimétrico estático em duas temperaturas distintas para a obtenção de curvas de cinética de sorção e isothermas de sorção de água, que posteriormente foram estudadas por diversos modelos matemáticos já consagrados na literatura afim de observar a relação entre conteúdo de umidade e atividade de água dos filmes obtidos, bem como ilustra o fluxograma da Figura 9.

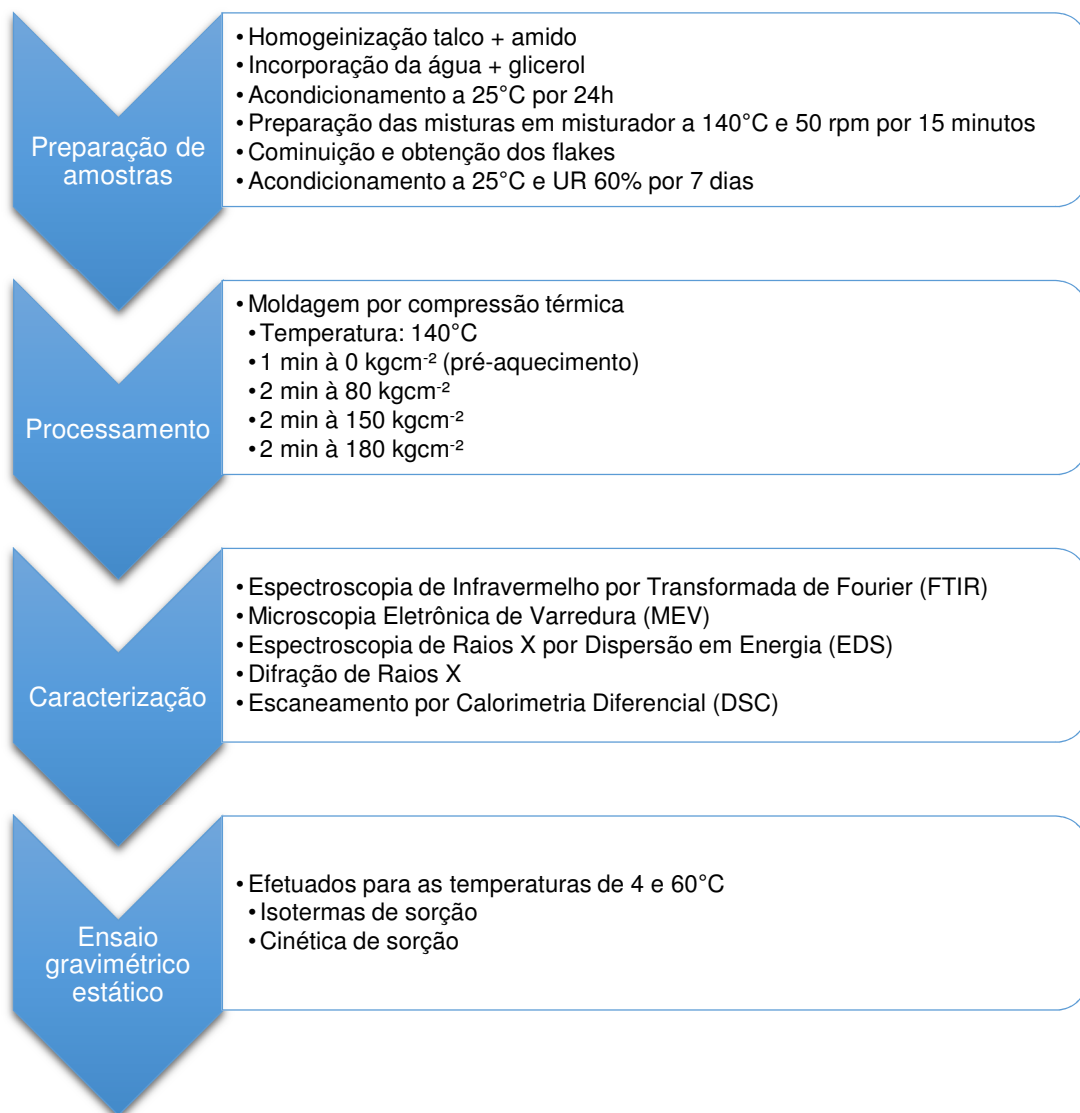


Figura 9. Fluxograma da metodologia seguida no presente trabalho.

#### 4.2.1 Misturas de amido termoplástico

As composições bem como condições de processamento foram selecionadas seguindo dados extraídos da literatura para sistemas análogos aos de processamento por compressão térmica (Thunwall, Boldzar e Rigdahl 2006). Misturas de amido de milho nativo, glicerol (30% pcr), água destilada (45% pcr) e nanopartículas de talco (0, 1,7, 5,2 e 8,7% pcr) foram preparadas. As blendas foram expressadas em gramas por 100g de amido, o que implica uma proporção de 0, 1, 3 e 5% p/p de talco, em relação ao TPS conforme Tabela 1.

Tabela 1. Formulações utilizadas para a confecção dos filmes de TPS.

<b>Mistura</b>	<b>Amido Nativo (g)</b>	<b>Glicerol (pcr)</b>	<b>Água (pcr)</b>	<b>Talco (g)</b>
0%T (Controle)	100	30	45	0
1%T	100	30	45	1,75
3%T	100	30	45	5,25
5%T	100	30	45	8,75

Valores expressos em pcr (partes por cem de resina).

Talco e amido de milho foram homogeneizados a fim de obter uma boa dispersão entre os pós, e então foi adicionado glicerol e a água destilada para realizar a mistura e preparação das amostras, que foram posteriormente acondicionadas à 25 °C durante 24h. Comprida esta primeira etapa, as amostras foram processadas em um misturador Batch Brabender Plastograph (Brabender, Alemanha) à 140 °C e 50 rpm durante 15 minutos. As misturas processadas, depois de removidas da câmara de mistura, foram cominuídas e acondicionadas à 25 °C e umidade relativa (UR) de 60% durante uma semana, com o intuito de melhorar sua processabilidade futuramente. Ambiente este que foi alcançado por meio de solução aquosa de glicerol com 72% em peso.

#### 4.2.2 Preparação dos filmes

Os filmes de amido de milho termoplástico foram obtidos a partir da técnica de moldagem por compressão térmica, utilizando uma prensa hidráulica equipada com sistema de aquecimento e refrigeração (Figura 10). Foram utilizados moldes de alumínio de 0,01cm de espessura como suporte que limitava lateralmente a matriz em 12cm<sup>2</sup>. A relação padrão de 3gcm<sup>-3</sup> de TPS por filme foi mantida, logo para um volume de 1,44cm<sup>3</sup> obtiveram-se películas com 4,32g para cada formulação.



Figura 10. Prensa hidráulica utilizada na confecção dos filmes de TPS.

O tempo total de residência para todo o ciclo de prensagem foi de 7min à uma temperatura de 140°C, sendo que as condições de pressão variaram da seguinte maneira:

- 1 min à 0 kgcm<sup>-2</sup> (pré-aquecimento)
- 2 min à 80 kgcm<sup>-2</sup>
- 2 min à 150 kgcm<sup>-2</sup>
- 2 min à 180 kgcm<sup>-2</sup>

O material foi resfriado até uma temperatura próxima de 50°C e o tempo para isso girava em torno de 5 à 7 minutos. Após atingir esta condição, a pressão era aliviada e o filme retirado do molde.

#### 4.4.3 Ensaio gravimétrico estático

As amostras de 15 x 15 mm, em triplicata de cada formulação, após submetidas a um acondicionamento em um dessecador com CaCl<sub>2</sub> anidro durante 3 semanas, foram colocadas em recipientes contendo soluções saturadas de diferentes sais, com a finalidade de submeter cada meio específico a uma determinada umidade relativa, baseado na determinação da atividade aquosa ou pressão de vapor de água. Conforme ensaio gravimétrico estático descrito pela “European Cooperative Project Cost 90” (O. López 2011) (Spiess e Wolf 1983) (Navia, Ayala e Villada 2011), as amostras foram pesadas periodicamente até atingir o equilíbrio e conseqüentemente estabilização no aumento de massa.

As atividades aquosas estabelecidas por meio das formulações de soluções salinas variaram de 0,20 à 0,98 (Tabela 2). Além disso os ensaios foram realizados em duas temperaturas distintas, 4 e 60°C até alcançarem o equilíbrio, com a finalidade de simular diferentes condições de transporte e armazenamento.

Tabela 2. Atividade aquosa para os diferentes sais saturados utilizados.

<b>Sais utilizados para as soluções saturadas</b>	<b>Atividade aquosa (20 °C)</b>	<b>Umidade Relativa correspondente (%UR)</b>
<b>Acetato de Potássio</b>	0.220	20
<b>Cloreto de Magnésio</b>	0.330	30
<b>Carbonato de Potássio</b>	0.432	40
<b>Nitrato de Magnésio</b>	0.529	50
<b>Cloreto de Cobalto</b>	0.645	60
<b>Cloreto de Sódio</b>	0.753	70
<b>Cloreto de Potássio</b>	0.843	80
<b>Cloreto de Bário</b>	0.902	90
<b>Sulfato de Potássio</b>	0.970	98

Também para a construção das isotermas de sorção, a umidade final das amostras foi determinada, secando os filmes de TPS em estufa à 105°C até atingirem peso constante. Com esses dados também puderam ser plotadas as curvas correspondentes à cinética de sorção de água para as cada uma das formulações frente a diferentes condições de umidade relativa e temperatura.

Neste trabalho foram utilizados nove modelos matemáticos. Alguns deles, tais como os de Langmuir; Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), envolviam a teoria cinética, em que é considerado o teor de água na monocamada molecular, porém também foram utilizados modelos empíricos, que têm sido desenvolvidos para casos de aplicações específicas, tais como observação e cálculo de isotermas para diferentes tipos de alimentos e materiais (Andrade, Lemus e Pérez 2011). Todos os modelos utilizados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Modelos matemáticos de isotermas de sorção utilizados neste trabalho.

Nome do modelo	Equação matemática
BET (Brunauer, Emmett e Teller)	$X = \frac{X_m C_B a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + C_B a_w)}$
GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer)	$X = \frac{X_m K C_G a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_G K a_w)}$
Langmuir	$a_w \left( \frac{1}{X} \cdot \frac{1}{X_m} \right) = \frac{1}{X_m C}$
Halsey	$a_w = \exp\left(-\frac{A}{X^B}\right)$
Peleg	$X = k_1 a_w^{n_1} + k_2 a_w^{n_2}$
Oswin	$X = A \cdot \left( \frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^B$
Henderson	$X = \left( \frac{\ln(1 - a_w)}{-A} \right)^B$
Iglesias-Chirife	$\ln \left[ X + (X^2 + X_{0,5})^{1/2} \right] = A \cdot a_w + B$
Smith	$X = A + (B \times \log(1 - a_w))$

X, é o teor de água em equilíbrio, em base seca (g água/g sólido seco);  $a_w$ , atividade aquosa,  $X_m$ , é o teor de água da monocamada molecular (g água/g sólido seco),  $X_{0,5}$ , é o teor de água quando  $a_w=0,5$ ; A, B, C, K,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $n_1$  y  $n_2$  são constantes, parâmetros de ajuste das equações.

## 4.3 Caracterização

### 4.3.1 Propriedades morfológicas e estruturais

#### 4.3.1.1 FTIR

A espectroscopia por FTIR permite analisar mudanças na estrutura do TPS em um nível molecular de curta distância, possibilitando identificar possíveis interações entre o amido, glicerol e talco, e portanto o efeito de cristalização e a influência do nível de miscibilidade da carga em relação a dificuldade na formação dos cristais nucleantes.

Usando um espectrômetro Termo Nicolet Nexus (USA), a Figura 18 mostra os espectros correspondentes as misturas controle de TPS (sem adição de carga), do talco, e também do nanocompósito com 5% de talco agregado. As amostras foram preparadas a partir de uma mistura com KBr (Sigma-Aldrich, 99%) em pó, a 3% p/p, prensadas, e com espectros obtidos de 100 escaneamentos acumulados a uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , para uma faixa de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.1.2 MEV e EDS

A dispersão e distribuição das nanopartículas de talco na matriz de TPS foram avaliadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Também foi feita a análise de Espectroscopia de Raios-x em Energia (EDS), qualitativa e quantitativa, utilizando um microscópio eletrônico JEOL JSM-35 CF (Japão) equipado com detector de estado sólido EDAX 2000. As amostras, criogenicamente fraturadas por imersão em nitrogênio líquido, foram montadas em *stubs* de bronze e metalizadas com uma camada de ouro ( $\sim 30\text{Å}$ ), utilizando um metalizador do tipo *Plasma Spray* com argônio (sputter coater PELCO 9100). Foram satisfatoriamente observadas as superfícies e os cortes transversais das amostras referentes a todas as formulações feitas.



#### 4.3.1.3 Difração de Raios X

A identificação da estrutura cristalina, grau de esfoliação do talco na matriz e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do amido termoplástico, do talco e dos nanocompósitos foram analisados por difração de raios x. Os difratogramas foram obtidos por meio de um difratômetro Philips PW1710 (Philips, Holland), equipado com um ânodo de cobre e detector operando a 45 kV e 30 mA, em que o ângulo de varredura  $2\theta$  variou de 3 a 60°.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das matrizes de TPS foi calculado, através da razão entre as absorções dos picos (sem considerar os picos correspondentes ao talco) e a área total do difratograma, e expresso em porcentagem (%). Paralelamente a isso, com o intuito de avaliar o grau de esfoliação da carga, o espaçamento interplanar  $d$  (Å) das partículas de talco foram medidas a partir da equação de Bragg (Mbey, Hoppe e & Thomas 2012).

#### 4.3.2 Propriedades térmicas

##### 4.3.2.1 DSC

As propriedades térmicas obtidas através da técnica de DSC (Escaneamento por Calorimetria Diferencial) são importantes no sentido de determinar intervalos de temperaturas de processamento, e neste caso específico, avaliar alguma possível influência da adição de partículas de talco no efeito de cristalização da matriz. Para este trabalho tal análise foi determinada utilizando uma calorímetro Perkin Elmer Pyris I (USA).

Aproximadamente 10 mg de cada filme, previamente condicionado a 25°C e 60% UR foram pesados em panelas herméticas a fim de evitar a perda de água. Uma panela hermética vazia foi utilizada como referência. As amostras foram aquecidas de 20 à 250°C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio. A partir destes termogramas os parâmetros obtidos foram: temperaturas de início (*onset*;  $T_0$ ), temperatura de fusão ( $T_F$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H$ ).

## 5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Isotermas de sorção

Para ajustar os dados experimentais aos modelos de sorção foi utilizado o software *Maple 17.00 Waterloo Maple Inc.*, através da regressão não linear quadrática ( $r^2$ ), diminuindo assim a o somatório das diferenças entre os valores experimentais e os parâmetros de cada um dos modelos matemáticos. Tendo em vista a grande variação nos valores obtidos por muitas das constantes, neste trabalho foi utilizada como critério de aceitação, o índice  $r^2$  apresentando valores superiores a 90% (Seid e Hensel 2012) (O. López 2011) (Park, et al. 2008).

Tabela 4. Valores calculados para a regressão não linear ( $r^2$ ), parâmetros de aceitação dos modelos aplicados.

Valores dos coeficientes estimados										
Modelos	Coef.	4°C				Coef.	60°C			
		TPS + 0T	TPS + 1T	TPS + 3T	TPS + 5T		TPS + 0T	TPS + 1T	TPS + 3T	TPS + 5T
BET	$r^2$	0,2997	0,5489	0,1464	0,2825	$r^2$	0,0882	0,8152	0,5501	0,5625
GAB	$r^2$	0,9576	0,9063	0,9681	0,9263	$r^2$	0,8287	0,8584	0,8936	0,8939
Langmuir	$r^2$	0,6243	0,4613	0,5557	0,5830	$r^2$	0,5287	0,2895	0,4478	0,4675
Halsey	$r^2$	0,7954	0,7845	0,8626	0,7745	$r^2$	-	0,8529	0,7758	0,7987
Peleg	$r^2$	0,9678	0,9192	0,9639	0,9271	$r^2$	0,8545	0,4869	0,9063	0,8972
Oswin	$r^2$	0,8263	0,8043	0,8832	0,8000	$r^2$	0,6432	0,8546	0,7949	0,8164
Henderson	$r^2$	0,9101	0,8649	0,9397	0,8745	$r^2$	0,7404	0,8543	0,8530	0,8665
Iglesias-Chirife	$r^2$	-	-	-	-	$r^2$	-	-	-	-
Smith	$r^2$	0,9086	0,8712	0,9423	0,8735	$r^2$	0,7385	0,7884	0,8583	0,8691

Para os ensaios gravimétricos efetuados à temperatura de 4°C, os modelos aos quais os dados experimentais melhor se ajustaram, foram em primeiro lugar os de Peleg e GAB, que obtiveram bons resultados para todas as formulações de filmes nanocompósitos bem como para a amostra controle de TPS, apresentando  $r^2$  que variou de 90,63% (Figura 11 C) a 96,81% (Figura 12 A), vide Tabela 4.

GAB já era um modelo esperado que obtivesse sucesso em avaliar o comportamento de sorção da água nos filme, pois trata-se de um melhoramento de duas teorias já muito consagradas, que são a de Langmuir e BET. Todas as constantes da equação possuem significado físico, sendo K e  $C_G$  constantes de

adsorção que podem ser explicadas termodinamicamente (Park, et al. 2008) e consideram energias de interação não apenas na monocamada molecular, como também sítios moleculares intermediários até a superfície do sólido com o qual está interagindo (Andrade, Lemus e Pérez 2011). Além disso possui a constante  $X_m$ , que mede especificamente o teor de água da monocamada molecular, bem como os modelos anteriormente citados. Mesmo em função de serem princípios que explicam fenômenos interligados, apenas o modelo de GAB apresentou resultados satisfatórios em termos de  $r^2$ .

Já o modelo de Peleg é puramente empírico, que se adéqua tão bem ou por vezes até melhor que o modelo de GAB mesmo sendo descrito por quatro parâmetros que não envolvem considerações físicas ou acerca da monocamada molecular (Andrade, Lemus e Pérez 2011). A Figura 11 e a Figura 12 mostram as isotermas segundo os modelos matemáticos de GAB e Peleg (traço vermelho) superpostas aos dados experimentais (pontos azuis) para todas as amostras à 4°C.

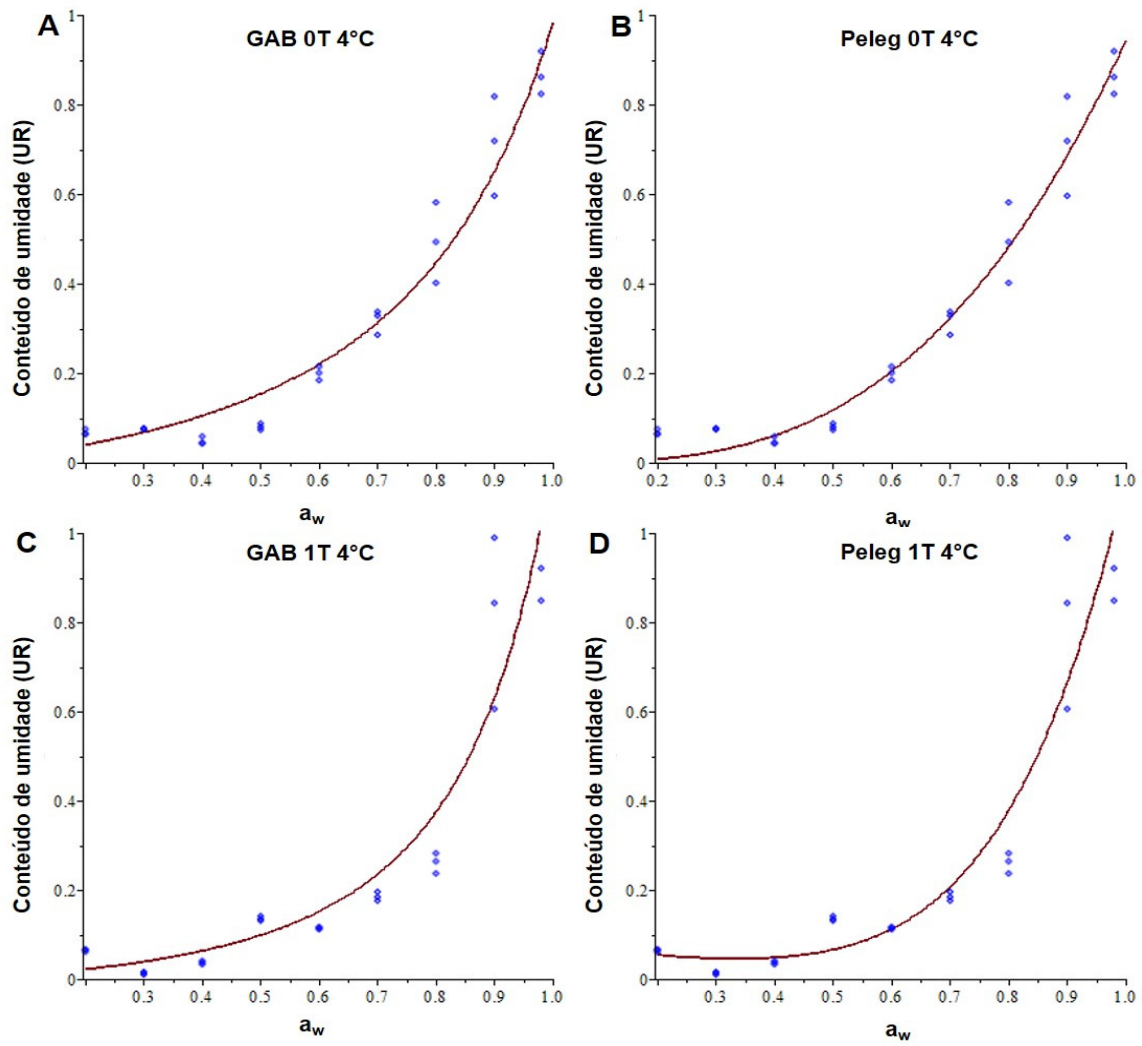


Figura 11. Isotermas de adsorção calculadas para a temperatura de 4 °C, para os modelos (traço vermelho) de GAB e Peleg frente aos dados experimentais (pontos azuis). A e B para os filmes de TPS controle (0% de talco), e C e D para os nanocompósitos de TPS com 1% de talco agregado.

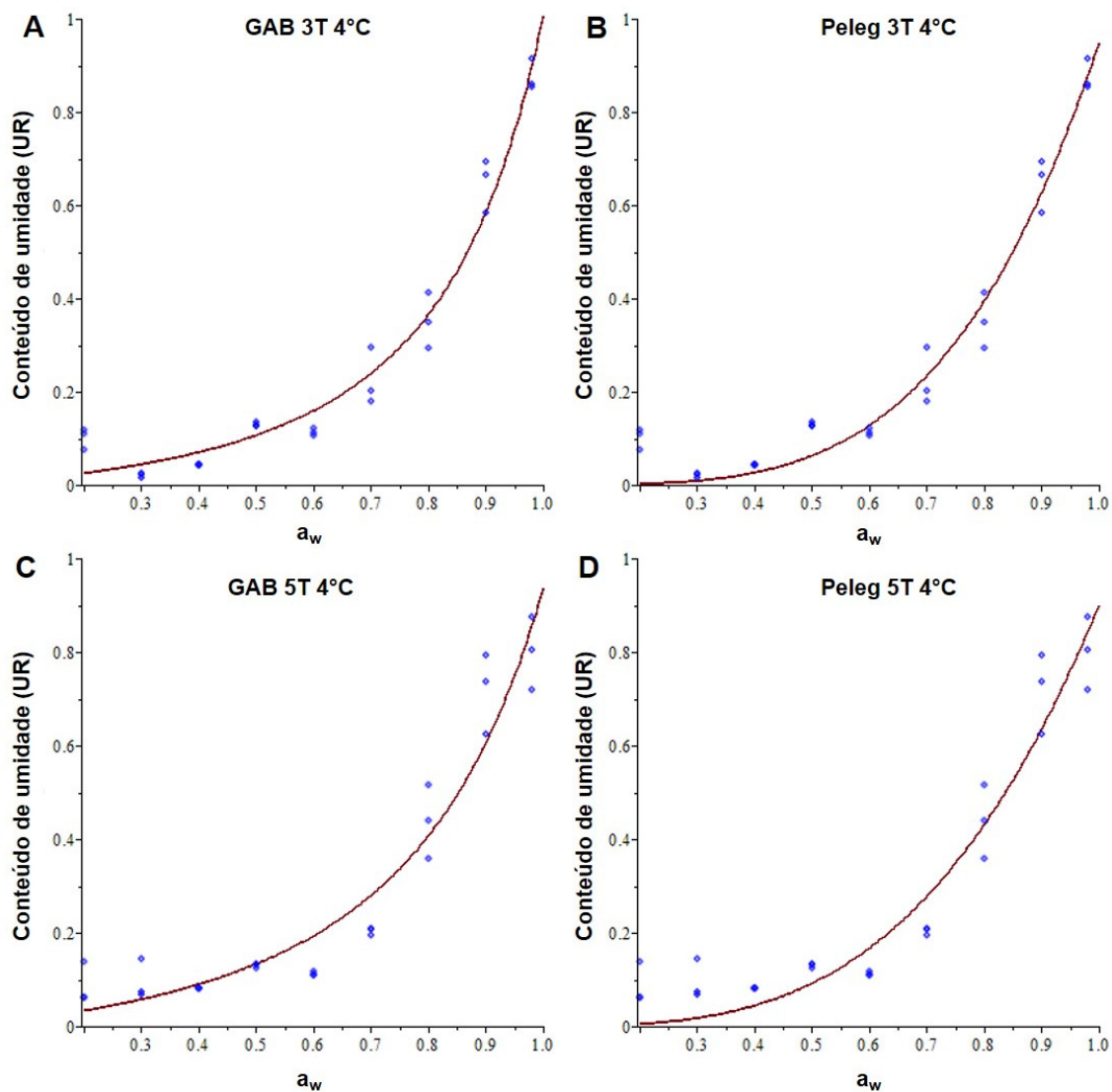


Figura 12. Isothermas de adsorção calculadas para a temperatura de 4°C, para os modelos (traço vermelho) de GAB e Peleg frente aos dados experimentais (pontos azuis). A e B para os nanocompósitos de TPS com 3% de talco, e C e D para os nanocompósitos de TPS com 5% de talco agregado.

Conforme ilustra a Figura 13, outros modelos matemáticos que também apresentaram bons resultados foram os de Henderson e Smith, porém estes foram capazes de ajustar os dados experimentais apenas para o filme de TPS controle, e para o nanocompósito com 3% de talco em sua composição. Enquanto o modelo de Henderson é puramente empírico e comumente utilizado, apesar das variações em relação aos valores de suas constantes normalmente encontrados para tipos diferentes de materiais avaliados (Andrade, Lemus e Pérez 2011), o modelo de Smith (que também é empírico) tem suas constantes relacionadas com o comportamento das ligações das moléculas de água

baseados na mesma teoria de Langmuir, em que a constante A se refere à fração de água fortemente ligada em sítios específicos numa primeira camada molecular, e a constante B seria relativa ao restante das moléculas de água, sujeitas à interação com as demais camadas antes de atingir a superfície externa (Andrade, Lemus e Pérez 2011). Estes dois últimos modelos, assim como os citados anteriormente podem ser utilizados em um intervalo amplo de  $a_w$  diferentemente de teorias como a de BET, que são bastante representativos em faixas de  $0,05 < a_w < 0,45$  (Andrade, Lemus e Pérez 2011).

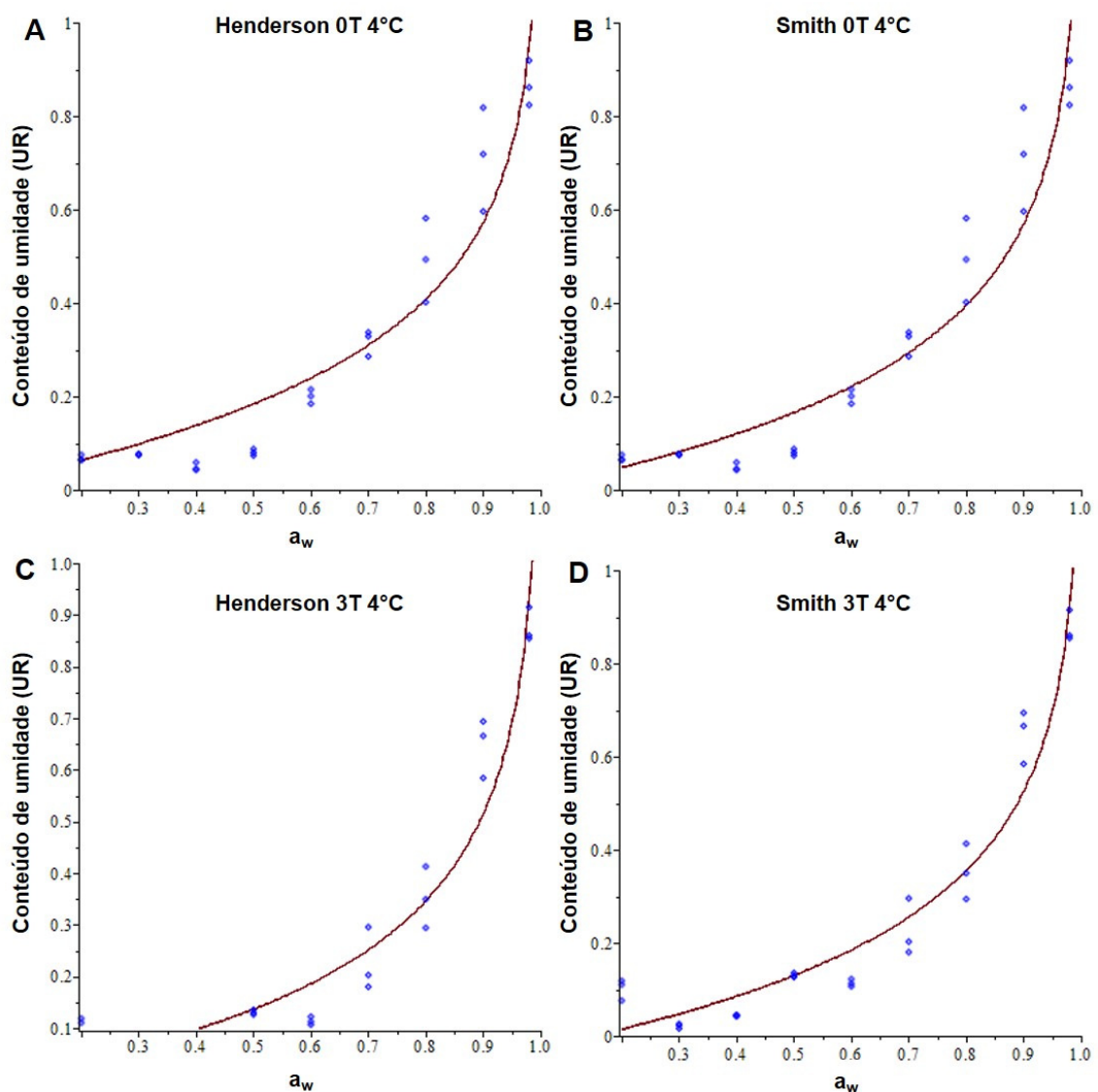


Figura 13. Isothermas de adsorção calculadas para a temperatura de 4°C, para os modelos (traço vermelho) de Henderson e Smith frente aos dados experimentais (pontos azuis). A e B para os filmes de TPS controle (0% de talco), e C e D para os nanocompósitos de TPS com 3% de talco agregado.

Para os ensaios gravimétricos efetuados à 60 °C, somente o modelo de Peleg apresentou  $r^2 > 90\%$  (90,63%), e unicamente para o filme nanocompósito de TPS com 3% de talco agregado. A isoterma de sorção para este caso é apresentada na Figura 14.

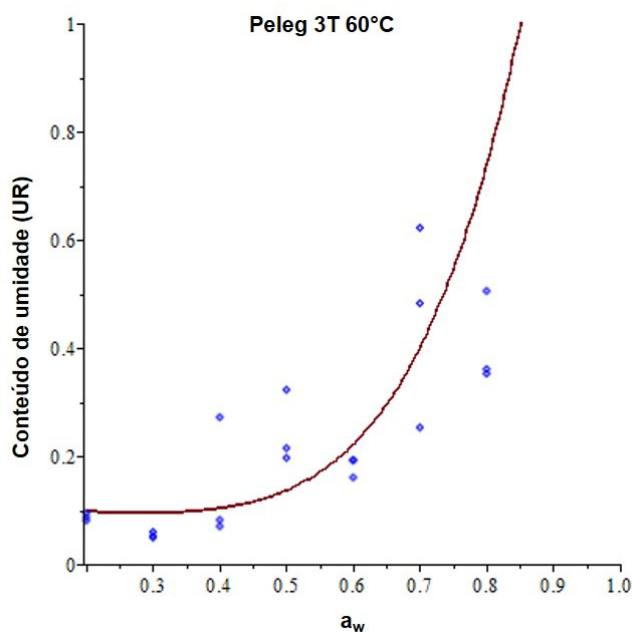


Figura 14. Isoterma de sorção calculada a partir do modelo de Peleg (traço vermelho) frente aos dados experimentais (pontos azuis) relativa ao filme com 3% de talco, para a temperatura de 60 °C.

Os demais modelos, apesar de apresentarem por vezes  $r^2$  muito próximos de 90%, foram considerados incapazes de descrever o comportamento de sorção de água pelo critério de aceitação. Uma série de fatores poderiam ser atribuídos a isso. Em relação ao procedimento de cálculo utilizado, Andrade et al. (2011) afirma que métodos não lineares por vezes podem não apresentar os melhores resultados possíveis em função de as soluções nem sempre convergirem para uma solução única. Além disso, Shuchmann et al. (1990) apud Seid & Hensel (2012) reportou que soluções únicas não são garantidas em sistemas de regressão não linear especialmente quando existem três ou mais parâmetros envolvidos na função do modelo, bem como o de GAB. Como solução o autor sugere variar o valor inicial dos parâmetros e testar diversos

limites de máximos e mínimos até que os resultados apresentem um conversão estável, frente a isso erros experimentais seriam críticos.

Outra possibilidade seria em relação à erros experimentais, já que trata-se de valores muito baixos de massa e é necessário o manuseio repetitivo das amostras, que, à temperatura de 60 °C apresentavam-se bastante flexíveis e suscetíveis a deterioração tal qual ilustra a Figura 15 abaixo.

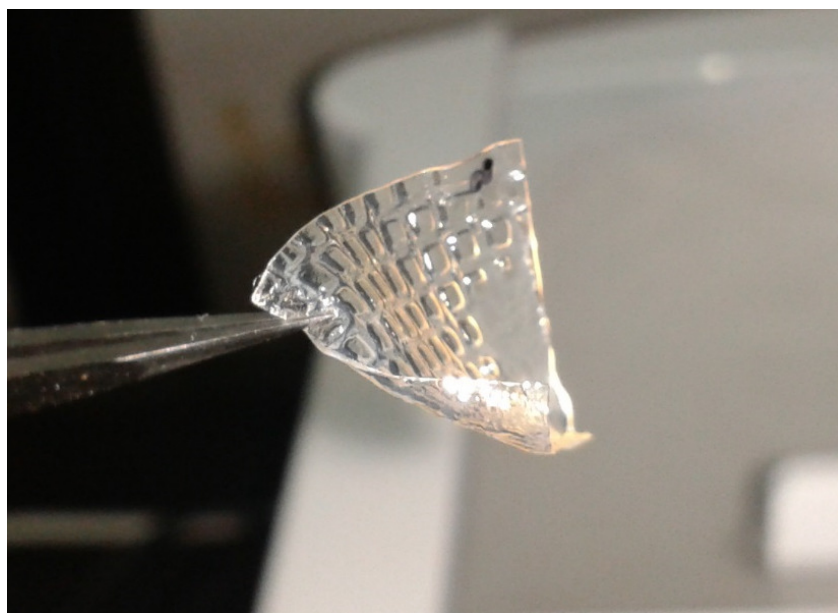


Figura 15. Amostra de filme a base de TPS controle durante o processo de pesagem para a execução da técnica gravimétrica de determinação de isotermas de sorção.

Ainda sob o aspecto operacional, há registro de autores, que ao realizarem o ensaio gravimétrico em temperaturas próximas à 60 °C, utilizaram uma solução de mL de tolueno (Seid e Hensel 2012) ou timol cristalino (Vecanto, et al. 2005) com o intuito de evitar atividades microbianas e fungicidas. Medida esta que não foi tomada no presente trabalho, em que justamente a essa faixa de temperatura os resultados não foram satisfatórios.

## **5.2 Cinética de sorção**

Com relação a cinética de sorção de água, e a influência que as nanopartículas de talco tiveram em relação a esta, pode-se afirmar que, como esperado amostras submetidas ao ensaio em ambientes com elevadas umidades relativas, mostraram um aumento proporcional ao aumento de peso



no decorrer do tempo de ensaio, tal qual é demonstrado pelas Figuras 16 e 17, evidenciando inclusive este efeito para os nanocompósitos com 5% em peso de talco na formulação.

Outro comportamento notável é de que enquanto nos ensaios à 4°C a absorção da água já se estabiliza, e a partir de 35 horas de ensaio, mesmo amostras expostas a 98% UR não ultrapassam 80% em peso de sua massa inicial, nos ensaios feitos à 60°C pode ser observado que até 70% UR os nanocompósitos mostram certa estabilidade quanto a absorção de água, não ultrapassando 30% em peso de sua massa inicial, porém este efeito de barreira parece inverter seu comportamento quando exposto a umidades relativas maiores que 80% UR, chegando a aumentar até 240% em peso em relação a sua massa inicial.

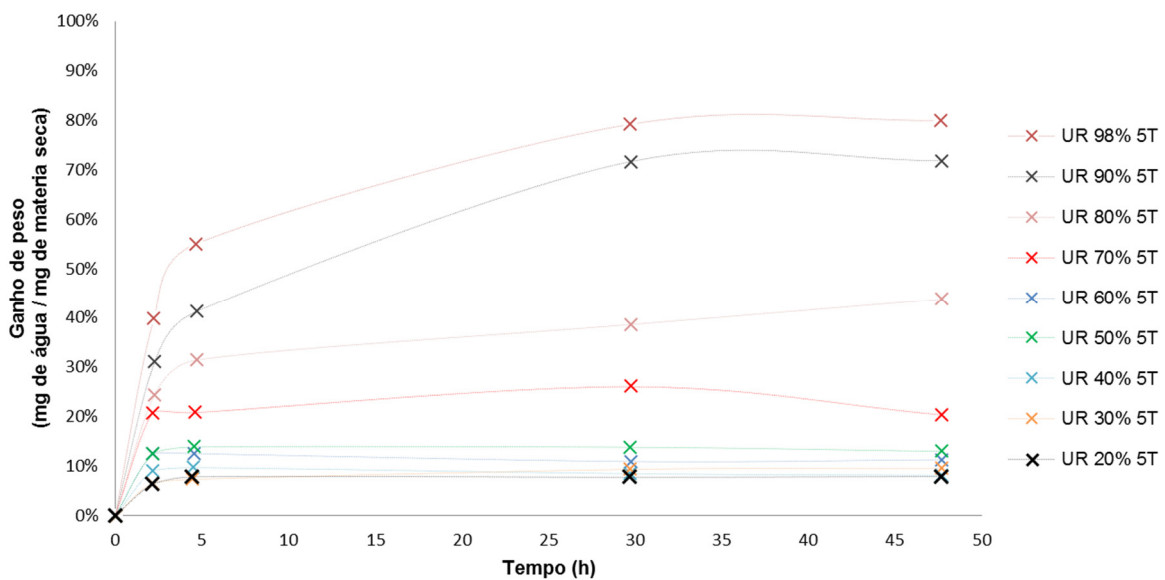


Figura 16 Cinética de sorção de água do nanocompósito de TPS com 5% p/p de talco na temperatura de 4°C.

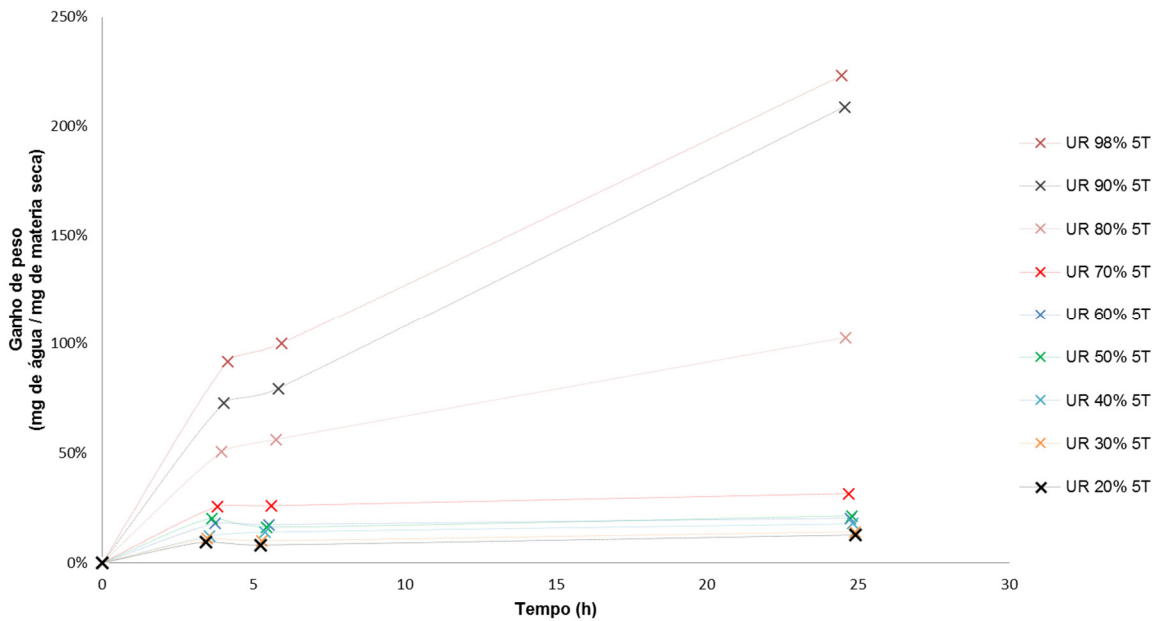


Figura 17 Cinética de sorção de água do nanocompósito de TPS com 5% p/p de talco na temperatura de 60°C.

### 5.3 Aspectos morfológicos e estruturais

#### 5.3.1 FTIR

Na Figura 18, o espectro do TPS mostra os grupos característicos do glicerol e do amido com as bandas 920, 985, 1026, 1074 e 1148 $\text{cm}^{-1}$  (C-O), 1648  $\text{cm}^{-1}$  (ligação da água), 2929  $\text{cm}^{-1}$  (C-H), 3385  $\text{cm}^{-1}$  (-OH) e 1457  $\text{cm}^{-1}$  (glicerol) (Zhang e Han 2006). Em relação ao talco, as bandas características foram detectadas em 3376  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Mg}_3\text{-OH}$ ), 1019  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si), 671  $\text{cm}^{-1}$  (-OH), 466  $\text{cm}^{-1}$  (Mg-O) e 426  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O), reportadas em Castillo et al. 2011.

Houveram mudanças muito pequenas no espectro do nanocompósito em relação ao do TPS, apresentando as bandas características do talco, porém em uma amplitude muito menor, provavelmente devido a baixa concentração de talco ou boa missibilidade com a matriz.

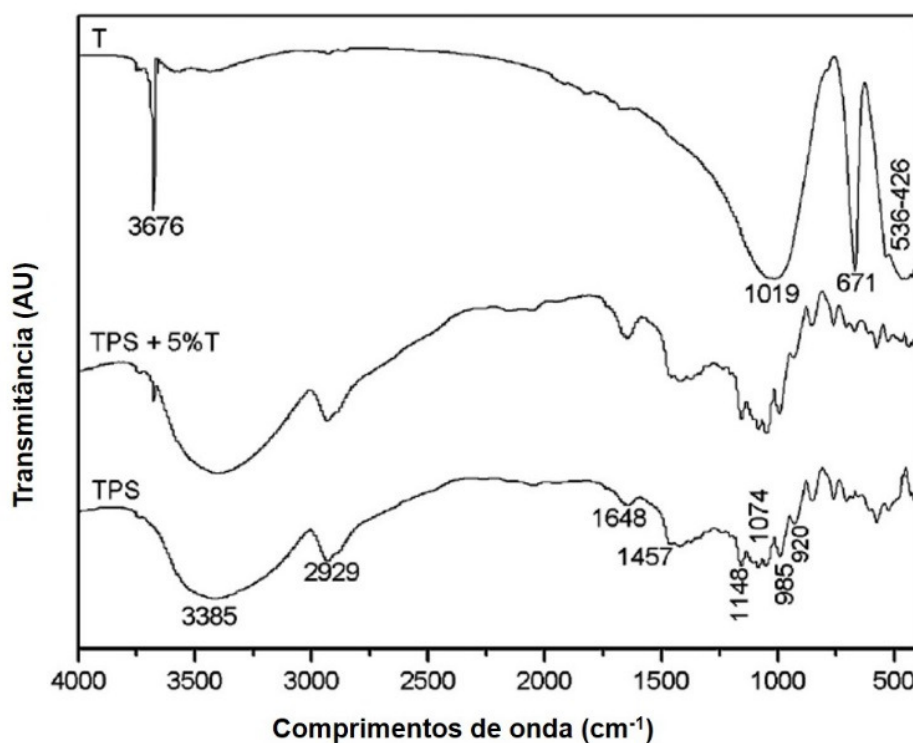


Figura 18. Espectro FTIR da amostra de talco (T) e dos filmes nanocompósitos com 0 e 5% p/p de carga, TPS e TPS +5%T respectivamente.

### 5.3.2 MEV

O MEV relativo ao TPS controle (Figura 19 A) mostra a eficiência da moldagem por compressão térmica em função da homogeneidade entre amido e plastificante, já que não existem grânulos de amido aparentes. Além disso todas as formulações apresentaram, macroscopicamente, superfícies regulares e transparentes, o que é de extrema importância se o produto final for alguma embalagem alimentícia por exemplo, em que é necessário manter o produto visível. As perdas de glicerol são consideradas irrelevantes visto que a temperatura de compressão térmica é menor do que o ponto de ebulição do mesmo (290 °C), isso também é observado pela ausência de bolhas das imagens obtidas

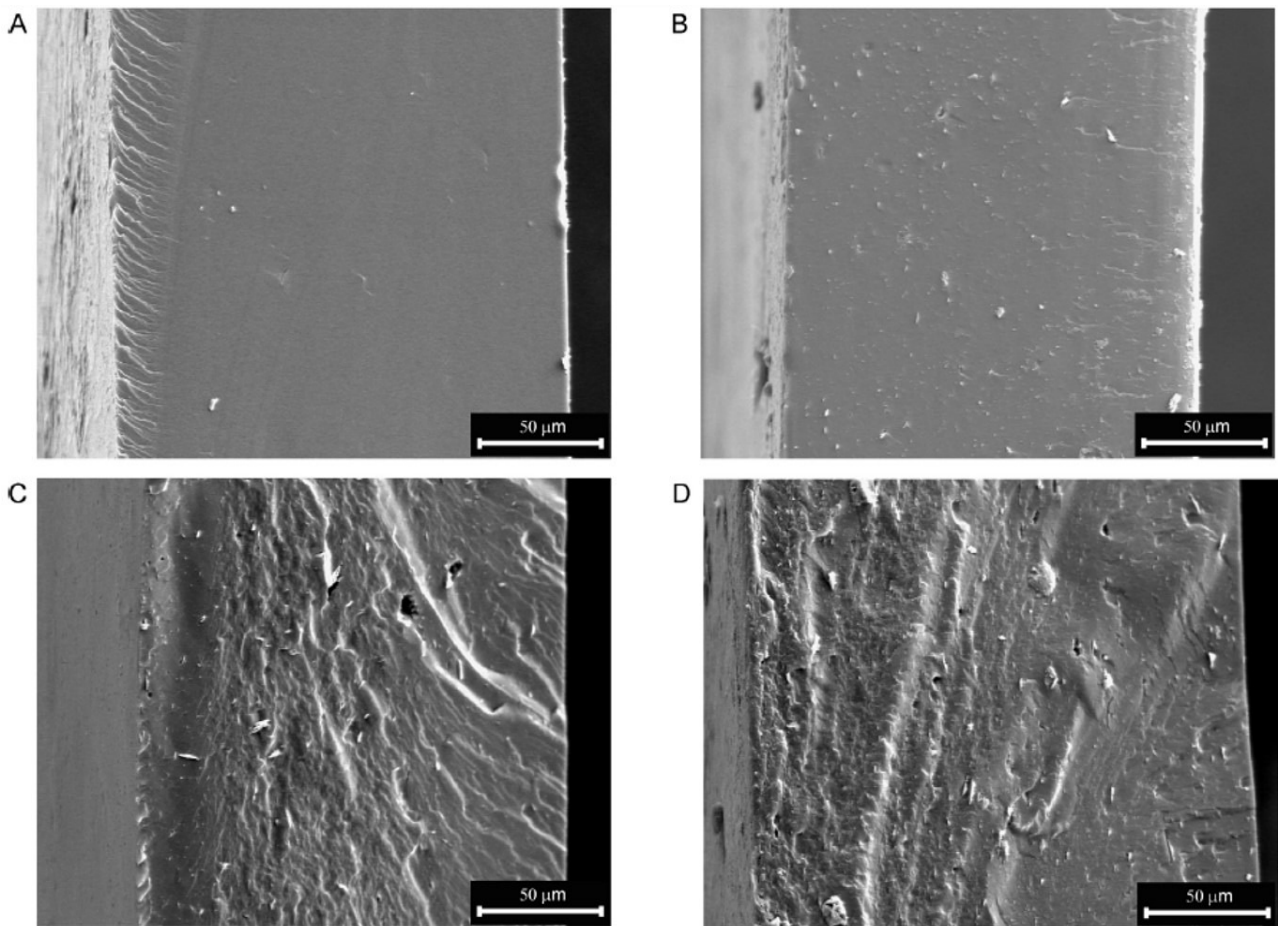


Figura 19. MEV (540x) das amostras de filmes de TPS com (A) 0, (B) 1, (C) 3 e (D) 5% p/p de nanopartículas de talco.

Apesar das superfícies menos lisas em virtude da adição de cargas, as amostras com as distintas quantidades de nanopartículas (Figura 19 B-D) não apresentaram agregados aparentes, evidenciando nessa escala de grandeza, boa dispersão entre matriz e carga. Melo, et al., (2011) afirmaram que apesar da superfície menos regular os filmes de amido e nano-talco formam uma matriz contínua. A orientação preferencial, apresentada para maiores quantidades de carga (Figura 19 C-D), pode ser atribuída a morfologia laminar do talco, o que levaria a este alinhamento durante a compressão térmica. Por outro lado não pode ser desconsiderado que a adição de carga modifica a superfície da criofratura devido a um aumento da fase rígida, proporcional ao aumento na quantidade de talco, e também por isso esses filmes apresentam maior irregularidade em suas superfícies.

### 5.3.3 EDS

A Figura 20 apresenta o EDS para a amostra controle de TPS, para o talco e para a amostra de TPS com 1% p/p de nanopartículas de talco.

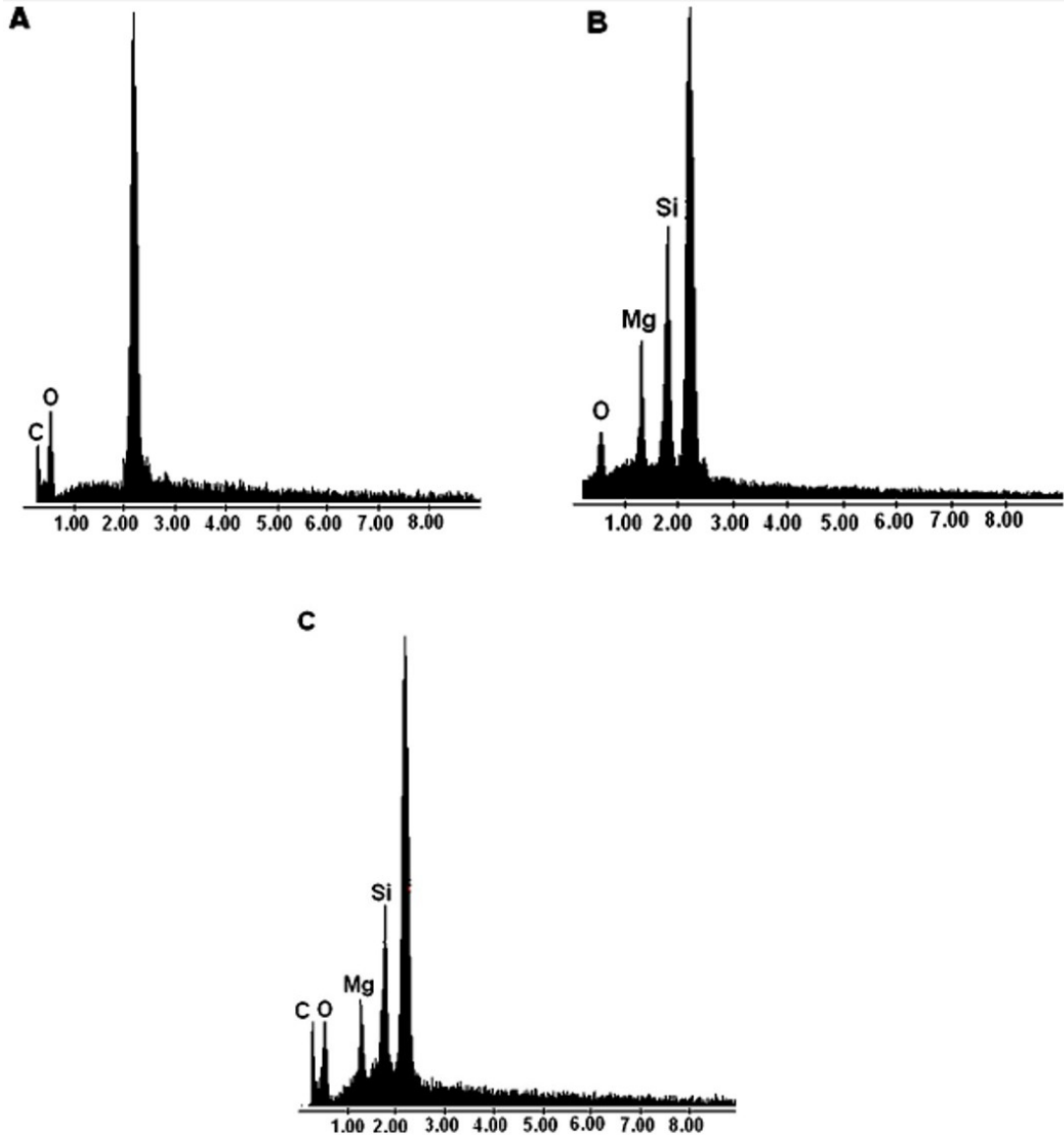


Figura 20. EDS e espectro em linha de (A) amostra controle de TPS; (B) talco e (C) TPS com 1% p/p de nanopartículas de talco.

Notou-se por meio de EDS (Figura 20) a presença dos elementos C e O para o TPS (Figura 20 A) assim como os picos correspondentes ao Si, Mg e O na amostra de talco (Figura 20 B). Para o nanocompósito Figura 20 C, a presença das partículas de talco foi evidente, a partir da presença destes picos sobrepostos ao escaneamento.

### 5.3.4 Difração de Raios X

Em relação ao difratograma de raios x (Figura 21), Ungar (2004) apud Castillo, et al. (2013) afirmam que o alargamento dos picos indica que a rede cristalina tornou-se imperfeita, e que este mesmo alargamento resulta em cristais menores ou ainda um grande número de defeitos na rede. Ainda em relação aos difratogramas apresentados na Figura 21, os picos estreitos de talco (\*) detectados evidenciam o alinhamento das nanopartículas na matriz devido ao processo de prensagem por compressão térmica.

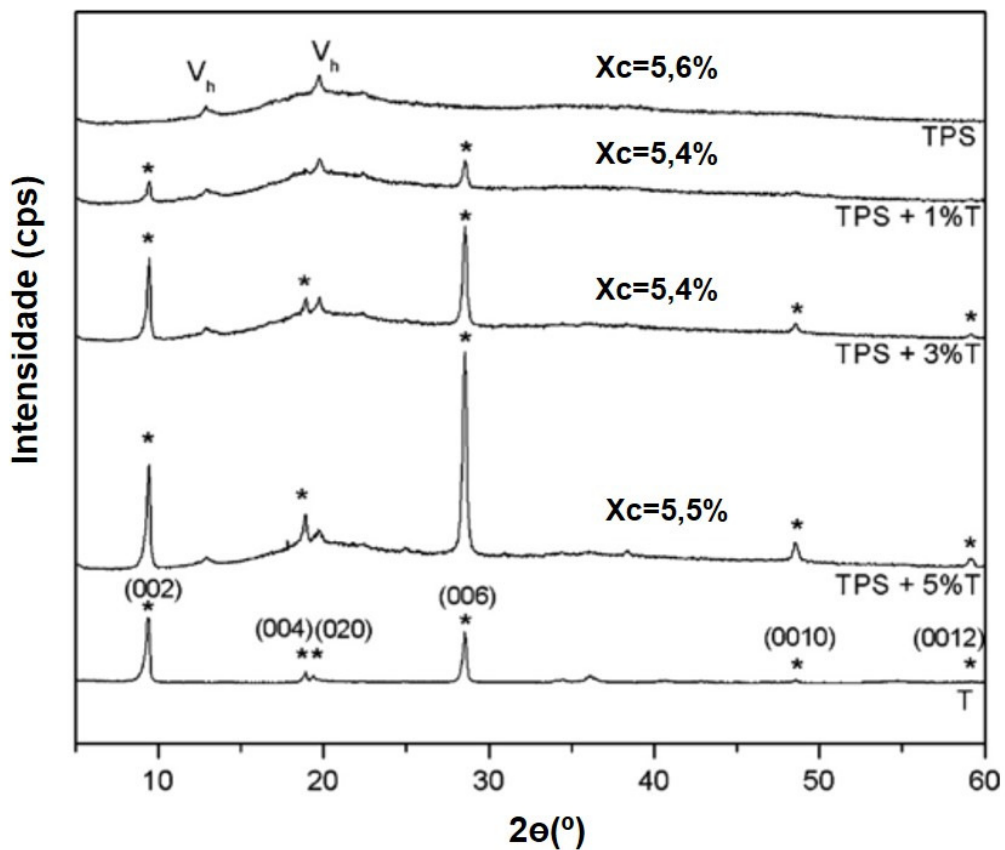


Figura 21. Difratograma de Raios x do talco (T), da amostra de TPS controle e dos nanocompósitos TPS com 1, 3, 5% em peso de talco (T). Os picos característicos da família de planos correspondente ao talco (\*), Grau de cristalinidade (Xc) e picos relativos a estrutura de cristalinização da amilose do tipo V hidratado (Vh) também são representados.

Este resultado está de acordo com as observações feitas acerca das imagens obtidas pelo MEV (Figura 19), e isto leva a formação de uma estrutura de talco mais ordenada dentro da matriz de TPS. Todavia McGlashan and Halley

(2003) apud Castillo, et al. (2013) relata que trabalhando com biocompósitos a base de amido de milho, constatou que o aumento da fração de glicerol na mistura também faz com que os picos (0 0 1) fiquem mais estreitos. O que significa que a intercalação é limitada, e um possível motivo para isso é o de que altas concentrações de glicerol acarretam em ligações mais fortes entre glicerol-amido, tornando conseqüentemente mais difícil a interação glicerol-argila.

A Tabela 5 mostra que para os nanocompósitos produzidos a posição  $2\theta$  dos picos referentes a família de planos (0 0 1) é muito próxima ao que vemos no difratograma da Figura 21. Em função disso os resultados indicam que a esfoliação do talco na matriz de TPS não ocorreu satisfatoriamente. Entretanto é sabido que a argila tem grande capacidade de troca catiônica, possibilitando a esfoliação das moléculas do glicerol nos espaços intersticiais desta. Tendo em vista que as nanopartículas de talco utilizadas neste trabalho não eram tratadas, a modificação dessas cargas poderia ser uma solução para este problema. Além disso, talvez um método de processamento que envolvesse maior energia ao sistema, poderia promover uma esfoliação mais eficiente.

Tabela 5. Espaçamento interplanar do talco, para as diferentes formulações (1,3 e 5%) dos filmes nanocompósitos.

Formulação do filme	$2\theta$ (°)	d (Å)
TPS + 1%T	9,49	9,32
	18,86	4,68
	19,73	4,50
	28,70	3,12
	48,60	1,87
TPS + 3%T	9,48	9,33
	18,97	4,68
	19,87	4,49
	28,58	3,12
	48,58	1,87
TPS + 5%T	9,47	9,34
	18,94	4,69
	19,77	4,49
	28,57	3,12
	48,56	1,87

Os principais picos que contribuem na cristalinidade do TPS foram detectados em  $\theta=12,8^\circ$  e  $19,6^\circ$  (Figura 21). Shi, et al. (2006) já havia reportado a presença de dois picos estreitos a  $13,5^\circ$  e  $20,9^\circ$  atribuindo-os à uma estrutura do tipo V. Esta estrutura cristalina (tipo V) é formada pela cristalização da amilose em hélices simples, envolvendo o glicerol ou lipídios, e ainda pode ser subdividida em duas: o tipo Va (anidro), com os picos em  $13,2^\circ$  e  $20,6^\circ$ , e Vh (hidratado), com picos característicos em  $12,6^\circ$  e  $19,4^\circ$  (Corradini, et al. 2007). Segundo Yang, Yu, & Ma (2006) essa estrutura do tipo Vh, é induzida pela ação da temperatura no processamento, onde as interações entre os grupos hidroxila das moléculas de amido são substituídas por ligações de hidrogênio formadas entre ele e o plastificante (glicerol).

## **5.4 Aspectos térmicos**

### **5.4.1 DSC**

Em se tratando dos resultados obtidos no DSC (valores experimentais encontrados na Tabela 6), a amostra de TPS controle (0% em peso de talco) bem como todos os compósitos com diferentes frações de talco exibiram uma única transição endotérmica, correspondente a fusão da fase cristalina da matriz de TPS. Tanto a temperatura inicial ( $T_0$ ) como a temperatura de fusão ( $T_F$ ) obtidas para os nanocompósitos foram menores do que para o filme de TPS controle. Isso pode ser atribuído a um possível efeito nucleante do talco, induzindo a formação de fases cristalinas menores e mais irregulares. Como consequência disso, é possível concluir que o talco agiria sim como agente nucleante no TPS. Este comportamento foi mais significativo para teores de talco mais elevados, e também vai de acordo com os resultados obtidos nos difratogramas de raios-x que de que poderiam existir cristais menores e mais irregulares na matriz de TPS. Não foram observadas diferenças muito significativas em relação a entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) (Tabela 6) o que faz sentido quando comparamos a baixa variação do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) mostradas na Figura 21.



Tabela 6. Propriedades térmicas dos filmes de TPS controle e com a adição das nanopartículas de talco (T). Os valores correspondem à média  $\pm$  o desvio padrão.

<b>Formulação do filme</b>	<b>T<sub>0</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>F</sub> (°C)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/g TPS)</b>
TPS Controle	133,1 $\pm$ 1,3	156,4 $\pm$ 2,1	140,7 $\pm$ 32,2
TPS + 1%T	129,3 $\pm$ 3,6	148,2 $\pm$ 3,2	138,0 $\pm$ 20,2
TPS + 3%T	128,7 $\pm$ 2,6	146,0 $\pm$ 2,9	131,2 $\pm$ 9,2
TPS + 5%T	127,8 $\pm$ 3,1	144,3 $\pm$ 0,8	115,8 $\pm$ 17,3

## 6.CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos foi possível estudar o efeito da incorporação de nanopartículas de talco em filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico e avaliar o mecanismo e cinética de sorção d'água em ambientes com diferentes teores de umidade relativa a partir de ensaios gravimétricos estáticos, o que evidenciou o comportamento de barreira em relação ao ganho do conteúdo de umidade dos filmes, quando expostos umidades relativas de até 70%. Sendo que passando deste ponto limite, o ganho de massa de água em relação ao peso inicial das amostras não passa de 80% para a temperatura de ensaio de 4°C, enquanto para os ensaios à 60°C esse valor supera 240% o peso inicial, mostrando o fortíssimo reflexo da temperatura das condições de serviço a que o filme poderia ser exposto.

Os modelos matemáticos de Peleg e GAB foram os que melhor descreveram o comportamento de sorção de água para os ensaios feitos a temperatura de 4°C, sendo que o modelo empírico de Peleg apresentou maiores valores de  $r^2$ .

As isotermas de sorção modeladas a partir das equações teóricas e empíricas não apresentaram um critério de aceitabilidade suficientemente altos para descrever o comportamento das amostras ensaiadas a temperatura de 60°C. Possíveis fontes de erro para esses resultados também podem estar vinculadas tanto ao procedimento experimental, em função do manuseio das amostras para pesagem, e no método numérico de ajuste dos modelos aos dados experimentais obtidos.

Considerando o comportamento percebido nas curvas de cinética, a orientação preferencial das irregularidades na matriz para compósitos com maior teor de carga detectada pelo MEV, pode realmente estar atuando como barreira até certo ponto. Acima dessa possível barreira limite de exposição em alta umidade relativa, a instabilidade das ligações entre a água e a monocamada molecular do filme poderia ser maior e a partir daí o talco agiria de acordo com o comportamento hidrofílico que teoricamente já possui.

A estrutura Vh, encontrada nos resultados das análises de raios x, implica a substituição dos grupos OH por ligações de hidrogênio entre o amido e o glicerol em altas temperaturas, isso, por gerar uma esfoliação pobre, faz com que as nanopartículas de talco tenham menor miscibilidade na matriz, e isso talvez contribua também com esse efeito.

Além disso a simples morfologia irregular nesses casos já implica uma maior superfície de contato, e portanto mais suscetível a interagir com a água.

Isso poderia estar vinculado também à dificuldade de se determinar o conteúdo de umidade em relação à atividade aquosa para as isotermas à 60°C.

## REFERÊNCIAS

- Andrade, P.R.D, R.M Lemus, e C.C.E Pérez. "Models of sorption isotherms for food: Uses and limitations." *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 2011: 325-334.
- Bordes, P, E Pollet, e A Luc. "Nano-biocomposite: Biodegradable polyester/nanoclay systems." *Progress in Polymer Science*, 2008: 125-155.
- Castillo, L, et al. "Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles." *Carbohydrate Polymers*, 2013: 257-265.
- Castillo, L., S Barbosa, P Maiza, e N Capiati. "Surface modifications of talcs. Effects of inorganic and organic acid treatments." *Journal of Materials Science*, 2011: 2578-2586.
- CEMPRE. *CEMPRE Compromisso Empresarial Para Reciclagem*. 13 de Junho de 2014. [http://www.cempre.org.br/ft\\_plastico.php](http://www.cempre.org.br/ft_plastico.php).
- Corradini, E., L. de Moraes, N. Demarquette, J. Agnelli, e L. Mattoso. "Study of process parameters for starch, gluten, and glycerol mixtures." *Advanced Polymer Technology*, 2007: 861–867.
- de Melo, C, G.P Salomao, G.M Eiras, F Yamashita, L Dall'Antonia, e S Mali. "Properties of extruded xanthan-starch-claynanocomposites films." *Brazilian archgives of Biology and Technology*, 2011: 1223-1333.
- Elsevier B.V. "Costs and benefits of packaging waste recycling systems." *Resources, Conservation and Recycling*, 2014: 1-4.
- Ferrão, P, et al. "Enviromental, economic and social custos and benefits of a packaging waste management system: A Portuguese casa study." *Resources, Conservation and Recycling*, 2014: 67-78.
- López, O, M Garcia, e N Zaritzky. "Film forming capacity of chemichally modified corn starches." *Carbohydrate Polymers*, 2008: 573-581.
- López, O.V. "Desarrollo, caracterización y aplicación de envases biodegradables a partir de almidón." Universidad Nacional de La Plata, Facultad de

- Ciencias Exactas. *Tesis Doctor en Ciencias Exactas, Área Química*. La Plata (Argentina), 2011.
- Luijsterburg, B, e H Goossens. "Assessment of plastic packaging waste: material origin, methods, properties." *Resources, Conservation Recycling*, 2014: 88-97.
- Mbey, J., S. Hoppe, e F. & Thomas. "Cassava starch–kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties." *Carbohydrate Polymers*, 2012: 213–222.
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *www.agricultura.gov.br*. 15 de Junho de 2014. <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>.
- Müller, C.M, J.B Laurindo, e F Yamashita. "Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and watervapor barrier of starch-based films." *Food Hydrocolloids*, 2009: 1328-1333.
- Navia, D.P, A.A Ayala, e H,S Villada. "Isotermas de adsorción de bioplásticos de harina de yuca moldeados por compresión ." *Bioteconologi enel Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 2011: 77-87.
- Park, K.J.B, K.J Park, F.E.P Cornejo, e I.M.D Fabbro. "Considerações termodinâmicas das isotermas." *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 2008: 83-94.
- Pinnavaia, T.J, e G.W Beall. *Polymer-Clay Nanocomposites*. Londres: John Wiley & Sons, 2000.
- Pinto, C, G Carbajal, A Wypych, Ramos, e K Satyanarayana. "Studies of the effect of molding pressure and incorporation of sugarcane bagasse fibers on the structure and properties of polyhydroxybutyrate." *Composites Part A. Applied Science and Manufacturing*, 2009: 573-582.
- ProduccionMundialMaiz.com. *ProduccionMundialMaiz.com* . 15 de Junho de 2014. <http://www.produccionmundialmaiz.com/?Referer=AgroPanorama.com>.
- Seid, R. M., e O Hensel. "Experimental evaluation of sorption isotherms of chili pepper : an Ethiopian variety Mareko Fana ( *Capsicum annum* L .)." *CIGR Journal*, 12 de 2012: 163–172.

- Shi, R., et al. "Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content." *Journal of Applied Polymer Science*, 2006: 574–586.
- Singh, J, L Kaur, e O.J McCarthy. "Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review." *Food Hydrocolloids*, 2007: 1-22.
- Sothornvit, R, e J Krochta. *Plasticizers in edible films and coatings. En: Innovations in food packagings*. Amsterdam, The Netherlands, Elsevier: Han, J.H, 2005.
- Spiess, W, e W Wolf. *The results of the COST 90 project on water activity. En: Physical Properties of Foods*. London: Jowitt, R. Applied Science Publisher, 1983.
- Thunwall, M, A Boldzar, e M Rigdahl. "Compression molding and tensile properties of thermoplastic potato starch materials." *Biomacromolecules*, 2006: 981-986.
- Vecanto, C.E, L. F. D Marczak, C. P Z Noreña, e S Kitasawa. "Moisture sorption isotherms of organic soy protein (NGMO)." *Mercosur Congress on Process Systems Engineering 4ª Edição*. Costa Verde, Rio de Janeiro: Proceedings Rio de Janeiro: AEBC, 2005.
- Whistler, R.L, J.N BeMiller, e E.F Paschall. *Starch: chemistry and technology*. Academic Press, Inc., 1984.
- Yang, J., J. Yu, e X. Ma. "Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS). ." *Carbohydrate Polymers*, 2006: 110–116.
- Zhang, Y, e J Han. "Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols." *Journal of Food Science*, 2006: 109-118.